

LAPPEENRANNAN TEKNILLINEN YLIOPISTO

School of Engineering Science

Kemiantekniikan koulutusohjelma

*Henrik Härkönen*

**KEITTOLIPEÄN SULFIDITEETINHALLINNAN PARANTAMINEN**

Tarkastajat: Professori, TkT Tuomas Koironen

Atso Laakso

Ohjaajat: Professori, TkT Eeva Jernström

Atso Laakso

## TIIVISTELMÄ

Lappeenrannan teknillinen yliopisto  
School of Engineering Science  
Kemiantekniikan koulutusohjelma

Henrik Härkönen

### **Keittolipeän sulfiditeetinhallinnan parantaminen**

Diplomityö

2019

89 sivua, 45 kuvaa, 12 taulukkoa, 2 liitettä

Työn tarkastajat: Professori, TkT Tuomas Koiranen, Atso Laakso

Hakusanat: Sulfiditeetti, sellutehdas, kemikaalikierto, lipeätase

Diplomityö tehtiin Stora Enson Varkauden tehtaalle ja työssä tutkittiin keinoja keittolipeän sulfiditeetinhallinnan parantamiselle, koska aiemmin sulfiditeetin hajonta oli suurta ja aiheutti ongelmia sellutehtaan eri linjoille. Työn tavoitteena oli tutkia sulfiditeettiin vaikuttavia tekijöitä ja löytää ajomalli sulfiditeetin hajonnan pienentämiseksi.

Sulfiditeetin kasvaminen aiheutuu mäntyöljyn valmistukseen tarvittavan rikkihapon takia. Sulfiditeetin kasvua voidaan hallita sekä make-up natriumhydroksidin ja soodakattilan suolapellin avulla. Suuret vaihtelut sulfiditeetissa aiheutuivat siitä, että suolapellin hallinta oli epätasaista. Työssä tutkittiin kokeiden avulla, kuinka paljon muuttujat vaikuttavat sulfiditeettiin.

Kokeiden perusteella löydettiin ajomalli, jolla sulfiditeetin hajonta on vähäistä, mutta lipeätase kasvaa. Ajomallissa mäntyöljylaitokseen syötetään 1,2 kg/s suopaa samalla kun make-up natriumhydroksidi on 0,5 l/s ja suolapelti pidetään kiinni. Ajomalli, jolla myös lipeätase saadaan pidettyä hallinnassa, vaatii jatkotutkimuksia, jotta löydetään oikeat parametrit kaikille muuttujille.

**ABSTRACT**

Lappeenranta University of Technology  
School of Engineering Science  
Degree Program of Chemical Engineering

Henrik Härkönen

**Improving management of sulfidity of cooking liquor**

Master's thesis

2019

89 pages, 45 figures, 12 tables, 2 appendices

Supervisors: Professor, D.sc. Tuomas Koiranen, Atso Laakso

Keywords: Sulfidity, pulp mill, chemical cycle, liquor balance

This master's thesis was made to Stora Enso Varkaus mill and ways of improving the sulfidity management of the cooking liquor were studied, because previously the dispersion of sulfidity was high and caused problems for the different lines of the pulp mill. The aim of the work was to investigate the factors affecting sulfidity and to find a model for reducing the dispersion of sulfidity.

The increase in sulfidity is due to the sulfuric acid required for the production of tall oil. The increase of sulfidity can be controlled with make-up sodium hydroxide and closing trap of the recovery boiler. High fluctuations in sulfidity were due to the uneven control of the closing trap. In thesis, experiments were used to examine how much different variables effects on sulfidity.

Based on the experiments, a model with low degree of sulfidity dispersion was found, but then the liquor balance increases. In the model, 1.2 kg/s of soap is fed into the tall oil plant when the make-up sodium hydroxide is 0.5 l/s and closing trap is closed. The model, which also keeps the liquor balance under control, requires further research to find out the right parameters for all variables.

## **ALKUSANAT**

Tämä diplomityö on tehty Stora Enso Varkauden tehtailla 2.1.2019 – 17.5.2019. Haluan kiittää työni ohjaajina sekä tarkastajina toimineita Atso Laaksoa ja Tuomas Koirasta asiantuntevasta ohjauksesta.

Erityisesti haluan kiittää Antti Aartolahtea päivittäisestä tuesta ja asioiden selventämisestä. Haluan kiittää myös työni taustalla tukea antanutta Joni Lapattoa PCC:ltä ja kokesellutehtaan porukkaa työn puskemisessa maaliin asti.

Ja ennen kaikkea kiitokset kotijoukoille ja kavereille, kun jaksoitte kannustaa ja tukea minua koko opiskelujeni ajan.

Varkaudessa 21.5.2019

*Henrik Härkönen*

## SISÄLLYSLUETTELO

|       |   |    |
|-------|---|----|
| 1     | JOHDANTO.....                               | 8  |
| 2     | SELLUTEHDAS.....                            | 9  |
| 2.1   | Kuitulinja.....                             | 11 |
| 2.1.1 | Puunkäsittely.....                          | 12 |
| 2.1.2 | Keittäjä.....                               | 14 |
| 2.1.3 | Kuivauskone.....                            | 19 |
| 2.2   | Talteenottolinja.....                       | 20 |
| 2.2.1 | Haihduuttamo.....                           | 21 |
| 2.2.2 | Soodakattila.....                           | 23 |
| 2.2.3 | Kaustisointi.....                           | 28 |
| 2.2.4 | Meesauuni.....                              | 29 |
| 2.3   | Jätevesien käsittely.....                   | 32 |
| 2.4   | Sellutehtaan rinnakkaistuotteet.....        | 34 |
| 2.4.1 | Ligniini.....                               | 34 |
| 2.4.2 | Mäntyöljy.....                              | 36 |
| 2.4.3 | Tärpätti.....                               | 38 |
| 3     | SULFIDITEETTI.....                          | 40 |
| 3.1   | Vaikutukset sellutehtaalla.....             | 40 |
| 3.2   | Rikki- ja natriumtase.....                  | 41 |
| 3.2.1 | Rikin ja natriumin lähteet.....             | 43 |
| 3.2.2 | Rikin ja natriumin häviöt.....              | 44 |
| 3.3   | Sulfiditeetin hallinta.....                 | 47 |
| 3.3.1 | Soodakattilan tuhkan käsittely.....         | 49 |
| 3.3.2 | Rikkihapon valmistus hajukaasuista.....     | 51 |
| 3.3.3 | Mäntyöljyn palstoitus hiilidioksidilla..... | 52 |
| 3.3.4 | Mustalipeän käsittely.....                  | 53 |
| 4     | SULFIDITEETIN SÄÄTÖJÄRJESTELMÄT.....        | 55 |
| 5     | SOVELTAVA OSA.....                          | 59 |
| 5.1   | Tavoitteet.....                             | 59 |
| 5.2   | Koejärjestelyt.....                         | 60 |
| 5.3   | Kokeiden suoritus.....                      | 63 |
| 5.4   | Koetulokset.....                            | 65 |

|       |                                 |    |
|-------|---------------------------------|----|
| 5.4.1 | Make-up NaOH koeajot.....       | 65 |
| 5.4.2 | Suolapelti koeajot .....        | 69 |
| 5.4.3 | Mäntyöljylaitoksen koeajot..... | 74 |
| 5.4.4 | Koeajo ilman muuttujia .....    | 78 |
| 5.5   | Tulosten tarkastelu .....       | 80 |
| 6     | JOHTOPÄÄTÖKSET .....            | 82 |
|       | LÄHDELUETTELO .....             | 84 |
|       | LIITTEET .....                  | 89 |

**SYMBOLI- JA LYHENNELUETTELO**

## Symbolit

|            |  |
|------------|--|
| $\Delta H$ | Entalpian muutos, (kJ/mol)                   |
| $Na_2CO_3$ | Natriumkarbonaatti, (g/L)                    |
| $Na_2S$    | Natriumsulfidi, (g/L)                        |
| $NaOH$     | Natriumhydroksidi, (g/L)                     |
| $t$        | Viiveaika, (h)                               |
| $V$        | Säiliön/laitteen tilavuus, (m <sup>3</sup> ) |
| $\dot{V}$  | Virtausnopeus, (m <sup>3</sup> /h)           |
| $x$        | Säiliön pinta, (%)                           |

## Lyhenteet

|      |   |
|------|---|
| AA   | Vaikuttava alkali (engl. active alkali), (g/l)                |
| ADt  | Ilmakuivattu sellutonni (engl. air dry ton)                   |
| BPN  | Keinotekoinen verkko (engl. back-propagation network)         |
| CE   | Kaustisointiaste (engl. causticizing efficiency), (%)         |
| CNCG | Väkevät hajukaasut (engl. concentrated non-condensable gases) |
| DMDS | Dimetyylidisulfidi  |
| DMS  | Dimetyylisulfidi  |
| DNCG | Laimeat hajukaasut (engl. dilute non-condensable gases)       |
| EA   | Tehollinen alkali (engl. effective alkali), (g/L)             |
| HDS  | Hydrodynaaminen erotin (engl. hydrodynamic separator)         |
| MM   | Metyylimerkaptaani  |
| NCG  | Lauhtumattomat kaasut (engl. non-condensable gases)           |
| S    | Sulfiditeetti, (%)  |
| TRS  | Pelkistyneet rikkiyhdisteet (engl. total reduced sulfur)      |
| TTA  | Kokonaisalkali (engl. total titratable alkali), (g/L)         |

## 1 JOHDANTO

Sellutehtaiden tuottavuuden maksimointia on nykypäivänä tehostettu, koska uusia isoja sellutehtaita rakennettaessa pienet sellutehtaat tahtovat jäädä isojen varjoon. Tällöin pienten sellutehtaiden tulee olla mahdollisimman tuottavia, jotta niiden ylläpitäminen on kannattavaa. Pienten tehtaiden yhteydessä tuottavuus ja laatu kulkevat yhdessä, koska suuri kapasiteetin nostaminen ei usein ole mahdollista vanhalle ja pienelle tehtaalle. Näin ollen hyvälaatuisen tuotteen avulla pienemmät sellutehtaat pystyvät olemaan mukana kilpailussa isojen tehtaiden kanssa.

Hyvälaatuisen sellun valmistus edellyttää toimivan ja vakaan prosessin. Suuret vaihtelut esimerkiksi sulfiditeetissa vaikuttavat sellun saantoon ja kuitupitoisuuteen. Korkea sulfiditeetti parantaa sellun saantoa ja kuitupitoisuutta, mutta tällöin ongelmat siirtyvät soodakattilalle, jossa alkaa esiintymään tukkeutumia. Stora Enso Varkauden tehtaalla on käytössä korkeasaantoinen sulfaattiselluprosessi, jossa sulfiditeetti pyrkii nousemaan. Sulfiditeettiin voidaan vaikuttaa käyttämällä make-up kemikaalina natriumhydroksidia sekä säätämällä soodakattilalta talteenotettavien suolojen määrää. Suuret sulfiditeetin vaihtelut ovat johtuneet isoista reagoineista etenkin suolojen talteenoton kanssa. Tämän diplomityön tarkoituksena on parantaa keittolipeän sulfiditeetin hallintaa Stora Enso Varkauden tehtaalla, jolloin myös valmistusprosessi pysyy vakaampana ja laadukkaampana.

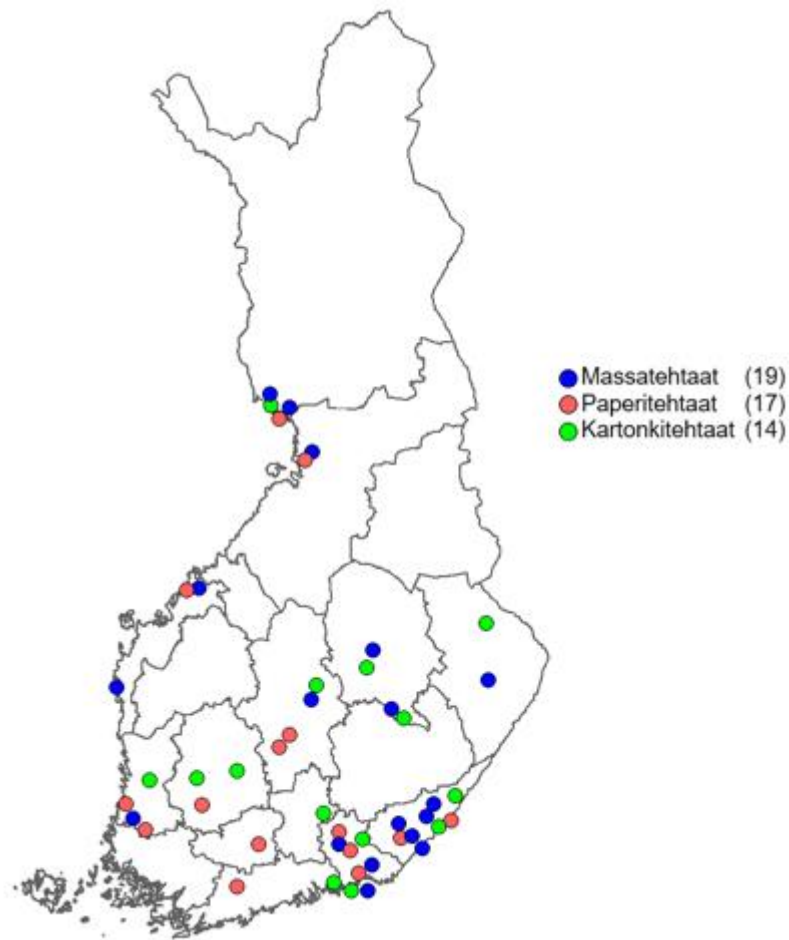
Työn ensimmäisessä osassa käydään yleisesti sellutehtaan eri osastoja läpi kirjallisuuden avulla ja selvitetään mitkä asiat vaikuttavat keittolipeän sulfiditeettiin. Lisäksi tutustutaan säätöjärjestelmiin, joilla sulfiditeetti voidaan pitää oikealla tasolla, kun tiedetään prosessin käyttäytyminen eri tilanteissa.

Työn toisessa osassa selvitetään kokeiden avulla kuinka paljon eri muuttujat vaikuttavat sulfiditeettiin. Kokeissa muuttujina ovat make-up natriumhydroksidin määrä, mäntyöljyn valmistukseen syötetyn suovan määrä ja soodakattilan tuhkan poistamiseen käytettävän suolapellin asento.

Työn tavoitteena on löytää ajomalli, jolla keittolipeän sulfiditeetin hajontaa saadaan pienennettyä ja lipeätase pysymään hallinnassa. Oikealla ajomallilla lipeätase pysyy tasapainossa ja sulfiditeetin vaihtelu on vähäistä, jolloin tuotteen laatu paranee ja prosessi toimii vakaammin.

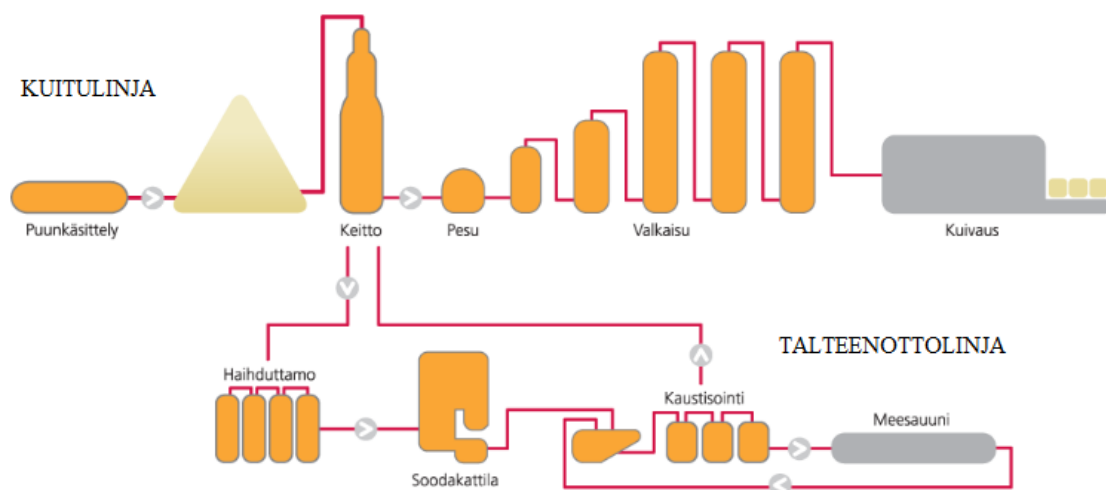
## 2 SELLUTEHDAS

Sellutehdas on tuotantolaitos, joka valmistaa kemikaalien avulla puuhakkeesta sellua, jota käytetään paperin ja kartongin jatkojalostukseen. Suomessa tällä hetkellä toimivia sellutehtaita on 16 ja uusia tehtaita on suunnitteilla (Metsäteollisuus ry, 2017). Kuvassa 1 on esitetty Suomen paperi-, kartonki- ja massatehtaat. Massatehtaita Suomessa on 19, mutta niistä 3 on mekaanisia tai kemimekaanisia massatehtaita. Suomessa kaikki sellutehtaat käyttävät sulfaattiselluprosessia, joka on myös maailmalla yleisimmin käytetty massan valmistustapa (Van Heiningen, 2006). Aiemmin käytettiin myös sulfiittiselluprosessia, mutta sulfaattiselluprosessilla saadaan vahvempi massan lujuus, raaka-aineen laadun suhteen suurempi joustavuus sekä suurempi ympäristöystävällisyys, koska kemikaalit saadaan otettua paremmin talteen (Isotalo, 2004).



Kuva 1 Suomen paperi-, kartonki- ja massatehtaat. (Metsäteollisuus ry, 2018)

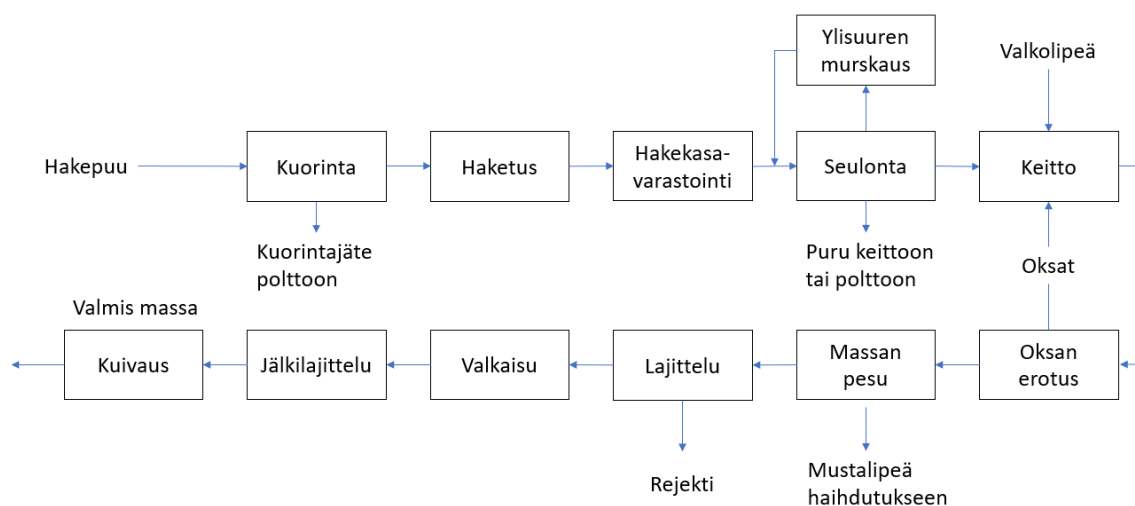
Sellun valmistusprosessi on esitetty kuvassa 2 ja prosessi voidaan jakaa kahteen osastoon, kuitulinjaan ja talteenottolinjaan. Kuitulinja käsittelee sen, kuinka tehtaalle tuodusta puusta saadaan valmistettua sellua ja talteenottolinja sen, kuinka valmistusprosessissa tarvittavat kemikaalit saadaan uudelleen kiertoon ja energia talteen. Lisäksi sellutehdas sisältää erillisen jätevesien käsittelylaitoksen, joka puhdistaa tehtaalla syntyvät jätevedet. Nykyisin sellutehtaat hyödyntävät sivuvirtoja sekä jätteitä tehokkaasti ja prosessista saadaan sellun lisäksi myös tärkeitä sivutuotteita, joita ovat esimerkiksi ligniini, mäntyöljy ja tärpähti.



Kuva 2 Sellun valmistusprosessi. (Sahala Works, 2018)

## 2.1 Kuitulinja

Kuitulinja koostuu puunkäsittelystä, keittämöstä sekä kuivakoneesta. Puunkäsittelyssä tehtaalle tuotu puu käsitellään siten, että keittämö pystyy valmistamaan siitä sellua, jota kuivakone kuivaa. Kuvassa 3 on esitetty kuitulinjan eri vaiheet tarkemmin esitettynä.



Kuva 3 Kuitulinjan lohkokaavio. (Isotalo, 2004)

### 2.1.1 Puunkäsittely

Puunkäsittely on sellun valmistusprosessin ensimmäinen vaihe, jossa tehtaalle tuotu puu vastaanotetaan, kuoritaan ja haketetaan. Kuori kerätään talteen ja sitä voidaan käyttää esimerkiksi polttoaineena kuorikattilalla. Puuhake seulotaan ja siirretään hakekasoille, josta keittäjä pystyy sitä kuljettimien avulla käyttämään. (Saunamäki & Savolainen, 1999)

Ennen kuin haketus voidaan tehdä, täytyy puusta erottaa kuori ja muut epäpuhtaudet, koska kuori kuluttaa paljon kemikaaleja ja siitä saadaan vain pieni, laadultaan huono kuitusaanto (Willför et al. 2011). Kuorinta tehdään yleensä kuorimarummuissa joukkokuorintana, koska tällöin saadaan suuri määrä puuta kuorittua ja puun kuorintakustannukset ovat pienet verrattuna yksittäiskuorintaan (Isotalo, 2004). Kuorimarumpu on suuri pyörivä rumpu, joka saa sinne laitettavat puut pyörivään liikkeeseen. Kuorinta tapahtuu, kun puut iskeytyvät ja hankautuvat toisiaan vasten (Isokangas et al. 2003). Puun kuorinnassa on tärkeää, että kuoripitoisuus hakkeessa on mahdollisimman pieni, koska se vaikuttaa massan tuotantoon ja puhtauteen. Samalla pitää myös minimoida menetetyt puun määrää kuorinnassa. (Öman, 2000)

Kuorinnan jälkeen puut siirtyvät hakkulinjalle, jossa ennen haketusta puu täytyy puhdistaa epäpuhtauksista, kuten liasta, kivistä ja metalleista. Lika ja kivet huuhdellaan puuaineksen pinnalta vesisuihkujen avulla ja metalleja varten on metallinerotin. Metallinerottimen havaitessa puun sisältämän metallin, linjasto pysähtyy ja metallia sisältävä puu on siirrettävä syrjään. Puhdistusten jälkeen puutavara siirretään kuljettimien avulla haketettavaksi. Haketuksessa on tärkeää tuottaa laatuvaatimukset täyttävää homogeenista haketta. Puu haketetaan siihen suunnitelluilla hakuilla, joilla voidaan vaikuttaa hakkeen suhteelliseen paksuuteen, pituuteen sekä tikkujen ja purun määrään. (Willför et al. 2011) Kuvassa 4 on esitetty pystysyöttöisen kiekkohakun toimintaperiaate, josta hake puhalletaan pois.



Kuva 4 Puhallustyhjenteisen pystysyöttöisen kiekkohakun toimintaperiaate. (Niiranen, 1983)

Sälöytyvää ja tikkuista haketta syntyy myös, jos hakkuun syötetään katkennutta puuta. Puiden tuleekin säilyä kokonaisina kuorinnan ajan, jotta saadaan mahdollisimman tasalaatuista haketta. Hakkeen homogeenisuus on tärkeää, koska pieneksi tikuksi tai puruksi mennyt hake voi aiheuttaa ongelmia keittoprosessissa. Myöskään ylisuuri tai ylipaksu hake ei ole hyvä, koska silloin veden, kemikaalien ja lämmön tunkeutuminen hakkeen läpi ei ole riittävän tasaista ja nopeaa.

Haketuksessa syntynyt puru ja ylisuuri hake saadaan erotettua seulonnan avulla. Ylisuuri jae haketetaan tai murskataan pienemmäksi, jonka jälkeen se voidaan ottaa muun hakkeen sekaan. (Isotalo, 2004) Puru poistetaan kokonaan hakevirrasta ja sitä voidaan käyttää

esimerkiksi purukeittimellä tai polttaa kuorikattilassa. Seulonnan jälkeen hake voidaan varastoida kasoihin, joista keittäjä pystyy sitä käyttämään omien tarpeidensa mukaan.

### 2.1.2 Keittäjä

Puu koostuu selluloosasta, hemiselluloosasta, ligniinistä ja uuteaineista (Alén, 2000a). Keiton tarkoituksena on erottaa puun selluloosakuidut toisistaan poistamalla ainakin osittain ligniini, joka sitoo kuituja toisiinsa (Alén, 2000b). Lisäksi uuteaineet pyritään poistamaan, joten kuitumassa koostuu pääasiassa selluloosasta ja hemiselluloosasta. Erotus tehdään keittämällä haketta keittoliuoksella eli valkolipeällä korkeassa paineessa ja lämpötilassa. Valkolipeä on vahvasti alkalinen liuos, jonka vaikuttavat kemikaalit ovat natriumhydroksidi (NaOH) ja natriumsulfidi (Na<sub>2</sub>S). (Isotalo, 2004) Taulukossa I on esitetty valkolipeään liittyviä tärkeitä määritelmiä.

Taulukko I Valkoliipeään liittyviä määritelmiä. (Gustafsson et al. 2011)

|   |               |   |  |
|---|---------------|---|--|
| <b>Kokonaisalkali<br/>(TTA)</b>           | 150 – 180 g/L | Kaikki Na-yhdisteet   | NaOH, Na <sub>2</sub> S, Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ,<br>Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,<br>Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> |
| <b>Vaikuttava alkali<br/>(AA)</b>         | 140 – 170 g/L | NaOH + Na <sub>2</sub> S  | Eniten keittoon<br>vaikuttavat kemikaalit  |
| <b>Tehollinen alkali<br/>(EA)</b>         | 100 – 130 g/L | NaOH + ½ Na <sub>2</sub> S  | S <sup>2-</sup> + HS <sup>-</sup> + OH <sup>-</sup><br>(reaktion oltava<br>täydellinen)  |
| <b>Sulfiditeetti<br/>(S)</b>              | 25 – 45 %     | $\frac{\text{Na}_2\text{S}}{\text{Na}_2\text{S} + \text{NaOH}} \cdot 100 \%$            | Na <sub>2</sub> S:n muodossa<br>oleva aktiivinen alkali  |
| <b>Kaustisoitumisaste<br/>(CE)</b>        | 75 – 85 %     | $\frac{\text{NaOH}}{\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot 100 \%$                 | Kaustisointireaktio:<br>Ca(OH) <sub>2</sub> + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub><br><br>=<br>2 NaOH + CaCO <sub>3</sub>   |
| <b>Pelkistymisaste<br/>(reduktioaste)</b> | 85 – 95 %     | $\frac{\text{Na}_2\text{S}}{\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_4} \cdot 100 \%$ | Reduktioaste kertoo,<br>kuinka suuri osa<br>Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :stä on<br>pelkistynyt Na <sub>2</sub> S   |

Tehollinen alkali on käytännöllisempi kuin vaikuttava alkali, koska tehollinen alkali huomioi sen, että noin puolet natriumsulfidista muuttuu keittoliuoksessa OH<sup>-</sup> -ioneiksi.



Keittokemikaaleista NaOH kuluu keittoprosessin aikana lähes kokonaan, mutta Na<sub>2</sub>S vain 20-30 prosenttisesti (Gustafsson et al. 2011). NaOH:n tehtävänä on pilkkoa ligniiniä ja Na<sub>2</sub>S nopeuttaa ligniinin liukenemista sekä suojata hiilihydraatteja ligniinin kondensoitumiselta. Kondensoitumisreaktiossa ligniini uudelleen saostuu hiilihydraattien pinnoille.

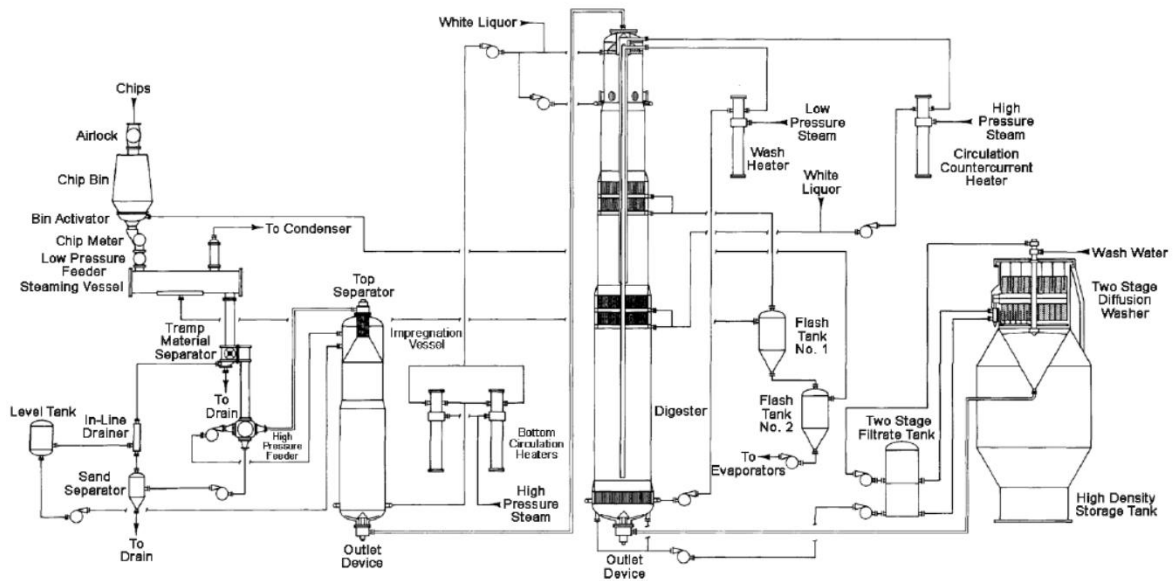
Ligniinin liukeneminen voidaan jakaa kolmeen vaiheeseen: uutos-, bulkki- ja jäännösdelignifointivaiheeseen. Uutosvaiheessa keittoliuos imeytyy hakkeeseen ja siinä ligniinistä liukenee 15 – 25 %. Lämpötilan kasvaessa yli 140 °C, alkaa bulkkidelignifointivaihe, jossa ligniinistä liukenee 70 – 80 %. Jäännösdelignifointivaiheessa reaktionopeus on alhainen, mutta ligniini jatkaa pilkkoutumistaan. Alhaista ligniinipitoisuutta tavoitellessa massan lujuus ja saanto huononee, koska tällöin hiilihydraatit liukenevat ligniiniä nopeammin. (Gustafsson et al. 2011) Vetysulfidi-ionit parantavat keittoliuoksen imeytymistä ja imeytyneet vetysulfidi-ionit nopeuttavat ligniinin liukenemista bulkkivaiheessa. Reaktiot ligniinin ja vetysulfidi-ionien välillä muodostavat haisevia yhdisteitä, jonka vuoksi korkealla sulfiditeetilla hajuhaitat ja korroosioriski kasvavat (Gustafsson et al. 2011).

Kaiken ligniinin poistaminen vaatisi voimakkaat olosuhteet, joka tarkoittaisi kuitujen vaurioitumista, jolloin massan ominaisuudet ja saanto huononee. Valkaistun massan ligniinipitoisuus on noin 3 %, kun taas valkaisuamattoman massan ligniinipitoisuus voi olla noin 13 %. (Isotalo, 2004) Massaan jäänyttä ligniinipitoisuutta kuvataan kappaluvulla ja keitossa on aina tietty kappatavoite, joka pyritään saavuttamaan (Gustafsson et al. 2011). Tyypillisesti valkaistun massan kappaluku on noin 20 – 30 mutta valkaisuamattoman massan kappaluku voi olla 50 – 100 välillä. Alhaisella kappaluvulla saavutetaan vaaleampaa massaa, mutta tällöin myös massan lujuus heikkenee. Lisäksi alhaisilla kappaluvuilla hiilihydraatit liukenevat nopeammin kuin ligniini, jolloin massan saanto huononee. (Hart, 2014)

Sulfaattikeitto on eniten käytetty menetelmä ja se voidaan toteuttaa eräkeittona tai jatkuvana keittona. Eräkeitossa massaa valmistetaan hake-erä kerrallaan ja keitin tyhjennetään erien välissä. (Isotalo, 2004) Jatkuvatoiminen keittäminen voidaan jakaa viiteen vaiheeseen: hakkeen

syöttö ja pasutus, hakkeen ja lipeän syöttö imeytystorniin ja imeytys, hakkeen syöttö keittimeen ja keitto, keitinpesu ja massan pusku (Gustafsson et al. 2011). Kuvassa 5 on esitetty jatkuvatoimisen keittämön prosessikaavio. Ensimmäisenä hake syötetään hakesiilosta hakemittarille, jolla määrätään hakevirta keittimeen. Hakemittari syöttää hakkeen pasutusastiaan, jossa haketta lämmitetään ja poistetaan ilma. Pasutuksen jälkeen hakkeen sekaan lisätään valkolipeää, jotta se saadaan pumpattua imeytystornin yläpäähän. Imeytystornissa hake kyllästetään valkolipeällä mahdollisimman läpikotaisin, jotta keittovaiheen reaktiot tapahtuvat tasaisesti hakkeessa. Imeytystornin viipymäaika on noin 30 – 45 minuuttia ja lämpötila on noin 110 – 130 °C. Hake poistetaan imeytystornin alaosasta pohjakaavarilla ja täytyy laimentaa kiertolipeällä ennen kuin se voidaan siirtää keittimen yläpäähän. (Gustafsson et al. 2011)

Keittimen yläosassa lämpötilaa säädetään suoralla höyryllä ja tarkemmin tasoituskierrossa, jossa keittolipeää imetään tasoituskiertopumpulla sihdin läpi. Ligniini alkaa liueta 140 °C lämpötilassa ja keittimen maksimilämpötila on noin 150 – 170 °C (Virkola et al. 1983; Gustafsson et al. 2011). Keittotapahtuma tapahtuu keittimen keittovyöhykkeessä tasoituskierron sihdin jälkeen, jossa viipymäaika on noin 60 minuuttia (Gustafsson et al. 2011). Hakkeen saavuttaessa paisuntasihdit, kylmempi (130 – 140 °C) keittimen pohjaan syötetty syrjäytyslipeä syrjäyttää kuumaa keittolipeää, jolloin keitto loppuu. Vyöhykettä kutsutaan katkaisuvyöhykkeeksi ja se koostuu kahdesta sihtivyöhykkeestä. Syrjäytyslipeää eli pesulipeää kierrätetään paisuntasihtien alapuolella olevien pesusihtien kautta takaisin paisuntasihtien kohdalle. Keittolipeästä syrjäytetty kuitumassa poistetaan keittimen paineen (8-10 bar) avulla tapahtuvalla puskulla. (Gustafsson et al. 2011)



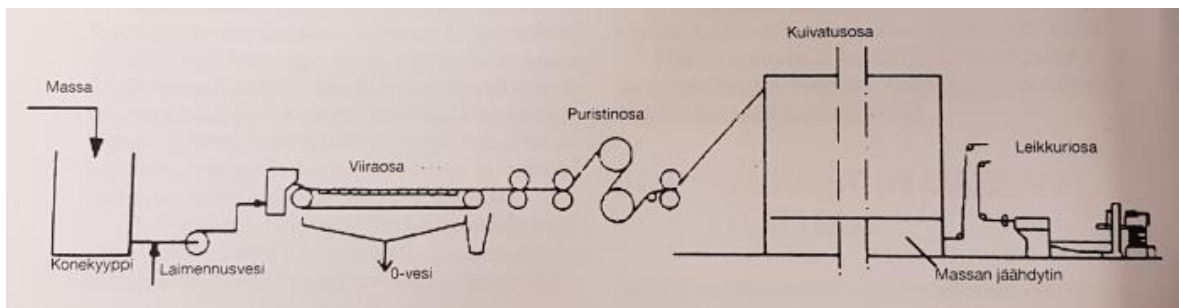
Kuva 5 Jatkuvatoiminen keittäjä imeytystornilla. (Gustafsson et al. 2011)

Keittimen alaosasta puskulla saatava kuitumassa sisältää epäpuhtauksia, joten se täytyy puhdistaa ennen jatkojalostamista. Ensin massa täytyy pestä liuenneesta puuaineksesta ja keittokemikaaleista, jonka jälkeen massalle tehdään lajittelu. Lajittelussa massasta erotetaan oksat ja muut jäljellä olevat epäpuhtaudet. Tarvittaessa massa voidaan vielä valkaista. Puhdistettu massa voidaan kuivata tai pumpata suoraan paperi- tai kartonkikoneelle. (Gustafsson et al. 2011)

Keitossa valkolipeä liuottaa puusta ligniiniä, hemiselluloosaa ja uuteaineita. Näiden lisäksi keitossa osa vaikuttavasta alkalista jää reagoimatta sekä valkolipeä sisältää keitossa reagoimattomia suoloja, kuten  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ja  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Yhdessä nämä orgaaniset aineet muodostavat keittolipeän, eli mustalipeän. Mustalipeä poistetaan keittimen puolivälistä paisuntasihtien avulla, joka paisutuksen jälkeen käsitellään talteenottolinjalla. (Isotalo, 2004)

### 2.1.3 Kuivauskone

Keittämöltä saatava sellumassa voidaan joutua kuivaamaan, jotta se säilyy paremmin ja on helpommin kuljetettavissa. Kuivaus tehdään kuivauskoneella, joka koostuu perälaatikosta, viiraosasta, puristinosasta, kuivausosasta ja paalauslinjasta. (Berg, 2011) Kuvassa 6 on esitetty kuivauskoneen virtauskaavio.



Kuva 6 Massan kuivauksen eri vaiheet. (Seppälä et al. 2002)

Kuivatuksessa syötetään tasainen massavirtaus perälaatikkoon, joka levittää massan tasaisesti viiralle. Viiraosalla massasta poistetaan vettä suottaamalla, ja kuiva-ainepitoisuus pyritään saamaan mahdollisimman korkeaksi, jotta puristinosan toiminta tehostuu. Kaksoisviirakoneilla voidaan päästä jopa 37 % kuiva-ainepitoisuuteen viiraosan jälkeen. (Berg, 2011)

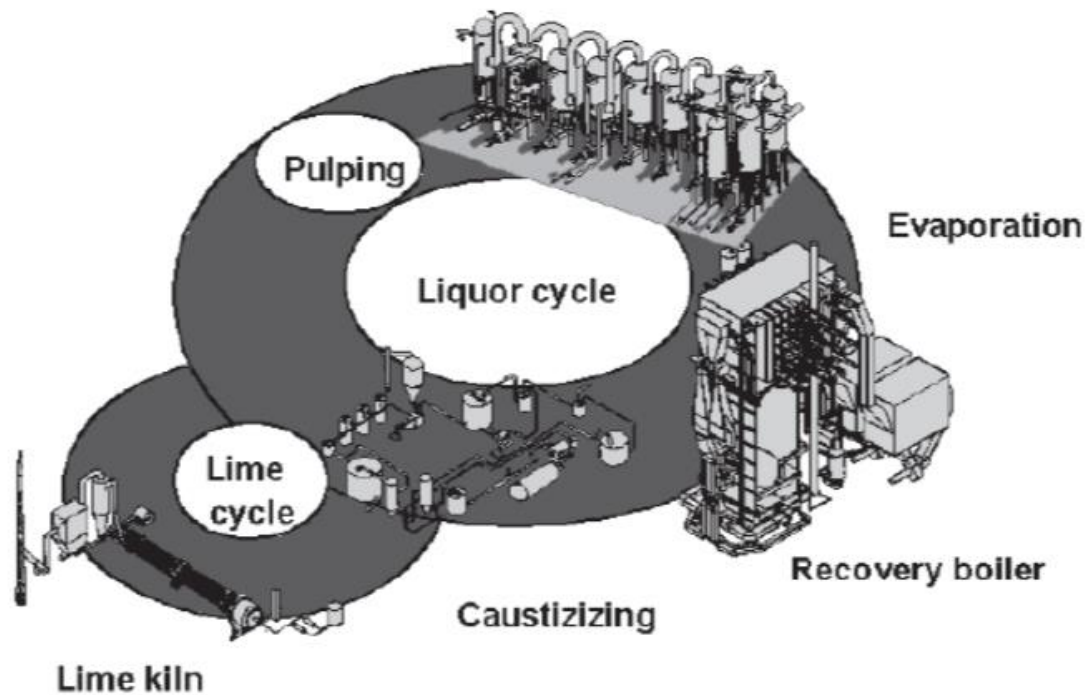
Puristinosalla massarainasta poistetaan vettä mekaanisesti puristamalla, jolloin myös raina tiivistyy ja lujittuu. (Berg, 2011) Veden poistaminen puristamalla on huomattavasti halvempaa kuin haihduttamalla, joten myös puristinosalla pyritään saamaan mahdollisimman korkea kuiva-ainepitoisuus.

Puristinosan jälkeen rainan kuiva-ainepitoisuus on 45-55 %, jonka jälkeen se nostetaan kuivatusosalla noin 90 %:iin haihduttamalla (Berg, 2011). Kuivatusosalla kuuma ilma haihduttaa rainasta vettä, jonka kiertoilma vie pois rainan läheisyydestä.

Ennen arkitusta rainan lämpötila pitää jäähdyttää noin 30 °C, jotta jälkikellertyminen hidastuu ja arkkileikkuri toimii paremmin. Arkituksessa ensimmäisenä tulee leikkuriosa, jossa raina leikataan ensin pituussuunnassa ja sen jälkeen poikkileikkausyksikössä arkeiksi. Ladontaosassa arkit ladotaan paaleiksi ja jaetaan ryhmiksi paalaamaa varten. Paalauksessa selluarkkikasa puristetaan tiiviiksi paaliksi, joka kääritään, sidotaan metallilangalla, leimataan ja ladotaan suurpaaleiksi varastointia ja kuljetusta varten. (Siltanen, 1983; Berg, 2011)

## 2.2 Talteenottolinja

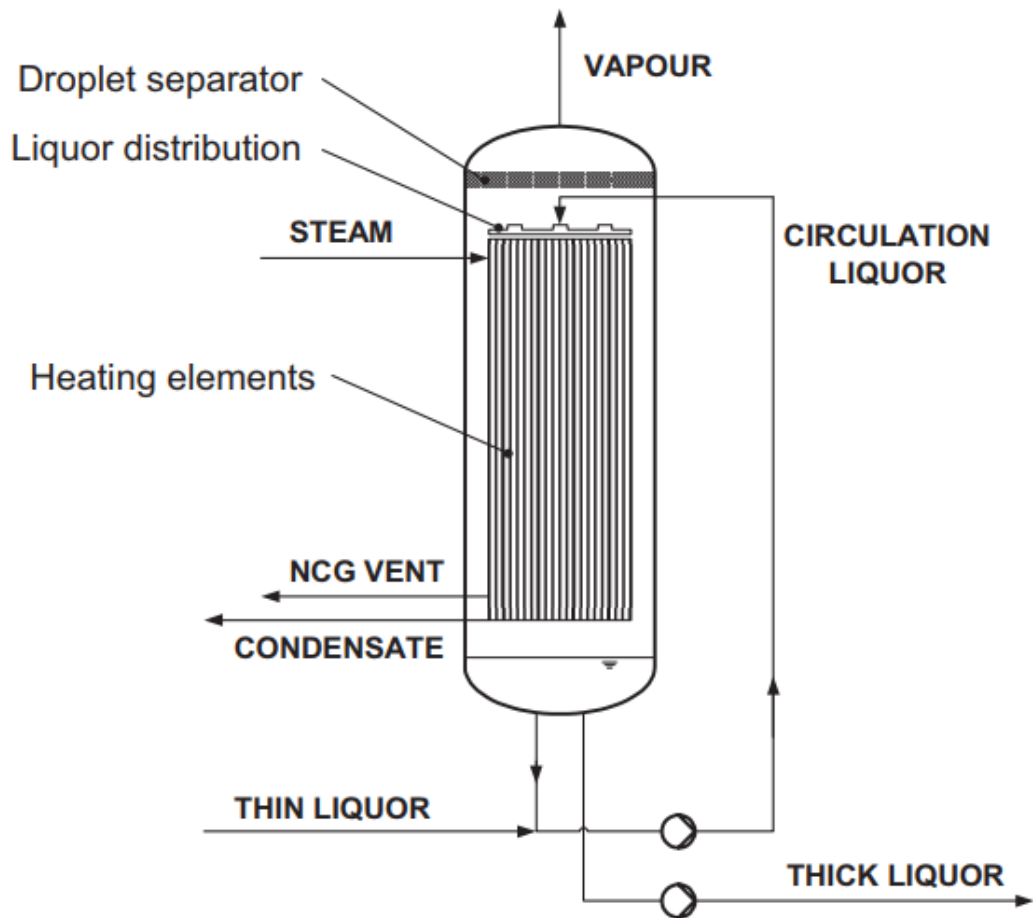
Talteenottolinja koostuu haihduttamosta, soodakattilasta, kaustisoinnista ja meesauunista. Talteenottolinjalla on kolme tehtävää, epäorgaanisten kemikaalien talteenotto ja uudelleenkäyttö, arvokkaiden orgaanisten sivutuotteiden erottaminen myyntiä varten sekä jäljellä olevan orgaanisen materiaalin polttaminen ja sen energiasisällön palauttaminen prosessihöyryksi ja sähkötehoksi (Kocurek, 1989). Talteenottolinja voidaan jakaa kahteen osaan, lipeäkiertoon ja kalkkikiertoon. Lipeäkierrossa keittämöltä tuleva mustalipeä väkevöidään haihduttamossa siihen kuiva-ainepitoisuuteen, jotta sitä voidaan polttaa soodakattilassa (Isotalo, 2004). Soodakattilan pohjalta saatavasta kemikaalisulasta valmistetaan kaustisoinnissa kuitulinjan tarvitsemaa valkolipeää poltetun kalkin (CaO) avulla. Poltettu kalkki muuttuu prosessissa meesaksi (CaCO<sub>3</sub>), joka poltetaan meesauunissa takaisin poltetuksi kalkiksi. Tätä kiertoa kutsutaan kalkkikierroksi. (Sixta, 2006) Kuvassa 7 on esitetty talteenottolinjan eri vaiheet.



Kuva 7 Talteenottolinja koostuu lipeäkierrosta ja kalkkikierrosta. (Vakkilainen, 2008)

### 2.2.1 Haihduuttamo

Keittämöltä saatavaa pesulipeää kutsutaan myös nimellä laihamustalipeä. Laihamustalipeän kuiva-ainepitoisuus on yleensä 13 – 18 % välillä (Sixta, 2006). Ennen kuin mustalipeää voidaan polttaa soodakattilassa, tulee mustalipeän kuiva-ainepitoisuus nostaa noin 65 – 85 %:iin riippuen käytettävästä prosessista (Isotalo, 2004; Sixta, 2006). Mustalipeän väkevöintiin käytetään yleensä höyryllä toimivia laskevan kalvon haihduuttimia (englanniksi Falling Film, FF). Kuvassa 8 on esitetty haihduuttimen kaaviokuva. Haihduuttamo koostuu useasta perättäisestä haihduuttimesta, jolloin saavutetaan suurempi lämmönvaihtopinta-ala (Holmlund & Parviainen, 1999).

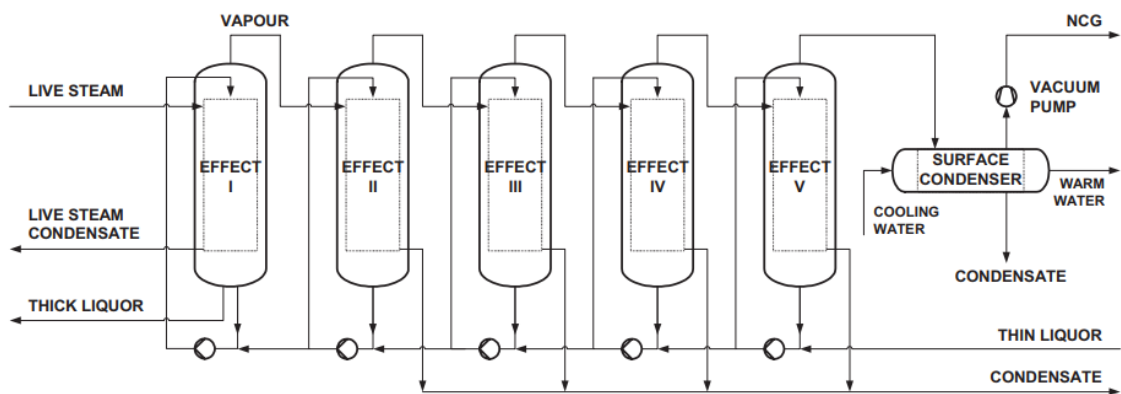


Kuva 8 Laskevan filmin haihdutin. (Sixta, 2006)

Haihduttimen sisällä on lamelleja, joiden sisäpuolelle syötetään höyry, joka kuumentaa lamellien pinnan. Mustalipeä syötetään haihduttimen yläosaan, jolloin painovoiman ansiosta mustalipeä virtaa alaspäin lamellien kuumia ulkopintoja pitkin muodostaen kiehuvan laskevan kalvon (Parviainen et al. 2008). Tällöin vettä haihtuu ja mustalipeän konsentraatio kasvaa. Muodostunut höyry poistuu lamellien välistä haihduttimen rungon uloimpiin osiin, josta se jatkaa matkaa pisaranerottimelle. Pisaranerottimella erotetaan höyryn mukana kulkeutuneet lipeäpisarat. Haihduttimen alaosaan saatavaa mustalipeää voidaan kierrättää, jonka jälkeen väkevöitynyt mustalipeä jatkaa seuraavalle haihdutusyksikölle. (Holmlund & Parviainen, 1999)

Syötetty höyry tiivistyy lamellien sisäpuolella ja se poistetaan lauhteena. Höyrynä voidaan käyttää tuoretta höyryä tai toisesta haihduttimesta saatavaa höyryä. Toisesta haihduttimesta

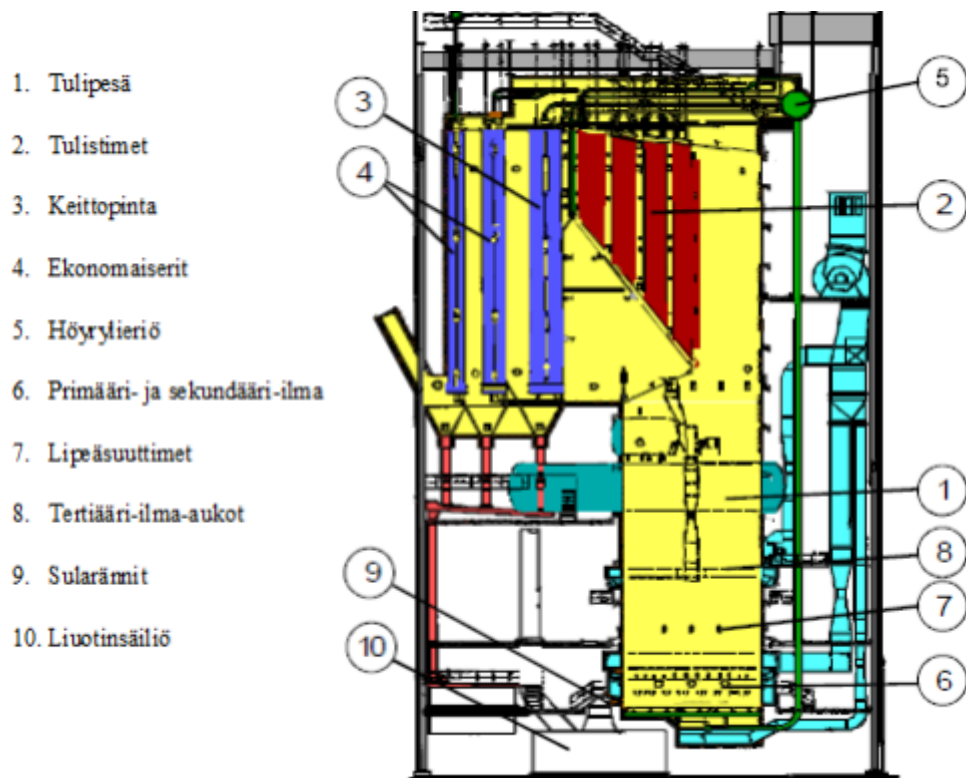
tuleva höyry sisältää usein haihdutuksen olosuhteissa lauhtumattomia kaasuja (englanniksi noncondensable gases, NCG), esimerkiksi metanolia ja pelkistyneitä rikkiyhdisteitä. Jos lauhtumattomia kaasuja ei poisteta, ne kertyvät lamellien sisäpuolelle ja tällöin vaikuttavat haitallisesti lämmönsiirtoon. Kuvassa 9 on havainnollistettu, kuinka höyry syötetään mustalipeän suhteen vastavirtaan. Tuorehöyry syötetään ensimmäiseen yksikköön ja laihamustalipeä viimeiseen yksikköön. (Parviainen et al. 2008) Ensimmäiseen yksikköön syötettävän höyryn lauhde on puhtaampaa kuin muiden yksiköiden, joten se otetaan erikseen talteen. Viimeisestä yksiköstä saatava höyry lauhdutetaan pintalauhduttimessa, johon alipaine tuotetaan tyhjiöpumpulla. Tällöin saadaan myös NCG -kaasut poistettua kierrosta. (Holmlund & Parviainen, 1999)



Kuva 9 Monivaiheisen haihduttamon toimintaperiaate. (Sixta 2006)

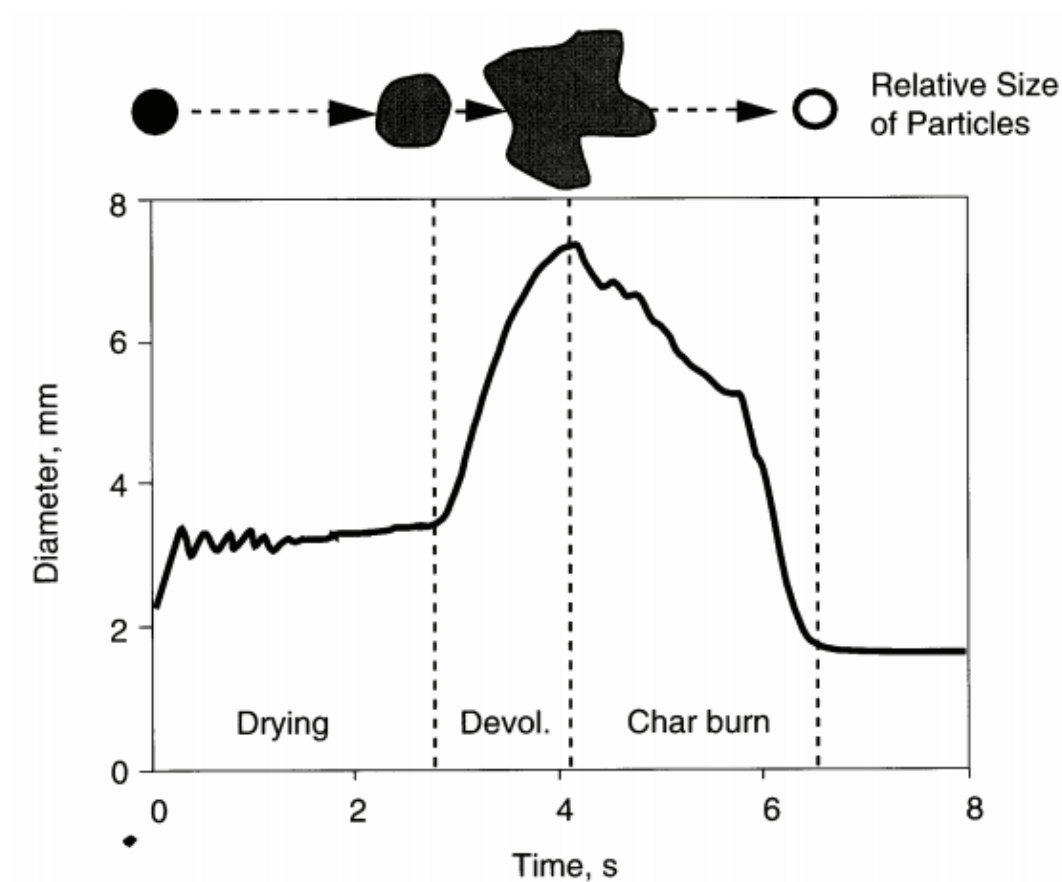
### 2.2.2 Soodakattila

Väkevöity mustalipeä sisältää orgaanisia liuenniteita puujäämiä ja epäorgaanisia keittokemikaaleja (Vakkilainen, 2005). Soodakattilan tehtävinä ovat keittokemikaalien talteenotto ja regenerointi, polttaa orgaaninen aines ja poltosta vapautuvan lämmön talteenotto (Sixta, 2006). Mustalipeän korkea rikkipitoisuus vaatii optimaaliset prosessiolosuhteet, jotta vältetään rikkidioksidin muodostuminen ja vähennetään rikkipitoisten kaasujen päästöjä (Vakkilainen, 2005). Kuvassa 10 on esitetty soodakattilan perusrakenne.



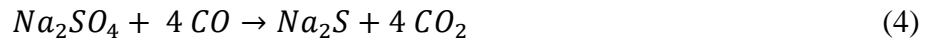
Kuva 10 Soodakattilan perusrakenne. (Vakkilainen, 2005)

Mustalipeä syötetään soodakattilan tulipesään lipeäsuuttimien avulla, jotka hajottavat lipeän pieniksi pisaroiksi. Jotta palaminen voi tapahtua, täytyy kattilaan lisätä myös ilmaa. (Vakkilainen, 2008) Kuvassa 11 on esitetty mustalipeäpisanan eri vaiheet tulipesässä ja pisanan koon muutos ajan suhteen.



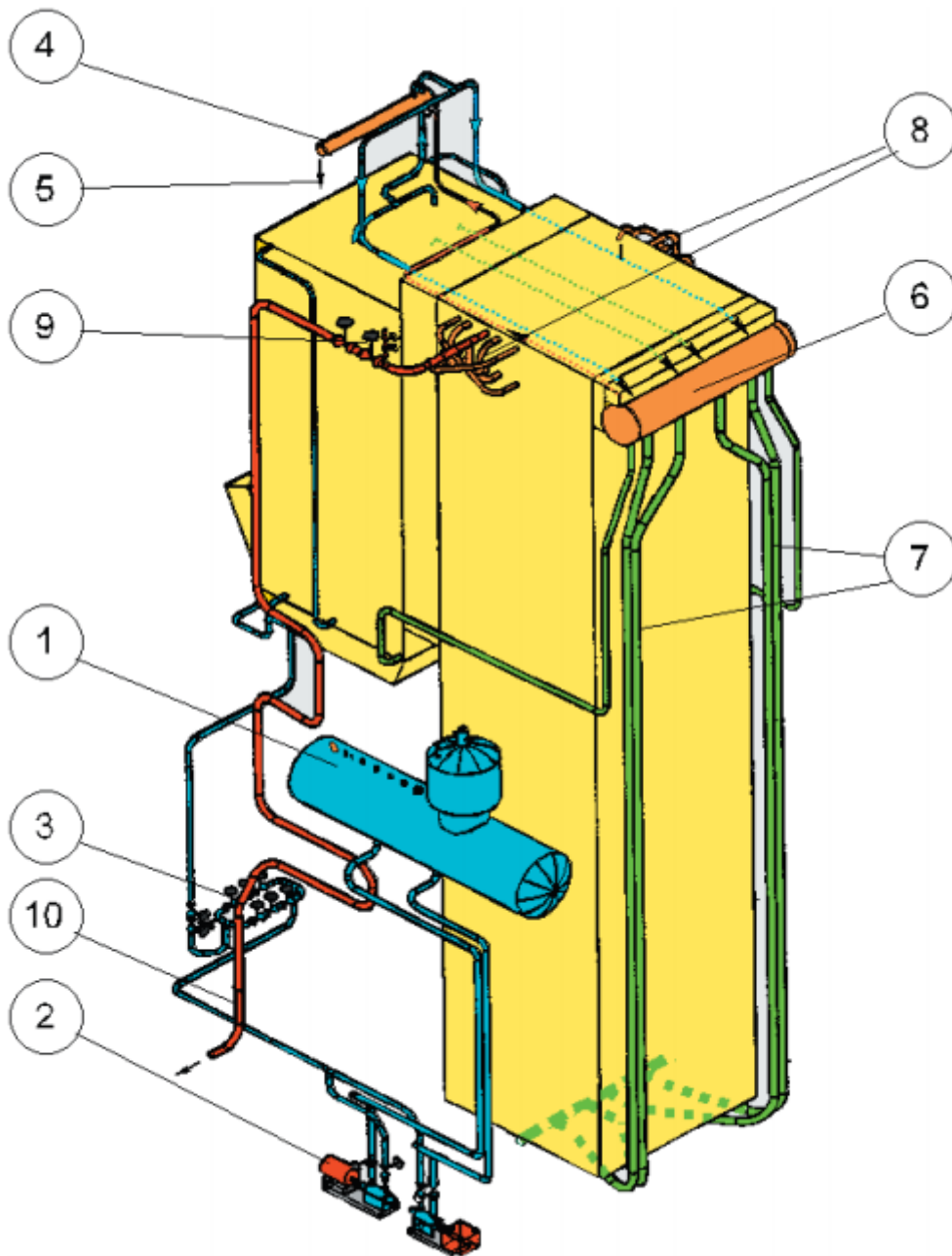
Kuva 11 Mustalipeäpisaran paisuminen palamisen eri vaiheissa. (Vakkilainen, 2005)

Ensimmäisenä pisarasta haihtuu vesi ja pisara paisuu. Kuivunut pisara alkaa osittain pyrolysoitumaan ennen kuin se putoaa kattilan pohjalla olevaan kekkoon. (Vakkilainen, 2008) Pyrolyysivaiheessa osa orgaanisesta aineesta hajoaa muodostaen palavia yhdisteitä, jotka haihtuessaan palavat välittömästi pisaran ympärillä. Tällöin myös pisara paisuu voimakkaasti. Pyrolyysivaiheessa syntyy kokseja, joiden sisältämä hiili palaa muodostaen kattilan pohjalle vähähappiset olosuhteet. Tällöin mustalipeän sisältämä rikki pystyy pelkistymään natriumsulfidiksi. Jäljelle jäävät natriumsuolat muuttuvat ensin orgaanisen aineksen palaessa natriumdioksidiksi ( $\text{Na}_2\text{O}_2$ ), jonka jälkeen muodostavat hiilidioksidin kanssa natriumkarbonaattia ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Osa epäorgaanisesta aineesta voi kulkeutua savukaasujen mukana tulistimille, joihin tahmea sula voi tarttua ja aiheuttaa kattilan tukkeutumista (Sixta, 2006). Isotalon (2004) mukaan soodakattilassa tapahtuvat kemikaalireaktiot ovat



Kun koksen sisältämä hiili on palanut, jäljelle jää enää epäorgaanista ainetta sisältävä sulapisara. Kattilan pohjalla oleva sula johdetaan sularännejä pitkin liuottimeen, jossa kemikaalisula liuotetaan laihavalkoliipeään. Liuottimessa syntyy viherlipeää, jonka käsittelyä jatketaan kaustisoinnissa. Soodakattilan toiminnassa oleellista on seurata sitä, kuinka suuri osa sulfaatista saadaan pelkistettyä sulfidiksi. Tätä osuutta kutsutaan myös nimellä reduktioaste. Mitä suurempi reduktioaste, sitä vähemmän viherlipeä sisältää keitossa hyödyöntä natriumsulfaattia. (Vakkilainen, 2005) Reduktioaste vaikuttaa myös sulfiditeettiin, koska reduktioasteen pienentyessä natriumsulfidin osuus pienenee, jolloin myös sulfiditeetti alenee.

Orgaanisen aineen palaessa syntyy lämpöenergiaa, joka otetaan talteen soodakattilan vesi- ja höyryjärjestelmän avulla. Kuvassa 12 on havainnollistettu soodakattilan vesi- ja höyryjärjestelmän eri osat.



Kuva 12 Soodakattilan vesi- ja höyryjärjestelmä. (Vakkilainen, 2005)

Prosessi alkaa matalapaineisesta syöttövedestä ja päättyy korkeapaineiseen ja kuumaan höyryyn. Ensimmäisenä puhdas syöttövesi kohtaa ekonomaiserit. Ekonomaiserit ovat lämmönvaihtopintoja, jotka esilämmittävät veden lähelle kiehumispistettä. Esilämmityksen jälkeen syöttövesi siirtyy pintajähdyttimelle, jossa syöttövesi lauhduttaa höyrylieriöltä otettua höyryä vedeksi. Tällöin syöttöveden lämpötila nousee ja se johdetaan höyrylieriölle.

Höyrylieriössä erotetaan vesi ja höyry toisistaan. Vesi johdetaan kattilan pohjan kautta ylös keittopinnoille. Vettä höyrystyy tulipesän lämmön sekä keittopinnoilla savukaasun lämmön vaikutuksesta. Höyry ja vesi siirtyy keittopinnalta takaisin höyrylieriöön. Höyrylieriöltä erotettu höyry johdetaan tulistimille, jossa höyryn lämpötila ja paine nostetaan turbiinin vaatimalle tasolle. Tulistettu höyry johdetaan turbiinille, jossa höyrystä tuotetaan sähköä. (Vakkilainen, 1999)

Savukaasujen mukana kulkeutuvat partikkelit tarttuvat ekonomaiserien, keittopintojen ja tulistimien pintaan. Tarttuneet partikkelit pyritään ottamaan talteen nuohomien avulla. Savukaasujen mukana kulkeutuu partikkeleita vielä sähkösuotimille asti, joilla partikkeleita otetaan talteen. Talteenotettuja partikkeleita kutsutaan tuhkaksi, joka sisältää pääasiassa noin 80 – 85 p-% natriumsulfaattia ja 8 – 15 p-% natriumkarbonaattia (Kinnarinen et al. 2019). Tuhkaa syntyy, kun keon yläpuolella natriumoksidipöly reagoi rikkiatrioksidin ja hiilidioksidin kanssa (Sebbas et al. 1983).

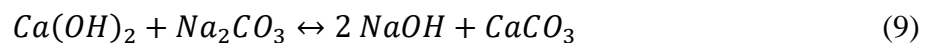
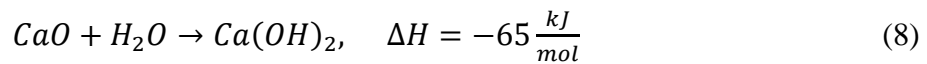


Kaikki tuhka kerätään tuhkakuljettimien avulla sekoitussäiliöön, jossa tuhka sekoitetaan mustalipeään kemikaalien talteenottamiseksi. Tämän jälkeen mustalipeä esilämmitetään ja voidaan syöttää lipeäsuuttimien kautta soodakattilaan.

### 2.2.3 Kaustisointi

Soodakattilalta tuleva viherlipeä sisältää jo keitossa tarvittavaa natriumsulfidia, mutta viherlipeän sisältämä natriumkarbonaatti tulee muuntaa natriumhydroksidiksi (Vakkilainen, 2008). Viherlipeä sisältää liukenemattomia yhdisteitä, jotka pyritään erottamaan usein selkeyttämällä tai suodattamalla. Puhdas viherlipeä syötetään sammuttajaan, jossa tapahtuu kaustisoinnin ensimmäinen reaktiovaihe, sammutusreaktio. Viherlipeän lisäksi sammuttajaan syötetään poltettua kalkkia, joka reagoi veden kanssa muodostaen

kalsiumhydroksidia ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ). Syntynyt kalsiumhydroksidi reagoi viherlipeän sisältämän natriumkarbonaatin kanssa muodostaen natriumhydroksidia ja kalsiumkarbonaattia eli meesaa. (Arpalahti et al. 2008)



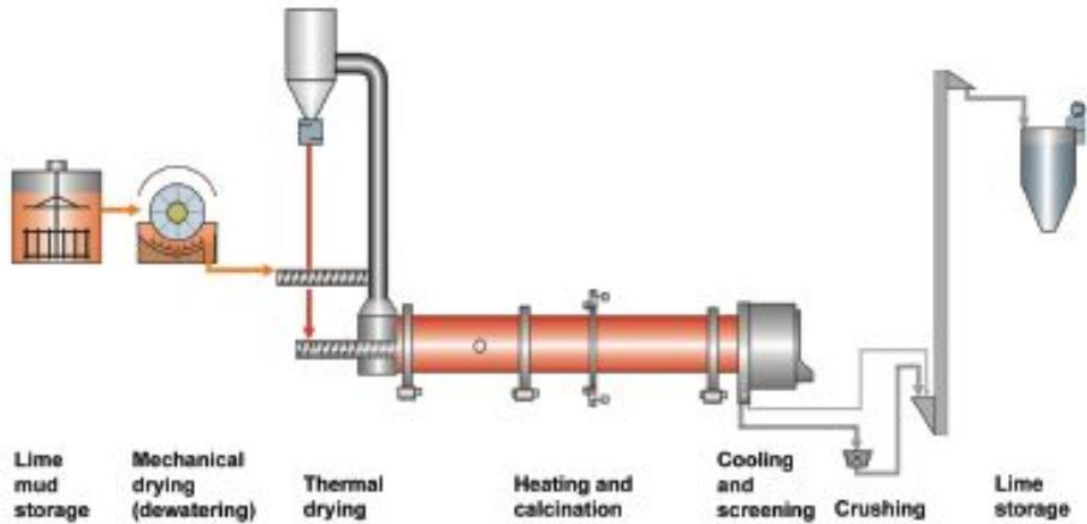
Tasapainotilaan päätyvä kaustisointireaktio tapahtuu hitaasti, jonka vuoksi käytetään useaa perättäistä kaustisointisäiliötä, jolloin reaktioaika pitenee (Arpalahti et al. 2008). Jotta reaktio tapahtuisi nopeammin, suoritetaan kaustisointi noin 100 °C lämpötilassa. Kaustisointireaktion täydellisyyttä kuvataan kaustisointiasteella, joka on riippuvainen lipeän alkalipitoisuudesta (Arpalahti et al. 2008). Kaustisointiaste tarkoittaa, kuinka suuri osa natriumkarbonaatista on reagoinut natriumhydroksidiksi. Kaustisointiasteen kasvaessa natriumhydroksidin määrä kasvaa, joka vaikuttaa sulfiditeettiin alentavasti. Sen sijaan alhaisemmalla kaustisointiasteella sulfiditeetti suurenee, koska natriumhydroksidin osuus pienenee.

Höyrylämmitystä ei tarvita kaustistamon käynnistämisen jälkeen, koska eksoterminen sammutusreaktio vapauttaa tarvittavan määrän lämpöenergiaa. (Sebbas et al. 1983) Kun reaktio on saavuttanut tasapainotilan, voidaan valkolipeä ja meesa erottaa toisistaan suodattamalla. Suodatuksen jälkeen valkolipeä selkeytetään ja siirretään varastosäiliöön, josta sitä pumpataan keittämölle. Erotettu meesa regeneroidaan takaisin poltetuksi kalkiksi meesauunissa. (Arpalahti et al. 2008)

#### 2.2.4 Meesauuni

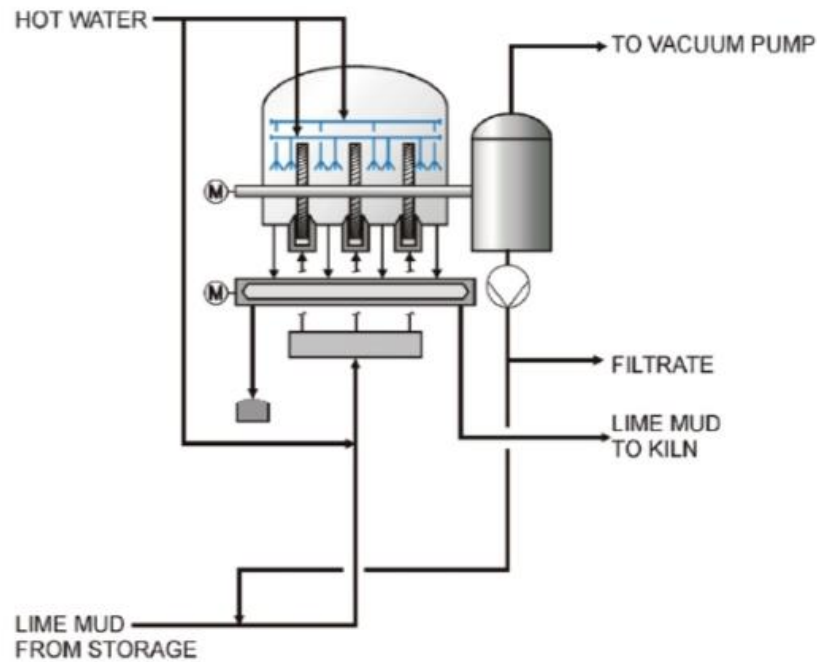
Kaustisoinnista saatu kalsiumkarbonaatti muutetaan takaisin kalsiumoksidiksi polttamalla meesauunissa. Meesauuni on halkaisijaltaan noin 2 – 4,5 m ja pituudeltaan noin 50 – 140 m pitkä pyörivä rumpu (Arpalahti et al. 2008; Kocurek, 1989). Kuvassa 13 on esitetty meesan

regeneroinnin eri vaiheet. Kalkkikierrossa tapahtuu häviötä, jonka vuoksi prosessiin tulee lisätä korvauskalkkia. Korvauskalkin osuus on noin 3 – 5 % (Sebbas et al. 1983).



Kuva 13 Kalsiumkarbonaatin regenerointi kalsiumoksidiksi.

Meesa sisältää jäämiä valkolipeästä, jotka poistetaan pesemällä. Pesusta saatavaa liuosta kutsutaan laihavalkolipeäksi, jota käytetään kemikaalisulan liuotuksessa. Pesu voidaan tehdä kuvassa 14 esitetyllä meesasuoitimella, jolla myös kuivataan meesa noin 80 – 90 % kuiva-ainepitoisuuteen (Arpalahti et al. 2008).



Kuva 14 Meesa-suodin (Arpalahti et al. 2008)

Meesa syötetään meesauuniin syöttöpäästä, jossa ensin meesan sisältämä vesi haihdutetaan. Kuivaus voidaan toteuttaa pneumaattisella kuivaimella tai meesauunin syöttöpäässä olevalla ketjuvyöhykkeellä. Meesan kuivaus ketjuvyöhykkeellä vaatii pidemmän meesauunin kuin käytettäessä pneumaattista kuivainta, koska kuivaus tapahtuu uunissa. Ketjuvyöhykkeellä roikkuvat ketjut sitovat savukaasujen lämpöä itseensä ja siirtävät sitä meesaa. Pneumaattisessa kuivaimessa meesa syötetään savukaasun sekaan. Savukaasujen lämpöenergia kuivaa meesaa ja kuljettaa sen sykloonalle, jossa meesa erotetaan savukaasusta. Sykloonalta savukaasut ja pöly siirtyvät sähkösuotimelle, jossa pöly erotetaan ja palautetaan meesauuniin. (Arpalahti et al. 2008) Sykloonalta kuiva meesa putoaa meesauuniin, jossa se kuumenee ja kalsinoituu kalsiumoksidiksi



Kalsinointireaktio on endoterminen ja vaatii noin 800 °C lämpötilan. Polttopään lämpötila voi olla jopa 1100 °C reaktion loppuunsaattamiseksi. (Arpalahti et al. 2008) Reaktiossa

syntynyt hiilidioksidi poistuu savukaasujen mukana ja poltettu kalkki jäädytetään ja poistetaan uunin polttopäästä. Suuremmat kalkkipartikkelit täytyy murskata ennen kuin ne kuljetetaan pienempien kalkkipartikkeleiden kanssa kalkkisiiloon, josta poltettua kalkkia voidaan annostella sammuttajaan. (Arpalahti et al. 2008)

Kalsinointireaktion tarvitsema lämpöenergia tuotetaan meesauunin polttopäässä olevalla polttimella. Meesauunin polttoaineena käytetään yleensä öljyä tai maakaasua. Polttoaineena voidaan käyttää myös esimerkiksi prosessissa syntyviä hajukaasuja tai purusta kaasutuksella tuotettua tuotekaasua. (Arpalahti et al. 2008)

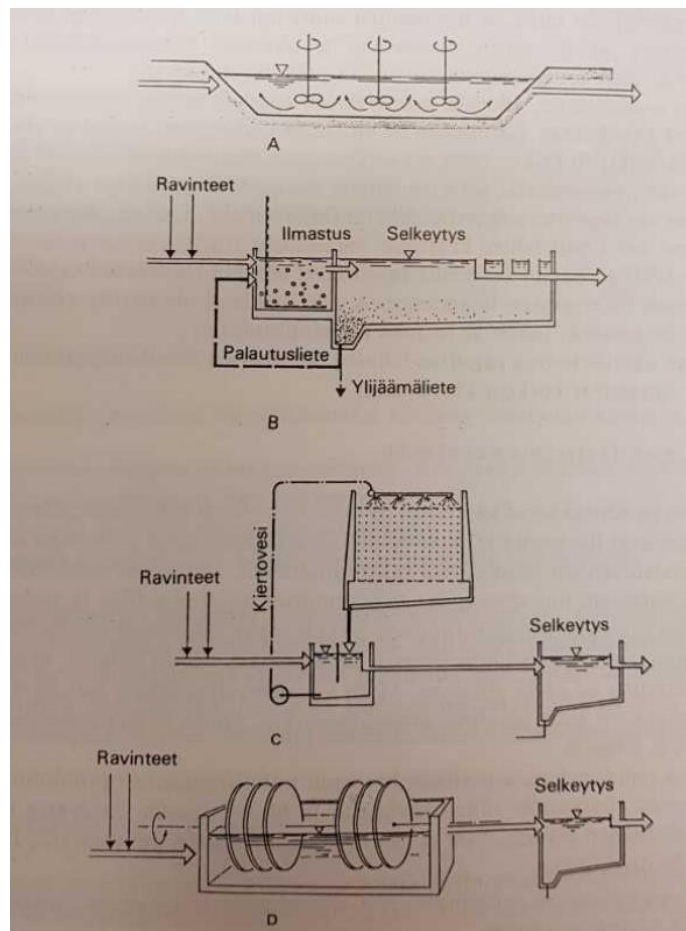
### 2.3 Jätevesien käsittely

Sellutehtaalla tarvittava vesi pumpataan vesistöistä raakavesipumpuilla ja puhdistetaan ennen käyttöä. Sellutehtaalla osa vesistä, esimerkiksi jäädytysvedet, säilyvät puhtaina ja niitä voidaan käyttää uudelleen muissa prosesseissa tai voidaan palauttaa vesistöön ilman puhdistusta. Osa prosessivesistä kuitenkin likaantuu ja täytyy puhdistaa ennen kuin voidaan palauttaa takaisin vesistöön. Prosessijätevesimäärä on valkaisuamatonta massaa tuottavilla sellutehtailla noin 20 – 60 m<sup>3</sup>/t ja valkaistua massaa tuottavilla tehtailla noin 60 – 100 m<sup>3</sup>/t (Hynninen, 2008). Jätevedet sisältävät puujäämien ja liuenneen puumateriaalin lisäksi kemikaaleja ja apuaineita (Pokhrel & Viraraghavan, 2004). Jätevesien puhdistusprosessi koostuu esikäsittely-, primääri-, sekundääri- ja tertiäärivaiheista.

Esikäsittelyvaiheessa jätevedestä poistetaan karkea kiintoaines esimerkiksi välppäyksellä (Hynninen, 2008). Primäärikäsittelyvaiheessa jätevettä puhdistetaan yleensä selkeyttämällä. Selkeytys voidaan toteuttaa gravitaatio- tai flotaatioselkeyttimellä. Gravitaatioselkeytyksessä kiintoainepartikkelien tiheyden on oltava suurempi kuin veden tiheys. Gravitaatioselkeytyksessä kiintoainepartikkelit vajoavat altaan pohjalle painovoiman ansiosta ja syntynyt liete voidaan pumpata lietteenkäsittelyyn. Selkeytynyt vesi poistuu altaan ulkoreunalta tai altaan loppupäästä. Flotaatioselkeytyksessä altaan alkuun johdetaan dispersiovertä, joka on ilmaa sisältävää paineistettua vettä. Paineen pienentyessä ilma vapautuu vedestä ja muodostaa pieniä ilmakuplia, jotka pintaan noustessaan tarttuvat

kiintoaineflokkeihin. Pintaan nousseet kiintoaineflokkit muodostavat lietteen, joka kaavitaan lietekouruun. Jätevedessä olevat raskaammat partikkelit eivät nouse ilmakuplien mukana pinnalle, vaan laskeutuvat pohjalle jonka vuoksi altaissa on oltava pohjakaavinkoneisto. (Hynninen, 2008)

Sekundäärikäsittelyvaiheessa käytetään biologisia menetelmiä, yleensä aktiivilietemenetelmää. Kuvassa 15 on esitetty esimerkkejä biologisista puhdistusmenetelmistä.



Kuva 15 Biologisia puhdistusmenetelmiä. (Hynninen, 1983)  
 A. Ilmastettu lammikko  
 B. Aktiivilietelaitos  
 C. Biosuodatin  
 D. Biologinen kiekkosuodatin.

Jätevedestä poistetaan orgaaniset aineet mikro-organismien avulla, jolloin biologinen hapenkulutus sekä kiintoaineiden ja ravinteiden määrä vähenee. Biologinen puhdistus vaatii tarkat prosessiolosuhteet ja jäteveden laadun. Tämän vuoksi biologinen puhdistus on suojattava neutraloinnilla, tasausaltaalla ja jäähdytyksellä. (Hynninen, 2008)

Tertiäärikäsittelyvaihetta käytetään vain silloin, kun vesistöön päästettävä vesi ei vielä sekundäärikäsittelyn jälkeen ole tarpeeksi puhdasta. Tertiäärikäsittelyssä voidaan käyttää esimerkiksi flotaatiota ja suodatusta kiintoainejäämien ja ravinteiden poistamiseen (Hynninen, 2008).

## 2.4 Sellutehtaan rinnakkaistuotteet

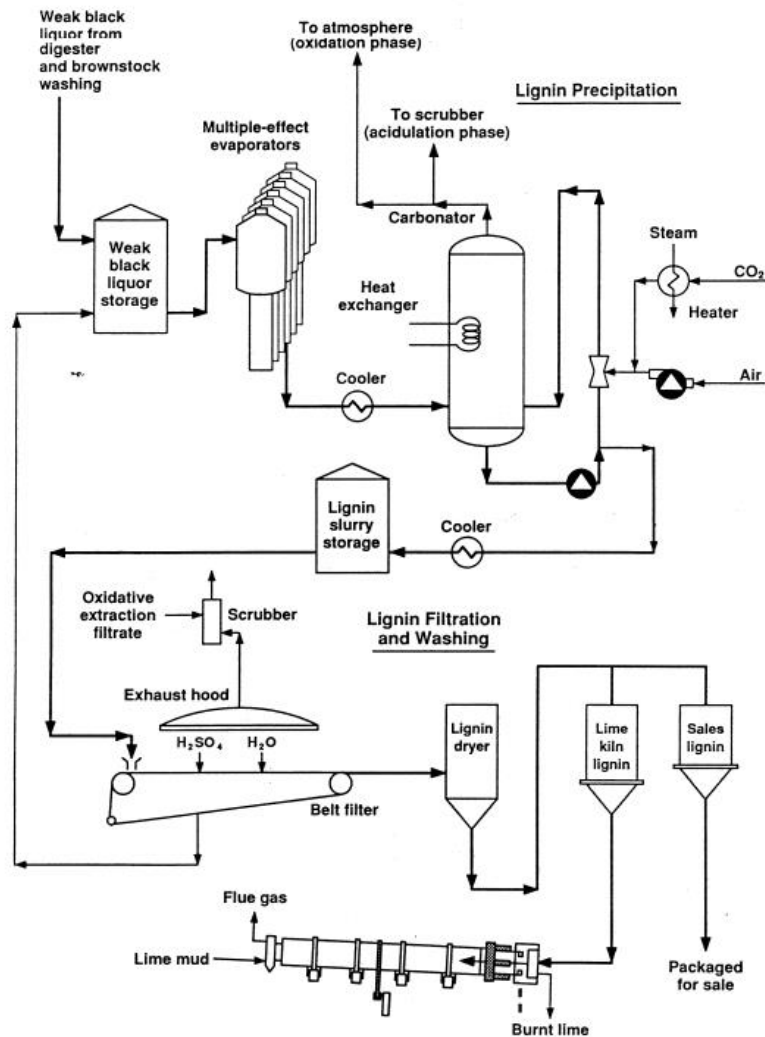
Sulfaattiselluprosessin tuottavuutta voidaan parantaa ottamalla talteen siitä saatavia rinnakkaistuotteita. Tärkeimmät prosessista saatavat rinnakkaistuotteet ovat tärpätti ja mäntyöljy. Tärpätti ja mäntyöljy saadaan puun uuteaineista, jotka ovatkin hyvin hyödynnetty raakapuun aineryhmä (Isotalo, 2004). Ligniinin hyödyntäminen ei ole vielä läheskään samalla tasolla, koska nykyisin lähes poikkeuksetta ligniini poltetaan mustalipeän mukana (Alekhina et al. 2015a). Soodakattila voi muodostua sellun valmistusprosessin pullonkaulaksi, jolloin ligniinin talteenotto mustalipeästä helpottaisi soodakattilan lämpökuormia ja mahdollistaisi selluntuotannon kasvattamisen. (Loutfi et al. 1991)

### 2.4.1 Ligniini

Ligniini on maailman toiseksi yleisin orgaaninen yhdiste, jonka vuoksi sen hyväksikäyttömahdollisuuksia tutkitaan jatkuvasti (Xu et al. 2018). Sulfaattiselluprosessista saatavaa ligniiniä voidaan myymisen lisäksi hyödyntää esimerkiksi meesauunin polttoaineena (Loutfi et al. 1991). Mustalipeän sisältämä ligniini voidaan erottaa ultrasuodatuksella tai saostamalla (Isotalo, 2004).

Yleisimmin ligniini erotetaan saostamalla ja prosessi on esitetty kuvassa 16 (Toledano et al. 2010). Ligniinin saostamista kutsutaan myös LignoBoost-menetelmäksi (Vakkilainen &

Kivistö, 2008) Mustalipeän korkeaa pH:ta (13 – 14) lasketaan yleensä hiilidioksidin avulla ja ligniini saostuu, kun pH on noin 10. Hiilidioksidikäsitelyllä tuotettu ligniini on puhdasta, mutta saanto on vain noin 20 %. Saantoa voidaan parantaa laskemalla mustalipeän pH:ta esimerkiksi rikkihapolla. Saannoksi voidaan saada jopa 85 %, laskemalla liuoksen pH arvoon 5. Ligniinin saanto paranee edelleen pH:ta laskiessa, mutta silloin saostuu myös enemmän hiilihydraatteja ja puhtaus huononee. (Alekhina et al. 2015b) Saostunut ligniini erotetaan mustalipeästä suodattamalla. Suodatuksen yhteydessä ligniini pestään, jonka jälkeen puhdas ligniini kuivataan. Pesuliuos kierrätetään takaisin mustalipeän joukkoon. (Loutfi et al. 1991)

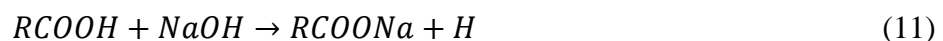


Kuva 16 Ligniinin erottaminen mustalipeästä saostamalla. (Loutfi et al. 1991)

Aiemmin ligniinin erottaminen mustalipeästä ultrasuodatuksella ei ollut mahdollista, koska silloin ei vielä ollut kehitetty alkalin kestäviä membraaneja (Isotalo, 2004). Nykyisin alkalin kestävät membraanit mahdollistavat ligniinin selektiivisen erottamisen mustalipeästä. Selektiivisyys on tässä tapauksessa tärkeää, koska mustalipeän sisältämät alhaisen molekyylipainon omaavat keittokemikaalit tulee saada palautettua takaisin prosessiin. (Wallberg et al. 2003) Ultrasuodatuksessa ei tarvitse lisätä kemikaaleja erotuksen parantamiseksi vaan erottuminen perustuu yhdisteiden molekyylikoon ja huokoskoon väliseen suhteeseen (Toledano et al. 2010). Huokoskoko valitaan sellaiseksi, että keittokemikaalit läpäisevät membraanin mutta suuren molekyylipainon omaava ligniini ei läpäise. Ultrasuodatuksessa on käytetty polymeerisiä membraaneja, mutta mustalipeän korkean lämpötilan ja pH:n vuoksi keraamiset membraanit soveltuvat paremmin prosessiin (Holmqvist et al. 2005; Wallberg et al. 2003).

#### 2.4.2 Mäntyöljy

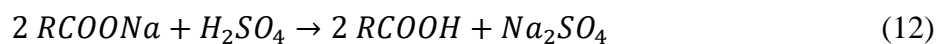
Mäntyöljy on sulfaattisellulosisuon tärkein rinnakkaistuote, jota saadaan puun uuteaineista eli pihkasta. Puun uuteaineet voidaan jakaa kahteen osaan, neutraaliaineisiin ja happoihin. Hapot jaetaan rasva- ja hartsihappoihin, jotka saippuoituvat keittovaiheessa natriumsuoloiksi. (Isotalo, 2004)



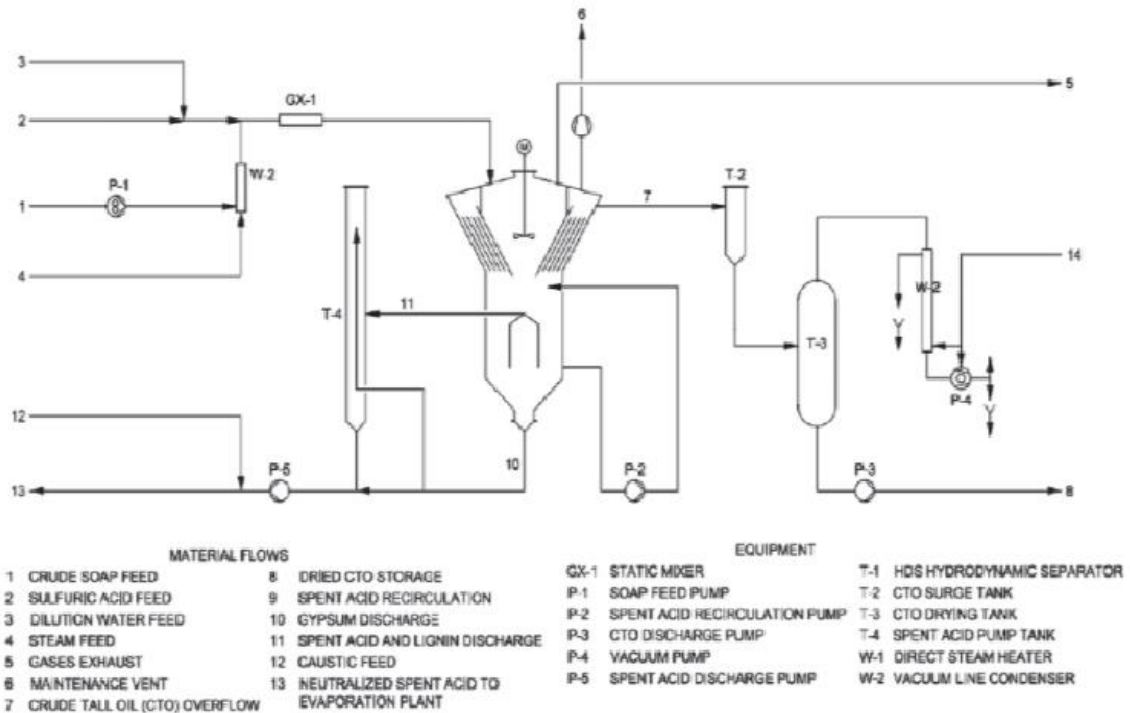
Neutraaliaineet eivät saippuoidu, mutta natriumsuolojen muodostaessa misellejä, voivat misellit liuottaa ja sitoa neutraaliaineita (Laxen & Tikka, 2008). Misellit yhdistyvät muodostaen raakasuopaa, joka mustalipeää kevyempänä nousee pinnalle. Suovan erottaminen mustalipeästä on tärkeää myös sen vuoksi, että suopa heikentää haihduttimien lämmönsiirtoa sekä poltettaessa soodakattilassa kasvattaa rikkihöyryä ja vähentää kattilan hyötysuhdetta (Aro & Fatehi, 2017). Suovan erottamiseen mustalipeästä vaikuttaa useampi tekijä, joista yksi tärkeimmistä on mustalipeän kuiva-ainepitoisuus. (Isotalo, 2004)

Pintaan nousevaa suopaa kerätään ensimmäisenä keittämöltä tulevasta laihamustalipeästä. Laihamustalipeän kuiva-ainepitoisuus on alhainen, jolloin suovan liukoisuus on korkea. Tämän vuoksi mustalipeään jää edelleen suopaa, joka pyritään erottamaan välilipeäsäiliössä. (Aro & Fatehi, 2017) Välilipeäsäiliössä mustalipeän kuiva-ainepitoisuuden tulisi olla 28 – 32 %, jolloin suovan erottuminen olisi tehokkainta. Korkeampi kuiva-ainepitoisuus tai matala lämpötila kasvattaa mustalipeän viskositeettia ja tällöin hidastaa suopapartikkelien pintaan nousemista. (Aro & Fatehi, 2017)

Kerätty suopa sisältää mustalipeää, joka pyritään poistamaan suovankeräyssäiliön ja tasaussäiliöiden avulla. Tasaussäiliöiden jälkeen suopa siirretään mäntyöljykeittämölle, jossa suopa palstoitetaan mäntyöljyksi joko jaksottaisena tai jatkuvatoimisena prosessina. (Laxen & Tikka, 2008) Kuvassa 17 on esitetty jatkuvatoimisen HDS-keittämön (Hydro Dynamic Separation) prosessikaavio, jossa suopa hapotetaan reaktiolinjassa rikkihapon avulla, jolloin natriumsuolat palautuvat happomuotoon



Reaktiossa muodostuu neljä faasia; Mäntyöljyfaasi, ligniini- ja kuitufaasi, emävesifaasi ja kipsifaasi. Emävesifaasi sisältää reaktiossa reagoimattoman rikkihapon lisäksi myös syntynyttä natriumsulfaattia. Yläkartion keskellä olevassa reaktorissa reaktio etenee loppuun, jossa myös faasit erottuvat toisistaan. Mäntyöljy nousee alhaisimman tiheydensä ansiosta lamelliosaan, josta se otetaan talteen ylikaatona. Emävesi- ja kipsifaasit poistetaan HDS-laitteen pohjalta, jonka lisäksi sisäsynteristä poistetun emäveden mukana poistuu suurin osa ligniinistä. Emävesi palautetaan takaisin haihduttamolle mustalipeän sekaan. (Laxen & Tikka, 2008)



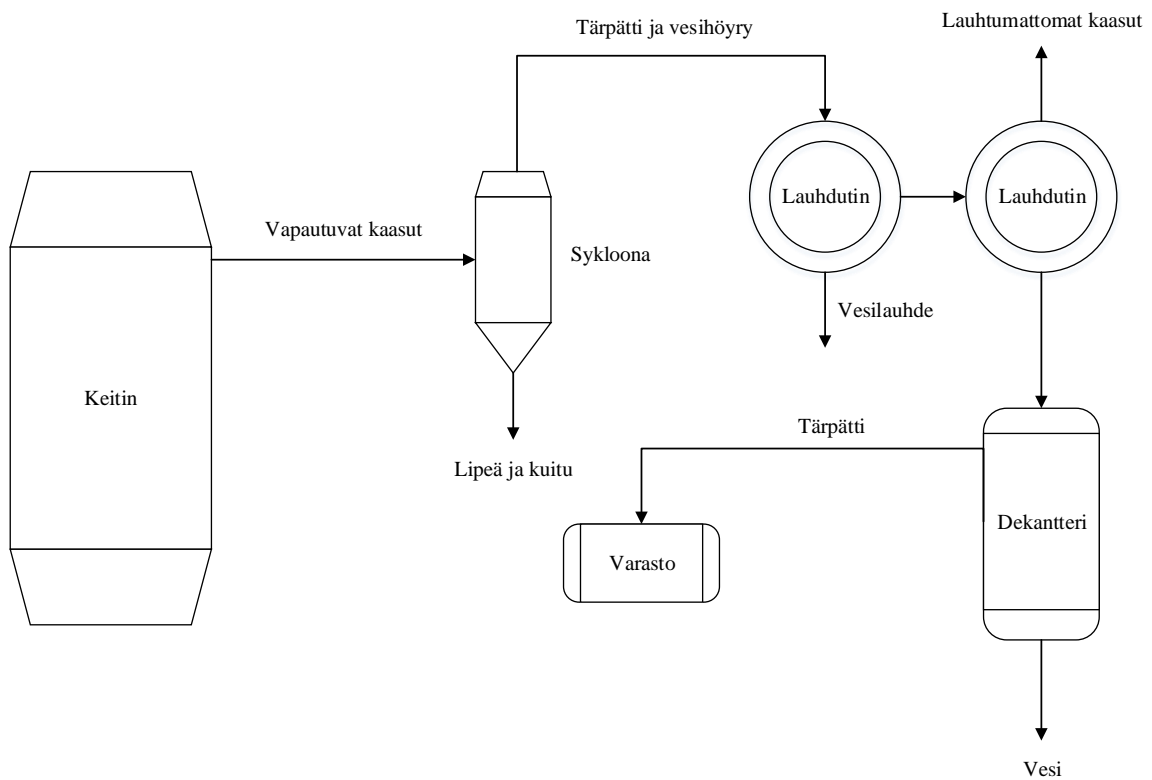
Kuva 17 Mäntyöljyn valmistus HDS-prosessilla. (Laxen & Tikka, 2008)

### 2.4.3 Tärpätti

Tärpätti on mäntyöljyn tapaan puun uuteaineista valmistettu rinnakkaistuote. Tärpättiä valmistetaan pihkan helposti haihtuvista komponenteista eli terpeeneistä. (Kocurek, 1989) Sulfaattisellun valmistusprosessista saatava raakatärpätti koostuu pääasiassa monoterpeeneistä, joista  $\alpha$ -pineeni on yleisin. Havupuut sisältävät monoterpeenien lisäksi myös seskvi- ja diterpeenejä mutta lehtipuut sisältävät suurimmaksi osaksi vain korkeampia terpeenejä ja niiden johdoksia, jonka vuoksi lehtipuista ei voida valmistaa tärpättiä (Gullichsen & Lindeberg, 1999) Havupuista mäntyä käytettäessä tärpättisaanto on 2 – 12 kg sellutonnilta ja kuusta käytettäessä vain 2 – 3 kg/ts (Isotalo, 2004).

Haketta höyrytettäessä ja keiton alkuvaiheessa puusta haihtuvat terpeenit otetaan talteen lauhduttamalla syntyneitä kaasuja. Kaasut sisältävät tärpätin lisäksi höyryä, lipeäpisaroita ja kuituja. Ennen kuin tärpätti voidaan lauhduttaa, poistetaan lipeäpisarat ja kuidut sykloonalla (Kocurek, 1989). Pintalauhduksessa tärpätti ja vesi erotetaan lauhduttamattomista kaasuisista,

jonka jälkeen tärpähti erotetaan vedestä dekantterissa. Tärpähti on veteen huonosti liukeneva ja omaa vettä alhaisemman tiheyden, jonka vuoksi tärpähti voidaan erottaa ylijuoksuna (Gullichsen & Lindeberg, 1999). Erotettu raakatärpähti myydään eteenpäin, jossa tärpähti tislataan jakeisiin ja jatkojalostetaan. (Isotalo, 2004) Veden mukana menetetyt tärpähtiin määrää voidaan vähentää käyttämällä kuvassa 18 esitettyä kaksivaiheista lauhdutusta. Ensimmäisessä lauhduttimessa lämpötila on hieman alle 100 °C, jolloin osa vedestä lauhtuu mutta tärpähti ei. Tällöin toiseen lauhduttimeen menevässä kaasussa tärpähtiin suhde veteen on korkeampi. Toisessa lauhduttimessa tärpähti ja vesi lauhtutetaan noin 50 °C lämpötilassa. (Kocurek, 1989)



Kuva 18 Tärpähti valmistusprosessi jatkuvatoimisella keittimellä. (Kocurek, 1989)

### 3 SULFIDITEETTI

Sulfiditeetti tarkoittaa natriumsulfidin osuutta vaikuttavassa alkalissa. Sulfiditeettiin voidaan vaikuttaa kemikaalien talteenotossa reduktioasteella, kaustisointiasteella ja lisätyillä korvauskemikaaleilla (Arpalahti et al. 2008). Reduktioasteen kasvaessa myös natriumsulfidin määrä kasvaa, kuten myös kaustisointiasteen kasvaessa natriumhydroksidin määrä kasvaa. Reduktioaste ja kaustisointiaste pyritään pitämään prosessille optimaalisella tasolla, mutta korvauskemikaaleilla tasapainotetaan prosessissa syntyneitä kemikaalihäviöitä. Jotta sulfiditeetti saadaan pysymään tasaisena pitkiä aikavälejä, tulee kemikaalitase olla tarkasti tiedossa. Tällöin pystytään lisäämään tai poistamaan oikeaa kemikaalia tarpeen mukaan. Merkittävimpiä tekijöitä korvauskemikaalien lisäksi ovat mäntyöljyn palstoitukseen tarvittava rikkihappo ja soodakattilan tuhkan poistaminen.

Kemikaalitaseen hallitsemiseksi tulee tietää prosessin staattinen tasapainotila ja aika, joka kuluu muutoksen näkymiseen. Lisäksi tulee tietää prosessin dynaaminen tila, eli suunta mihin prosessi on menossa sekä häiriöiden varalle on oltava ohjausstrategia. (Sebbas, 1983) Prosessiolosuhteiden hallitsemisen lisäksi kemikaalitaseen tuntemisella saadaan myös minimoitua tuotantokustannuksia (Andersson, 2014). Sulfiditeetin kannalta tärkeintä on hallita rikki- ja natriumtase. Tyypillisesti sulfiditeetti on sulfaattiselluprosessissa noin 25 – 45 %, riippuen puulajista. Havupuuta käytettäessä sulfiditeetti on tyypillisesti noin 35 – 40 %. (Gustafsson et al. 2011)

#### 3.1 Vaikutukset sellutehtaalla

Suuret vaihtelut sulfiditeetissa aiheuttavat ongelmia sellutehtaan eri osastoilla. Sellun keiton kannalta korkeampi sulfiditeetti on hyvä, koska tällöin ligniini liukenee nopeammin ja keittotapahtuma on nopeampi (Gustafsson et al. 2011). Kuitenkin sulfiditeetin ollessa yli 40 %, ei saavuteta enää merkittävästi parempaa saantoa tai massan ominaisuuksia, vaan silloin hajukaasujen määrä ja korroosion riski kasvaa (Isotalo, 2004). Alhainen sulfiditeetti sen sijaan aiheuttaa hitaamman keiton lisäksi myös alhaisemman saannon ja huonomman lujuuden (Gustafsson et al. 2011).

Soodakattilalla korkea sulfiditeetti aiheuttaa ongelmia, koska tällöin savukaasujen mukana kulkeutuu enemmän orgaanista ainetta, joka tarttuu lämmönsiirtopinnoille ja aiheuttaa soodakattilan tukkeutumista (Vakkilainen, 2005). Soodakattilan likaantuminen huomataan helpoimmin painehäviön, savukaasun lämpötilan ja höyryn/veden lämpötilan mittauksista. Rikkimäärän kasvaessa myös korroosioriski kasvaa, koska rikki muodostaa teräsputken pinnalle suojaavan rautaoksidikerroksen sijasta rautasulfidikerroksen (Sebbas et al. 1983). Lämmönsiirtopinnan likaantuminen pienentää kaasunvirtausaluetta, jolloin savukaasun nopeus ja painehäviö lämmönsiirtopinnan yli kasvaa. Kun painehäviö kasvaa tarpeeksi suureksi, ei savukaasupuhallin anna tarpeeksi painetta ja virtausta, jolloin soodakattilan kuormia on vähennettävä tai ajettava alas pesua varten. Tulistimien likaantuminen heikentää lämmönsiirtoa, jolloin höyryn lämpötila alenee. Liian alhainen päähöyryn lämpötila vaatii soodakattilan alasajon pesua varten. Lisäksi alhaisella sulfiditeetilla muodostuu enemmän pölypäästöjä, koska tällöin pöly sisältää enemmän karbonaattia, joka on vaikea ottaa talteen sähkösuodattimilla. (Vakkilainen, 2005)

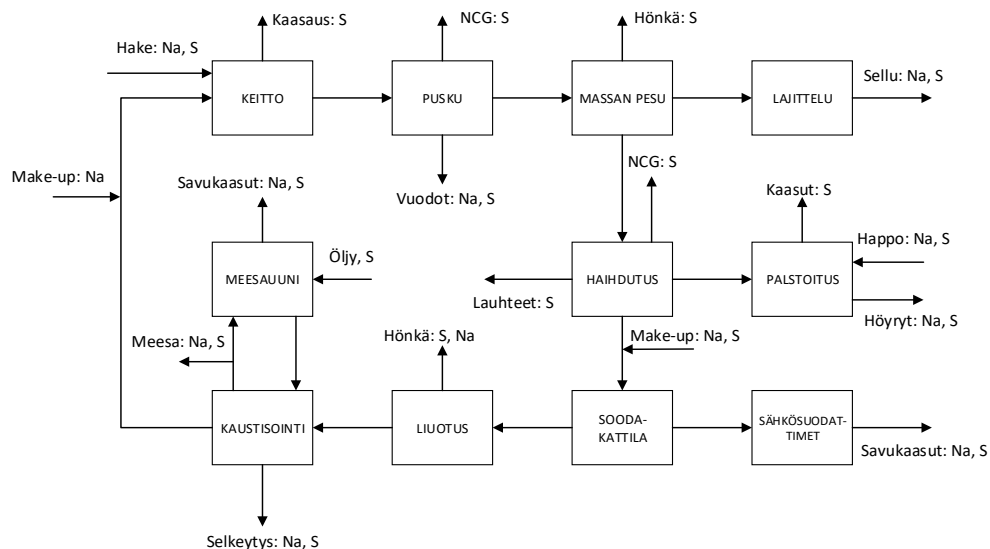
Sulfiditeetin kasvaessa myös viherlipeän natriumsulfidin pitoisuus kasvaa ja väkevyyden säilyessä muuttumattomana, natriumkarbonaatin pitoisuus pienenee. Tämä aiheuttaa vähäisemmän kalkin tarpeen kaustisoinnissa, joka johtaa myös meesauunin polttoaineen kulutuksen vähenemiseen. Kuitenkin energiatehokkuuden kannalta matala sulfiditeetti on parempi, koska korkealla sulfiditeetilla keittämön, haihduttamon ja pumppaukseen käytetyn energian kulutus kasvaa. (Kotilainen, 1984)

Tärkeää olisikin löytää mahdollisimman matala sulfiditeettitaso, jolla vielä saavutettaisiin tehokas keittotapahtuma ilman että hajukaasujen määrä, korroosio tai kattilan tukkeutuminen lisääntyisi.

### 3.2 Rikki- ja natriumtase

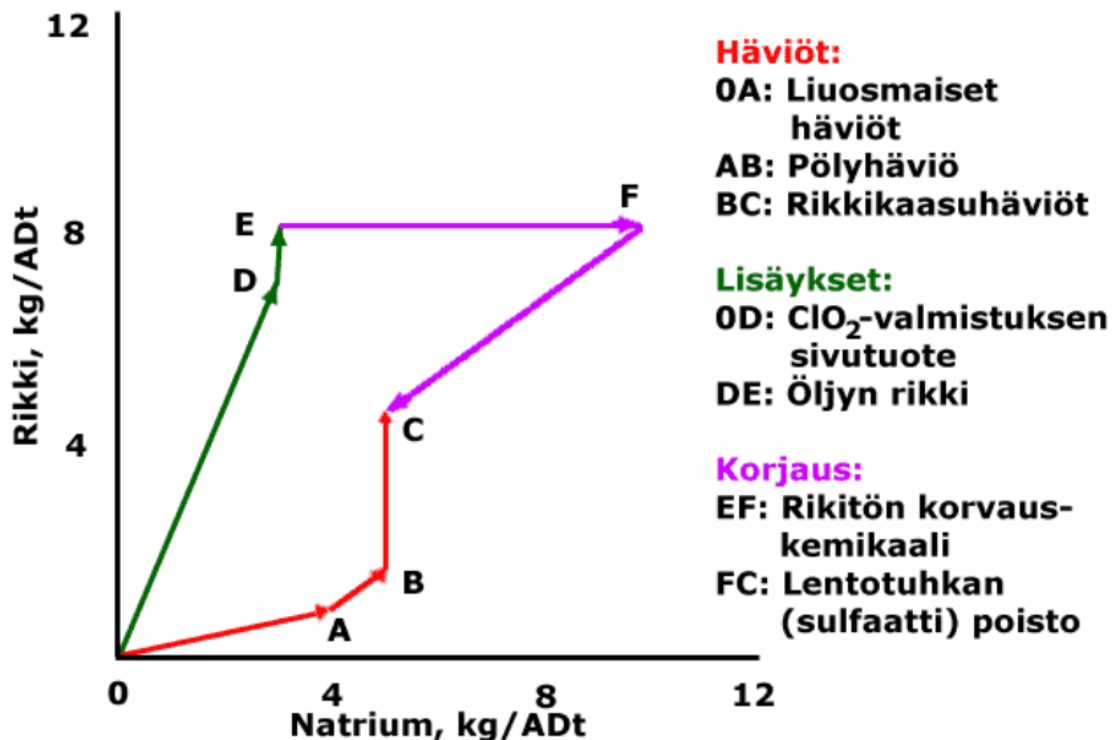
Sellutehtaan kemikaalitase käsittää rikki/natrium -tasapainon lisäksi myös kalkkihäviöt ja muut kemikaalikiertoon tulevat aineet. Kalkkihäviöitä varten kalkkikiertoon lisätään

kalsiumoksidia tai kalsiumkarbonaattia (Arpalahti et al. 2008). Kemikaalikiertoon tulevista muista aineista yleisimpiä ovat kalium ja kloridi. Kaliumin ja kloridin rikastuessa kiertoon, ne aiheuttavat suurempaa energiantarvetta esimerkiksi haihdutuksessa, kapasiteetin alenemista sekä soodakattilan korroosiota ja tukkeutumista (Vakkilainen, 2005). Kalium ja kloori tulevat kemikaalikiertoon enimmäkseen puun, veden ja kemikaalien mukana (Sebbas, 1983). Kuvassa 19 on esitetty sellunvalmistusprosessin yleisimmät rikki- ja natriumpäästöt sekä tulevat virrat. Silloin kun prosessiin tulevien ja lähtevien aineiden konsentraatiot ovat vakiot, on kemikaalikierto tasapainossa. Tällöin myös esimerkiksi sulfiditeetti on vakio. (Sebbas, 1983)



Kuva 19 Yleisimmät rikki- ja natriumpäästöt sekä prosessiin tulevat virrat. (Partanen, 2015)

Kemikaalitaseen laskemiseen tarvitaan kaikki prosessiin sisään tulevien ja siitä lähtevien aineiden määrät. Yleensä rikin ja natriumin määrät ilmoitetaan kilogrammoina ilmakeivattua sellutonna kohti (kg/ADt). Rikki- ja natriumtasetta voidaan havainnollistaa vektoridiagrammin avulla, jossa x-akselilla on prosessin natriumin määrä ja y-akselilla rikin määrä. Kuvassa 20 on esitetty vektoridiagrammi, jossa punaisella esitetään häviöiden määrää ja vihreällä lisäysten määrää. Rikki- ja natriumtase saadaan tasapainoon tekemällä korjaukset, jotka kuvassa ovat esitetty violetilla.



Kuva 20 Vektoridiagrammia käytetään rikki- ja natriumtaseeseen havainnollistamiseksi. (Knowpulp, 2016)

### 3.2.1 Rikin ja natriumin lähteet

Merkittävimpiä rikin ja natriumin lähteitä kemikaalikierrrossa ovat prosessiin lisättävät kemikaalit. Mäntyöljyn palstoituksessa tarvittavan rikkihapon mukana kemikaalikiertoon tulee pelkästään rikkiä, samoin kuin jos meesauunin polttoaineena käytetään öljyä. Kemikaalitasetta tasapainotetaan korvauskemikaalien avulla, jotka yleisesti ovat kalsiumoksidi, natriumsulfaatti ja natriumhydroksidi. Prosessiin lisättyjen kemikaalien lisäksi rikkiä ja natriumia kemikaalikiertoon tulee hakkeen ja raakaveden mukana. Sellutehtailla voidaan valmistaa valkaisuun tarvittavaa klooridioksidia, jossa syntyy sivutuotteina natrium- ja rikkiyhdisteitä. Klooridioksidin valmistuksen lisäksi kemikaalitasessa tulee huomioida vesien pH:n säädössä käytettävä natriumhydroksidi ja rikkihappo. (Sebbas, 1983)

Mäntyöljyn palstoituksessa suopa hapotetaan mäntyöljyksi, jolloin syntyy natriumsulfaatti - pitoista emävettä. Mahdollisimman suljettuun kemikaalikiertoon pyrkiessä emävesi johdetaan takaisin haihduttamolle, jolloin rikin määrä kemikaalikierrossa kasvaa. Meesauunin polttoaineena voidaan käyttää öljyä, jolloin öljyn sisältämä rikki sitoutuu osittain poltettuun kalkkiin (Sebbas, 1983). Viherlipeän joukkoon lisättäessä poltetun kalkin rikkipitoisuus kasvattaa rikin määrää kemikaalikierrossa.

Talteenottolinjalla syntynyttä kalkkihäviötä joudutaan korvaamaan korvauskalkilla, joka sisältää rikkiä ja natriumia. Kemikaalikierrossa syntynyttä natriumhäviötä korvataan yleisesti joko natriumsulfaatilla tai natriumhydroksidilla, riippuen rikki- ja natriumtaseesta. (Sebbas, 1983) Natriumsulfaatin käyttö kasvattaa natriumin määrän lisäksi myös sulfiditeettia, jota yleensä ei ole tarpeen kasvattaa. Kemikaalikiertojen sulkeminen kasvattaa rikin määrää prosessissa, jolloin myös sulfiditeetti pyrkii kasvamaan. Tästä syystä usein natriumhäviöiden korvaamiseen käytetään natriumhydroksidia, jolla saadaan samalla hallittua myös sulfiditeettia.

Puu sisältää epäorgaanisia aineita, kuten rikkiä ja natriumia, joiden määrä on puulajin lisäksi riippuvainen puun kasvun ympäristöolosuhteista ja sijainnista (Alén, 2000). Hakkeen mukana prosessiin tulee rikkiä noin 0,30 – 0,50 kg S/ADt ja natriumia noin 0,05 – 0,10 kg Na/ADt (Hankasalmi, 1996). Sellutehtaiden veden käytön määrä on pienentynyt vuosien saatossa, mutta tarvittavan raakaveden mukana tulee edelleen pieniä määriä rikkiä ja natriumia.

### 3.2.2 Rikin ja natriumin häviöt

Kemikaalikierron rikin ja natriumin häviöiden määrät vaihtelevat tehdaskohtaisesti, mutta kuvasta 19 huomataan, että prosessista ei voi poistua pelkästään natriumia, vaan samassa virrassa poistuu aina myös rikkiä. Suurin osa natriumhäviöistä tapahtuu liuosmuodossa, jolloin poistunut rikin määrä on suoraan verrannollinen liuoksen natrium/rikki -suhteeseen (Sebbas, 1983). Sen sijaan prosessista voi poistua pelkästään rikkiä TRS -kaasujen (total

reduced sulfur) ja hapettuneiden kaasujen mukana. TRS -kaasut ovat yleensä sekoitus rikkivetyä ( $\text{H}_2\text{S}$ ), metyylimerkaptania (MM), dimetyylisulfidia (DMS) ja dimetyylidisulfidia (DMDS). Hapettuneet kaasut ovat rikkidioksidia ( $\text{SO}_2$ ) ja rikkitrioksidia ( $\text{SO}_3$ ). (Saturnino, 2012)

Eniten natriumia ja rikkiä häviää pesuhäviöiden, mustalipeän haihdutuksen ja savukaasujen mukana. Lisäksi häviöitä esiintyy prosessissa poistettavien lauhteiden ja viherlipeästä suodatuksella poistettavan sakan mukana. Taulukossa II on havainnollistettu missä muodossa häviöitä tapahtuu ja mistä lähteestä. Sellun pesulla vaikutetaan siihen, kuinka paljon natriumia ja rikkiä poistuu kemikaalikierrosta sellun mukana olevassa pesuliuksessa. Osa natriumista on myös sitoutuneena kuituihin, mutta rikki poistuu pelkästään pesuliuksen mukana.

Taulukko II Sellun valmistusprosessissa syntyvien häviöiden lähteet ja muodot. (Sebbas, 1983)

| <b>Kohde</b>                 | <b>Häviöiden muoto</b>                         |
|------------------------------|--|
| Keitto                       | H <sub>2</sub> S, MM, DMS, DMDS                |
| Pesu                         | H <sub>2</sub> S, MM, DMS, DMDS                |
| Haihdutus                    | H <sub>2</sub> S, MM, DMS, DMDS                |
| (Mustalipeän hapetus)        | H <sub>2</sub> S, MM, DMS, DMDS                |
| Soodakattila                 | H <sub>2</sub> S, SO <sub>2</sub> , pöly       |
| Sulan liuottaja              | H <sub>2</sub> S, pöly                         |
| Mäntyöljyn palstoitus        | H <sub>2</sub> S                               |
| Meesauuni                    | H <sub>2</sub> S, SO <sub>2</sub> , pöly       |
| Hajukaasujen poltto          | SO <sub>2</sub>                                |
| Viherlipeäsakka, meesa       | lipeä  |
| Satunnaiset häviöt ja vuodot | H <sub>2</sub> S, MM, DMS, DMDS, pöly, lipeä   |
| Diffuusit häviöt             | H <sub>2</sub> S, MM, DMS, DMDS, pöly, lipeä   |
| MM                           | CH <sub>3</sub> SH                             |
| DMS                          | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S              |
| DMDS                         | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> |
| Pöly                         | Pääasiassa Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :a  |

Taulukosta II huomataan, että pelkistyneitä rikkiyhdisteitä sisältäviä hajukaasuja syntyy useissa sellun valmistuksen osaprosesseissa. Hajukaasut voidaan jakaa neljään tyyppiin:

väkevät hajukaasut (CNCG), laimeat hajukaasut (DNCG), hakesiilon höngät ja stripperikaasut. Väkevät hajukaasut sisältävät 10 % TRS -kaasuja ja niitä syntyy keitossa, haihdutuksessa ja vahvalipeäsäiliöissä. Laimeiden hajukaasujen TRS -pitoisuus on alle 0,1 % ja niitä syntyy massan pesussa, varastosäiliöissä, meesasuotimella ja kaustisointisäiliöissä. Hakesiilon höngät ovat tärpätihöyryä sisältäviä laimeita hajukaasuja, jonka vuoksi tärpäti tulee erottaa ennen kuin se voidaan sekoittaa laimeiden hajukaasujen joukkoon. Stripperikaasut sisältävät tyypillisesti noin 50 % vesihöyryä ja 50 % metanolia, joiden lisäksi pieniä pitoisuuksia TRS -kaasuja, etanolia ja tärpätiä. (Holmlund & Parviainen, 1999) Rikkipitoiset hajukaasut poltetaan, tyypillisesti meesauunissa tai soodakattilassa, jolloin rikkiyhdisteet hapettuvat rikkidioksidiksi. Savukaasujen rikkipäästöihin kiinnitetään nykyisin paljon huomiota, jonka vuoksi rikkipitoisuuksia pienennetään savukaasupesureilla. Rikkipitoiset yhdisteet siirtyvät pesuveteen, joka voidaan käsitellä jätevesien käsittelylaitoksella. (Kara, 1992)

Rikki- ja natriumhäviöitä syntyy lauhteiden poiston ja satunnaisten ylikaatojen lisäksi myös viherlipeän suodatuksessa erottuneen soodasakan mukana. Suurin osa kemikaalikierron rikki- ja natriumhäviöistä syntyy poistettaessa soodakattilan sähkösuotimilta saatua tuhkaa. (Sebbas, 1983)

### 3.3 Sulfiditeetin hallinta

Jotta sulfiditeetti voidaan saada hallintaan, tulee prosessissa ensin saavuttaa rikki- ja natriumtasapaino. Rikki- ja natriumtasapainon saavuttamiseksi tehdyt korjaukset voidaan toteuttaa lisäämällä tai poistamalla kemikaalia. Nykyisin etenkin Pohjoismaissa sellutehtaiden sulfiditeetti pyrkii nousemaan, jonka vuoksi korjaavat toimenpiteet tulee olla rikkipitoisuutta pienentäviä (Sebbas, 1983).

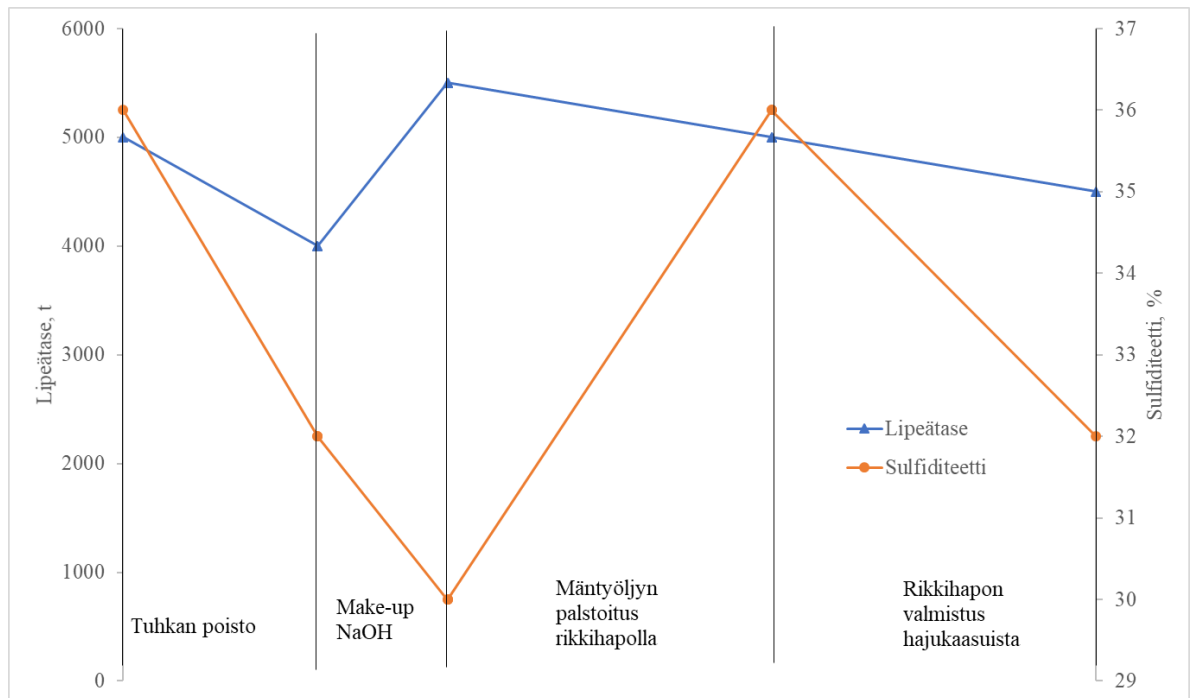
Rikki- ja natriumtasapainon saavuttamiseksi tehty korjaus vaikuttaa myös sellutehtaan lipeävarantoon, jota arvioidaan prosessin sisältämän natriumin määrällä. Esimerkiksi kuvan 20 tapauksessa sulfiditeetti saadaan laskemaan poistamalla soodakattilan tuhkaa. Tällöin

myös natriumin määrä vähenee, jonka vuoksi prosessiin on lisättävä rikitöntä korvauskemikaalia, esimerkiksi natriumhydroksidia. Ilman korvauskemikaalin lisäystä lipeätase pienenee. Tämän vuoksi rikki- ja natriumtasapainon saavuttamisessa tulee ottaa huomioon prosessin tilanne, koska esimerkiksi jos lipeävarannot ovat alhaiset, ei prosessista kannata poistaa natriumpitoisia kemikaaleja. Tällöin korkeaa sulfiditeettiä voidaan hallita lisäämällä rikitöntä korvauskemikaalia, jolloin rikki/natrium -suhde ja sulfiditeetti pienenee. Sen sijaan alhaisen sulfiditeetin tilanteessa voidaan lisätä rikkipitoista kemikaalia, jolloin sekä sulfiditeetti että lipeävarannot kasvavat.

Yleisesti rikki- ja natriumtasetta hallitaan soodakattilan tuhkan poistamisella, jolloin natriumsulfaatti- ja natriumkarbonaattisuolat liuotetaan veteen ja johdetaan jätevesien käsittelyyn. Samalla kemikaalikierrosta saadaan poistettua kaliumia ja kloridia, jotka kemikaalikiertoon rikastuessaan aiheuttavat korroosiota ja likaantumista soodakattilassa. (Sirén, 2008) Tällöin hukataan myös prosessille tärkeää natriumia ja kuormitetaan ympäristöä, jonka vuoksi tuhkalta on pyritty kehittämään muita käyttökohteita. Mahdollisia tuhkan käyttökohteita ovat esimerkiksi natriumsulfaatin puhdistaminen markkinoille kelpaavaksi raaka-aineeksi tai rikkihapon valmistus. Rikkihappoa on myös mahdollista valmistaa prosessissa syntyvistä hajukaasuista ja rikkitasetta voidaan hallita myös palstoittamalla mäntyöljy hiilidioksidilla ja käsittelemällä mustalipeää. (Sirén & Parviainen, 2008)

Kuvassa 21 on esitetty merkittävimpien tekijöiden yksittäistä vaikutusta sulfiditeettiin ja lipeätaseeseen. Esimerkiksi tuhkan poistamisella sekä sulfiditeetti että lipeätase pienenee. Lipeätasetta saadaan nostettua make-up NaOH:lla, mutta pelkällä korvauskemikaalilla sulfiditeetti alenee, koska mistään ei tule prosessiin rikkiä. Sen sijaan mäntyöljyn palstoitukseen käytettävä rikkihappo kasvattaa sulfiditeettiä, mutta mikäli mitään korvauskemikaalia ei käytetä, lipeätase pienenee häviöiden johdosta. Näiden kolmen tekijän arvojen määrittämisellä voidaan saavuttaa tilanne, jolloin lipeätase ja sulfiditeetti pysyvät tasapainossa. Rikkihapon valmistus hajukaasuista alentaa sulfiditeettiä ja lipeätasetta tuhkan poistamisen tapaan, mutta lipeätase ei alene yhtä paljon johtuen siitä, että lipeätaseeseen

pieneneminen johtuu ainoastaan normaaleista häviöistä. Tällöin myös tarvittavan korvauskemikaalin tarve vähenee.

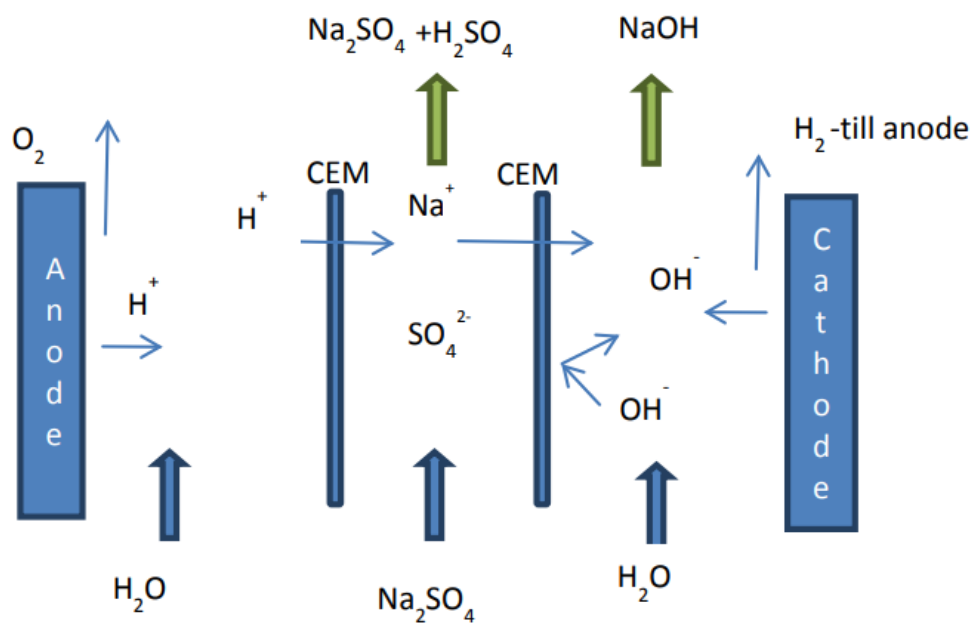


Kuva 21 Merkittävimpien tekijöiden vaikutus sulfiditeettiin ja lipeätaseeseen.

### 3.3.1 Soodakattilan tuhkan käsittely

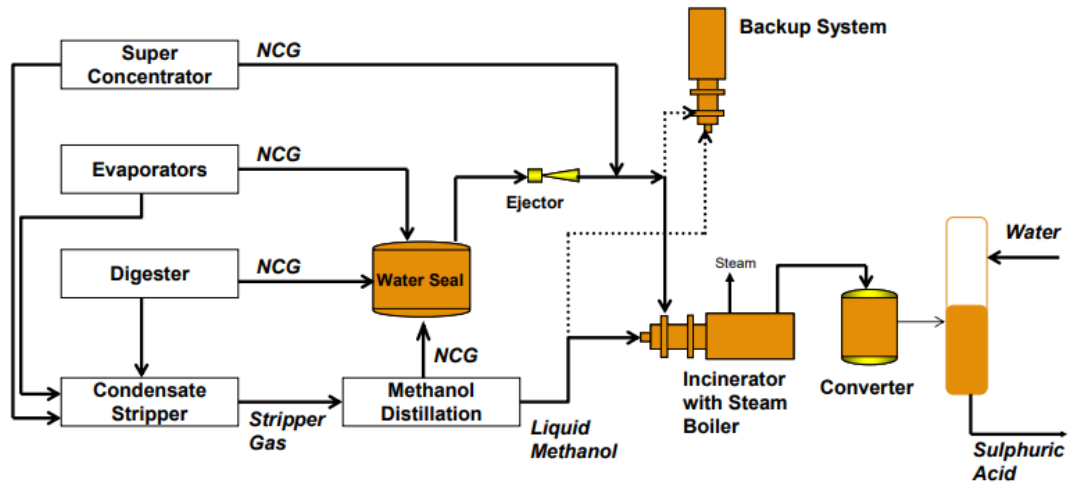
Kaliumin ja kloridin poistaminen soodakattilan tuhkan mukana perinteisin menetelmin aiheuttaa myös natriumhäviöitä, jonka vuoksi on kehitetty menetelmiä tuhkan puhdistamiseen kaliumista ja kloridista. Menetelmät perustuvat siihen, että tuhka liuotetaan veteen, jolloin pääosa kaliumista ja kloridista liukenee samalla kun natriumsulfaatti pysyy kiinteässä olomuodossa. Seuraavassa vaiheessa kiinteä natriumsulfaatti erotetaan nesteestä sentrifugoimalla tai suodattamalla, jonka jälkeen natriumsulfaatti voidaan palauttaa haihduttamolle ja neste johdetaan jätevesien käsittelyyn. (Niemelä et al. 2001) Kyseisellä menetelmällä kemikaalikierrosta poistetaan vain kaliumia ja kloridia, jolloin rikki- ja natriumtase ei muutu. Tämän vuoksi on tutkittu, voisiko tuhkan sisältämän natriumsulfaatin puhdistaa markkinoille myytäväksi raaka-aineeksi. Natriumsulfaatin markkinat ovat pienet, jonka vuoksi sen laajamittainen tuotanto ei olisi kannattavaa. (Sirén & Parviainen, 2008)

Tuhkasta voidaan valmistaa arvokkaampia tuotteita, kuten esimerkiksi natriumsulfaatin elektrohydrolyysillä saadaan rikkihappoa ja natriumhydroksidia. Rikkihapon ja natriumhydroksidin oma tuotanto vähentäisi merkittävästi ostettavien kemikaalien määrää, jonka lisäksi tällöin olisi myös mahdollista säätää kemikaalikierrosta poistettavan rikin määrää. Elektrohydrolyysissä vesi hajotetaan elektrodeilla vety- ja hydroksyyli-ioneiksi. Kationin- ja anioninvaihtokalvojen avulla natrium yhdistyy hydroksyyli-ionin kanssa ja vetyioni sulfaatti-ionin kanssa muodostaen natriumhydroksidia ja rikkihappoa. Kuvassa 22 on esitetty elektrohydrolyysikennon toimintaperiaate. Natriumsulfaatin elektrohydrolyysi ei kuitenkaan ole vielä laajamittaisessa käytössä johtuen korkeista operointikustannuksista. (Lundblad, 2012)



Kuva 22 Periaatekuva kolmilokeroisesta elektrohydrolyysikennosta (Lundblad, 2012)



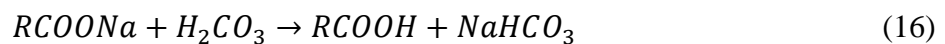


Kuva 23 Rikkihapon valmistusprosessi hajukaasuista. (Veijonen et al. 2005)

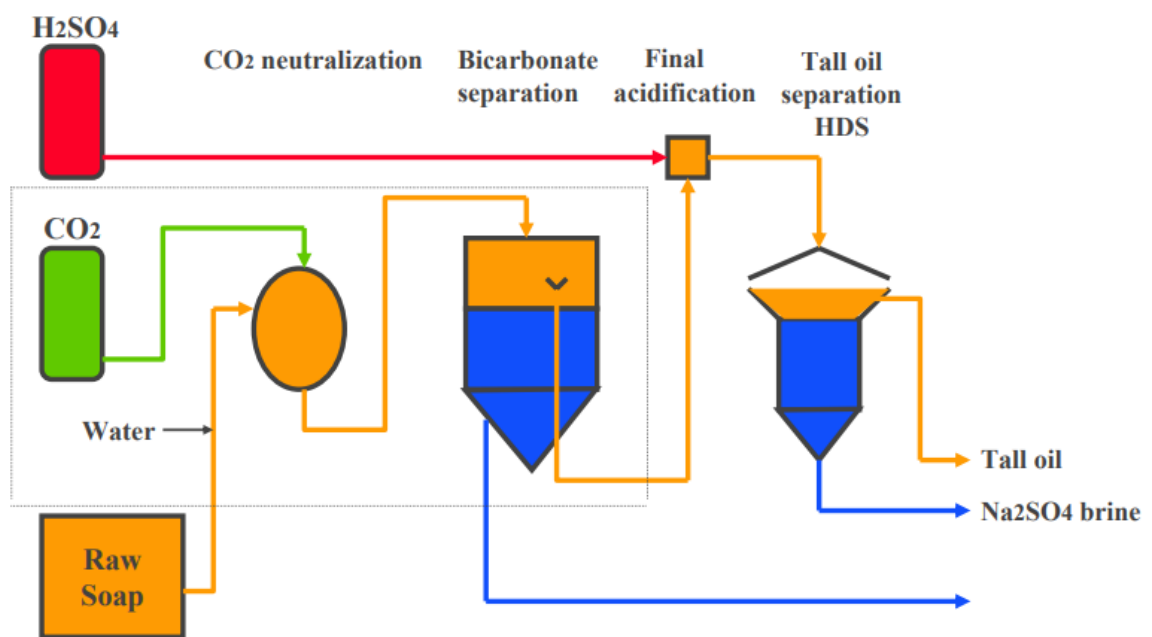
### 3.3.3 Mäntyöljyn palstoitus hiilidioksidilla

Mäntyöljyn palstoituksessa käytettävä rikkihappo kasvattaa suuresti rikin määrää kemikaalikierrossa, ja tätä määrää voidaan pienentää tekemällä mäntyöljyn palstoitus kaksivaiheisesti. Ensimmäisessä vaiheessa raakasuojaa käsitellään hiilidioksidilla ja toisessa vaiheessa perinteiseen tapaan rikkihapolla. Tällä tavoin käytetyn rikkihapon määrää voidaan korvata noin 30 – 50 %. (Veijonen et al. 2005)

Kuvassa 24 on esitetty prosessikaavio, jossa ennen rikkihappopalstoitusta on hiilidioksidikäsitely. Hiilidioksidireaktorissa vesi ja hiilidioksidi muodostavat hiilihappoa, jolloin pH alenee ja natriumsuolat palautuvat happomuotoon



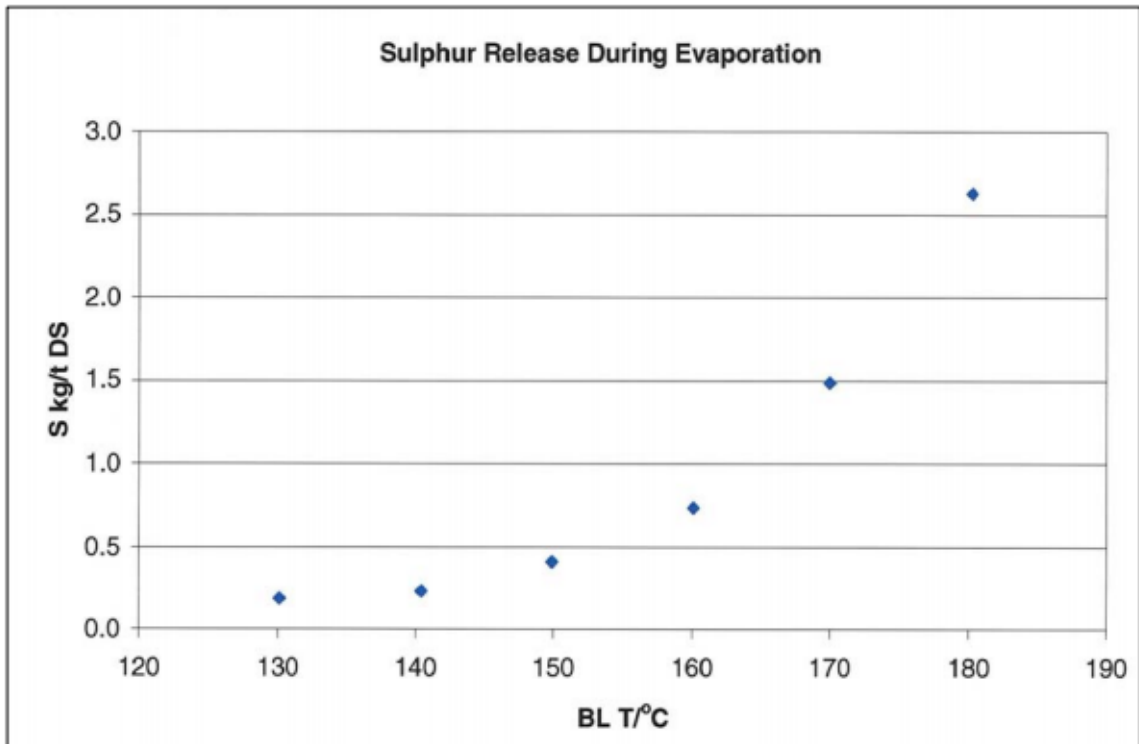
Syntynyt natriumbikarbonaatti erotetaan öljyisestä suovasta, joka voidaan käsitellä seuraavaksi rikkihapolla. Natriumbikarbonaattipitoinen vesi voidaan johtaa kaustisointiin, jossa siitä valmistetaan natriumhydroksidia. (Veijonen et al. 2005) Hiilidioksidilla palstoitettun mäntyöljyn saanto on alhainen, jota voitaisiin parantaa käyttämällä lisäksi veteen sekoittumatonta liuotinta (esimerkiksi heksaani) tai ylikriittisiä olosuhteita, mutta tällöin mäntyöljyn tuottaminen olisi kalliimpaa (Aro & Fatehi, 2017).



Kuva 24 Mäntyöljyn palstoitus hiilidioksidilla (Veijonen et al. 2005)

### 3.3.4 Mustalipeän käsittely

Soodakattilan toimintaa voidaan parantaa kasvattamalla mustalipeän kuiva-ainepitoisuutta. Tällöin soodakattilan kapasiteetti ja hyötysuhde kasvaa sekä rikkidioksidipäästöt vähenevät (Hupa et al. 1999). Samalla haihdutuksessa vapautuvien rikkipitoisten kaasujen määrää kasvaa ja kuvassa 25 on esitetty niiden riippuvuus mustalipeän lämpötilaan. Mustalipeän kuiva-ainepitoisuuden noustessa myös viskositeetti kasvaa nopeasti, joka vaikeuttaa sen käsittelyä haihduttimen ulkopuolella (Kiiskilä & Virkola, 1985). Alhaisempi viskositeetti voidaan saavuttaa käyttäen mustalipeän lämpökäsittelyä tai superväkevointiä. (Sirén, 2008)



Kuva 25 Mustalipeän haihdutuksessa vapautuvan rikin määrän suhde mustalipeän lämpötilaan. (Sirén, 2008)

Mustalipeän lämpökäsittely tehdään ennen haihduttamon 1-vaihetta ja siinä lipeän pitkät hiilihydraattiketjut pilkotaan, jolloin viskositeetti alenee. Lämpökäsittely tehdään reaktorissa, jonka lämpötila on noin 180 – 185 °C ja viipymäaika noin 30 minuuttia. Lämpökäsittelyssä syntyneet rikkiptoiset lauhteet siirretään lipeän esilämmittimiin, joissa lauhtumattomat kaasut muodostavat erittäin väkevän hajukaasun. Mustalipeä haihdutetaan seuraavaksi 1-vaiheessa ja lämpökäsittelyn avulla on mahdollista saavuttaa 80 % kuiva-ainepitoisuus. (Hupa et al. 1999)

Mustalipeän superväkevöinnissä mustalipeä syötetään superväkevöintiyksikköön, jossa haihduttamiseen käytetään normaalia korkeamman paineen omaavaa höyryä. Yleisesti haihdutuksessa käytetään 3 – 4 bar paineista höyryä, mutta superväkevöinnissä käytetään 8 bar paineista höyryä (Olausson & Wennberg, 1999). Yksikön jälkeen lipeä johdetaan

paisunta-astiaan, jossa lopullinen väkevöityminen tapahtuu. Superväkevöinnillä on mahdollista saavuttaa 85 % kuiva-ainepitoisuus.

Mustalipeän lämpökäsittelyllä ja superväkevöinnillä tuotetut väkevät hajukaasut sisältävät normaalia hajukaasua enemmän rikkiä, noin 3 – 6 kg S/ADt. Rikki- ja natriumtase ei muutu, jos näitä rikkipitoisia hajukaasuja ei käsitellä erikseen ja poisteta kemikaalikierosta. Mikäli näitä hajukaasuja käytetään esimerkiksi rikkihapon valmistukseen, voidaan rikki- ja natriumtase saada tasapainoon ilman soodakattilan tuhkan poistamista. (Sirén & Parviainen, 2008)

#### 4 SULFIDITEETIN SÄÄTÖJÄRJESTELMÄT

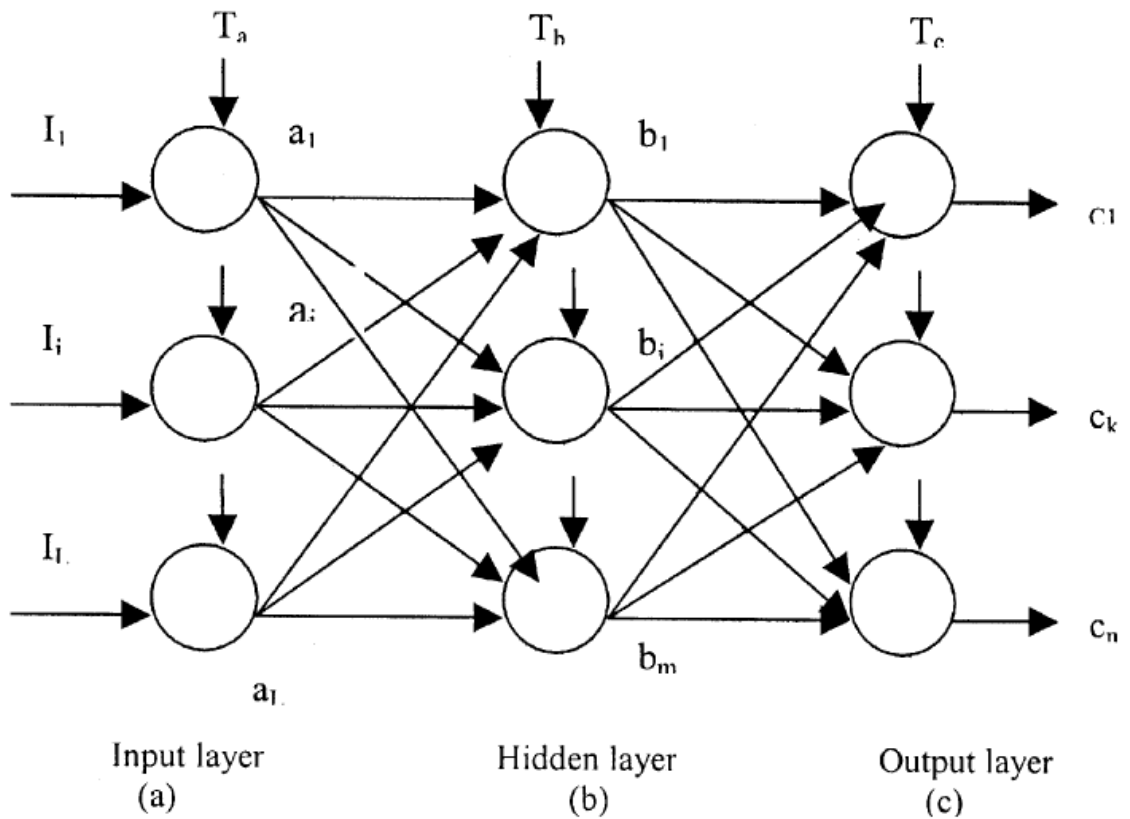
Useimmat paperiteollisuuden järjestelmät ovat yleensä epälineaarisia ja liian monimutkaisia, jotta niitä voitaisiin kuvata tarkasti fysikaalisten mallien avulla (Rajesh & Ray, 2006). Tämän vuoksi tehtaiden optimointiin ja hallintaan on kehitetty säätöjärjestelmiä, joiden avulla voidaan esimerkiksi parantaa kannattavuutta lisäämällä tuotantoa vähemmillä käyttökustannuksilla ja lisätä työntekijöiden tuottavuutta parantamalla operaattorin tehokkuutta ja pienentämällä teknisiä vaatimuksia (Honeywell, 2012). Säätöjärjestelmien tarkoitus on ohjata prosessia automaattisesti joidenkin tavoitteiden suhteen ja ne voivat perustua esimerkiksi sumeaan logiikkaan tai neuroverkkoihin. Perinteinen PID-säätö ei sovellu prosesseihin yhtä hyvin, johtuen suurista aikaviiveistä ja monimutkaisuuksista. Suuret aikaviiveet heikentävät systeemin stabiilisuutta ja vaikeuttavat hyvän säätötuloksen aikaansaamista.

Sumeaa logiikkaa voidaan käyttää epälineaarisissa tai aikariippuvissa prosesseissa ja silloin kun matemaattista prosessimallia ei ole saatavilla. Tämä tarkoittaa sitä, että säädin mallintaa prosessia ajavaa henkilöä (Arpalahti et al. 2008). Sumean logiikan mallin muodostaminen siis vaatii tietämystä prosessin ohjauksesta ja sen ymmärtäminen voi olla helpompaa kuin matemaattisen mallin. Säädintä varten määritetään syötteet ja ulostulot, jotka ovat riippuvaisia sääntökannasta. Mikäli sääntökanta on täydellinen, säädin antaa kaikilla

mahdollisilla mittausarvoilla järkevän ohjauksen. Sääntökannan ei välttämättä tarvitse olla täydellinen, jotta järjestelmä toimii tyydyttävästi. Sääntöjen tulee olla yhdenmukaiset, eli samoilla ehdoilla tulee päätyä samoihin seurauksiin. (Pulkinen, 2009)

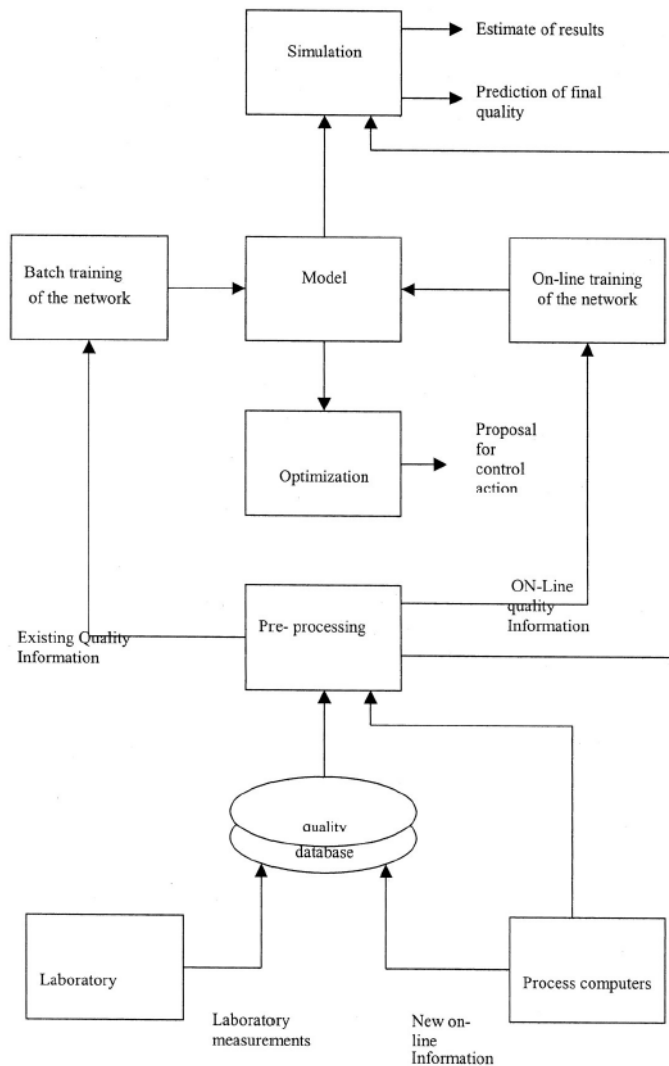
Sumean logiikan etuja ei-sumeisiin sovelluksiin verrattuna ovat parempi häiriön sietoisuus prosessin parametrien muuttuessa ja päättelyn ollessa intuitiivista, säätöratkaisu voi olla nopeammin toteutettavissa ja helpommin ymmärrettävissä. Lisäksi joissain tapauksissa voi olla mahdollista pienentää tarvittavien anturien määrää. Sumean logiikan haittoja on esimerkiksi sääntökannan kerääminen asiantuntijoilta ja operaattoreilta, joka voi olla työlästä ja aikaa vievää. Lisäksi sumea säädin ei sovellu nopeita ohjausmuutoksia vaativiin prosesseihin ja säätimen virittäminen voi olla haastavaa, jos muuttujia on paljon. (Pulkinen, 2009)

Toinen tapa mallintaa epälineaarisia ja monimutkaisia prosesseja ovat neuroverkot. Keinotekoinen neuroverkko voi omaksua prosessin operointitiedot ja oppia prosessin monimutkaiset suhteet, vaikka tulosignaalin muodostaminen olisi epätarkkaa. Keinotekoisista verkoista yleisin käytetty on back-propagation network (BPN). BPN koostuu useasta neuronikerroksesta, esimerkiksi kuvassa 26 on esitetty kolmekerroksinen neuroverkko, joka sisältää tulokerroksen, keskikerroksen ja ulostulokerroksen. Verkko on muodostunut siten, että jokainen kerros on täysin yhdistynyt seuraavaan kerrokseen. (Rajesh & Ray, 2006; Marini et al. 2008)



Kuva 26 Kolmikerroksinen neuroverkko. (Rajesh & Ray, 2006)

Neuroverkkojen toiminta perustuu siihen, että malli ohjaa prosessia saatavan datan avulla. Malli tekee ohjauksen saatujen tietojen avulla, jonka jälkeen malli iteroi niin pitkään kunnes verkon ennusteet ovat jonkin tietyn hyväksyttävän toleranssin sisällä. Kuvassa 27 on esitetty neuroverkon rakenne, jota käytetään laadun hallintaan.



Kuva 27 Laadun hallintaan käytettävän neuroverkon rakenne. (Rajesh & Ray, 2006)

Neuroverkkoihin perustuvan säätöjärjestelmän etuna on todettu olevan paperiteollisuuden monimutkaisten osaprosessien vankka ohjaus, jota on hankala saavuttaa tavanomaisilla säätöjärjestelmillä. Neuroverkkojen haittana on se, että sen toiminta on riippuvainen saadusta datasta. Tästä johtuen ongelmaksi voi muodostua datan ali- ja ylisovittaminen. (Rajesh & Ray, 2006)

Sumeaa logiikkaa tai neuroverkkoja hyödyntävää säätöjärjestelmää valittaessa tulee tarkastella, kuinka hyvin prosessi tunnetaan ja kuinka paljon siitä on saatavalla dataa. Neuroverkot tarvitsevat prosessista saatavaa dataa toimiakseen, kun taas sumea logiikka

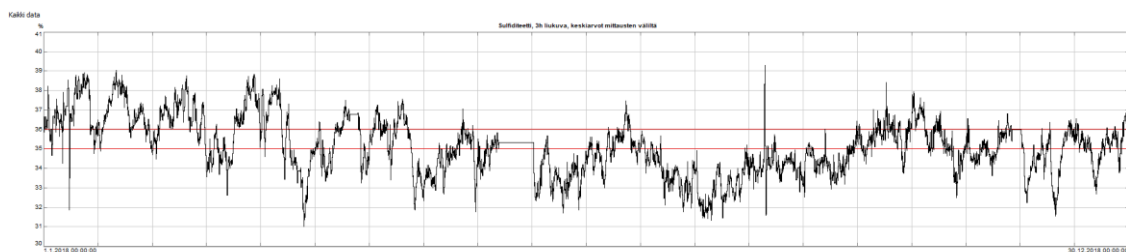
vaatii prosessin tarkempaa tuntemusta. Sumea säätö voidaan toteuttaa, kun prosessia on ohjattu käsiajolla ja osataan selittää kuinka se tarkalleen ottaen tapahtui (Pulkkinen, 2009).

## 5 SOVELTAVA OSA

### 5.1 Tavoitteet

Varkauden tehtaalla suuret muutokset sulfiditeetissa aiheuttavat ongelmia eri osa-alueilla. Varkauden soodakattilaa ajetaan suurella kuormalla, jonka vuoksi kattila on herkkä tukkeutumaan. Sulfiditeetin ollessa yli 37, soodakattilan tukkeutumisriski kasvaa huomattavasti ja sen sijaan alle 34 sulfiditeetilla kuitulinjalla rejektin määrä kasvaa. Aiemmin Varkauden tehtaalla sulfiditeetin hajonta oli suurta ja sitä hallittiin käytännössä pelkästään make-up natriumhydroksidin avulla, mikä johti lipeätaseen kasvuun. Työn tarkoituksena oli löytää ajomalli, jolla sulfiditeetin hajonta olisi vähäistä ja samalla myös lipeätase pysyisi hallinnassa. Kokeiden avulla oli tarkoitus tutkia mitkä tekijät vaikuttavat sulfiditeettiin ja kuinka paljon.

Kuvassa 28 on esitetty sulfiditeetin vaihtelut vuodelta 2018. On todettu, että optimaalisin sulfiditeetin taso olisi noin 35 – 36. Kuvasta 28 voidaan todeta, että optimaalisella alueella ei ole pysytty pitkiä aikoja ja työn tarkoituksena oli löytää ajomalli, jolla sulfiditeetti saadaan pysymään optimaalisella alueella ilman isoja romahduksia.



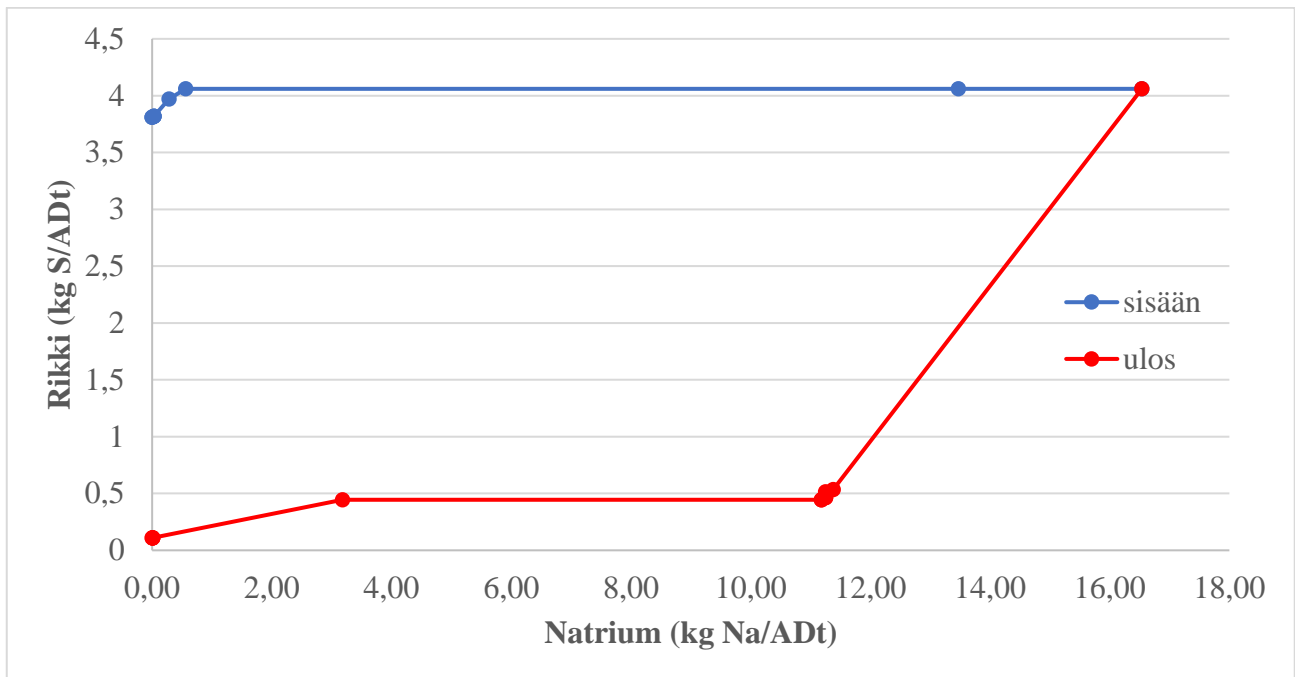
Kuva 28 Varkauden tehtaan valkoliipeän sulfiditeetti vuonna 2018.

## 5.2 Koejärjestelyt

Varkauden tehtaan rikki- ja natriumtase on esitetty taulukossa III ja kuvassa 29. Kuvan 29 pisteet ja niihin muodostuvat käyrät on määritelty taulukosta III löytyvien arvojen mukaan alimmasta ylimpään. Tämä pätee sekä sisään, että ulos sarjaan. Pesuhäviöiden määrät ja tuhkan S/Na -suhde määritettiin laboratoriossa, joiden tulokset on esitetty liitteessä I. Taulukosta III nähdään, että merkittävimmät tekijät ovat NaOH, mäntyöljyn palstoitukseen tarvittava rikkihappo, soodakattilan tuhka ja muut poistuvat. Mäntyöljylaitoksella NaOH:ia tarvitaan skrubberin ja emäveden pH:n säätöön, jonka vuoksi kyseisiin määriin ei voida vaikuttaa. Myöskään muiden poistuvien häviöiden määriä ei tässä vaiheessa voida pienentää, koska näiden alkuperää ei ole pystytty määrittämään. Kokeissa tutkittiin make-up NaOH:n, mäntyöljyn palstoitukseen tarvittavan rikkihapon ja soodakattilan tuhkan poistamisen vaikutusta sulfiditeettiin. Mäntyöljyn palstoitukseen tarvittavan rikkihapon määrä on riippuvainen syötetyn suovan määrästä, jolla mäntyöljyn keittämöä ohjataan.

Taulukko III Varkauden tehtaan rikki- ja natriumtase.

| <b>Sisään</b>                     | <b>Natrium [kg/ADt]</b> | <b>Rikki [kg/ADt]</b> |
|-----------------------------------|-------------------------|-----------------------|
| NaOH make-up                      | 3,07                    | 0,00                  |
| NaOH skrubberiin/pH säätöön       | 12,91                   | 0,00                  |
| Puu                               | 0,28                    | 0,09                  |
| Vesi kalkkikiertoon + pesu        | 0,25                    | 0,15                  |
| Käytetty happo                    | 0,00                    | 0,00                  |
| MU polttoaine                     | 0,00                    | 0,00                  |
| Korvauskalkki                     | 0,03                    | 0,01                  |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>   | 0,00                    | 0,00                  |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>    | 0,00                    | 3,81                  |
| <b>Summa sisään:</b>              | <b>16,54</b>            | <b>4,06</b>           |
| <b>Ulos</b>                       |                         |                       |
| Tuhkan liuotus                    | 5,13                    | 3,53                  |
| Soodasakka, meesa                 | 0,13                    | 0,02                  |
| Rikkipäästöt: ML                  | 0,00                    | 0,05                  |
| Rikkipäästöt: Liuotin             | 0,00                    | 0,00                  |
| Rikkipäästöt: Sammutin            | 0,00                    | 0,00                  |
| Pöly ja SO <sub>2</sub> : SKL, MU | 0,07                    | 0,02                  |
| Valk. Lipeä pH säätöön            | 0,00                    | 0,00                  |
| Muut poistuvat                    | 8,00                    | 0,00                  |
| Pesuhäviöt                        | 3,17                    | 0,34                  |
| Jätevedet: Puskusäiliön vuoto     | 0,00                    | 0,00                  |
| Jätevedet: Mustalipeän vuoto      | 0,00                    | 0,00                  |
| Jätevedet: Viherlipeän vuoto      | 0,01                    | 0,00                  |
| Mäntyöljy                         | 0,00                    | 0,11                  |
| <b>Summa ulos:</b>                | <b>16,54</b>            | <b>4,06</b>           |



Kuva 29 Varkauden tehtaan rikki- ja natriumtase.

Kokeissa seurattiin sulfiditeettia ja lipeätasetta. Sulfiditeetin arvo saatiin titraattorilta, joka otti valkolipeästä näytteen 40 minuutin välein. Liitteessä II on esitetty titraattorin takuuarvot toistettavuudelle. Titraattorin tekemissä arvoissa on vaihtelua, jonka vuoksi tuloksissa käytetyt arvot ovat esitetty kolmen tunnin liukuvana keskiarvona. Titraattorin luotettavuuden vuoksi titraattorin tekemästä näytteestä otettiin joka viikko vertailunäyte, joka analysoitiin laboratoriossa. Titraattori- ja laboratorioarvon välillä ei ollut työn aikana suuria eroja. Lipeätaseen arvo laskettiin säiliöiden maksimitilavuuksien, tiheyksien ja pintamittauksien avulla. Liitteessä I on esitetty lipeiden tiheydet, jotka määritettiin laboratoriossa.

Kokeissa oli otettava huomioon viiveajat, eli esimerkiksi milloin soodakattilan tuhkan poistaminen näkyy valkolipeän sulfiditeetissa. Kokeiden kestot määritettiin siten, että muutos ehtii kiertää vähintään kerran prosessin läpi. Viiveajoissa ei otettu huomioon sekoittumista, vaan viiveajat laskettiin pelkästään säiliöiden ja laitteiden tilavuuksien sekä virtausnopeuksien avulla.

$$t = \frac{V}{\dot{V}} \cdot \frac{x}{100\%} \quad (17)$$

|        |           |   |
|--------|-----------|---|
| jossa, | $t$       | viiveaika, h                              |
|        | $V$       | säiliön/laitteen tilavuus, m <sup>3</sup> |
|        | $\dot{V}$ | virtausnopeus, m <sup>3</sup> /h          |
|        | $x$       | säiliön pinta, %                          |

### 5.3 Kokeiden suoritus

Koesuunnitelma on esitetty taulukossa IV. Kokeet aloitettiin asettamalla oikeat parametrit prosessiin, jonka jälkeen odotettiin 2-3 vuorokautta. Koesuunnitelmassa suolapellin asento 0 % tarkoittaa, että pelti on täysin kiinni ja kaikki tuhka otetaan talteen. Suolapellin asento 100 % taas tarkoittaa, että suolapelti on täysin auki ja kaikki tuhka johdetaan kanaaliin. Kokeilla tutkittiin, kuinka paljon sulfiditeetti sekä lipeätase muuttuu ja missä ajassa. Kokeiden aikana tuotantovauhti pyrittiin pitämään tasaisena, jotta viiveajat eivät vaihtelisi, mutta tuotannon ongelmista johtuen se ei ollut aina mahdollista.

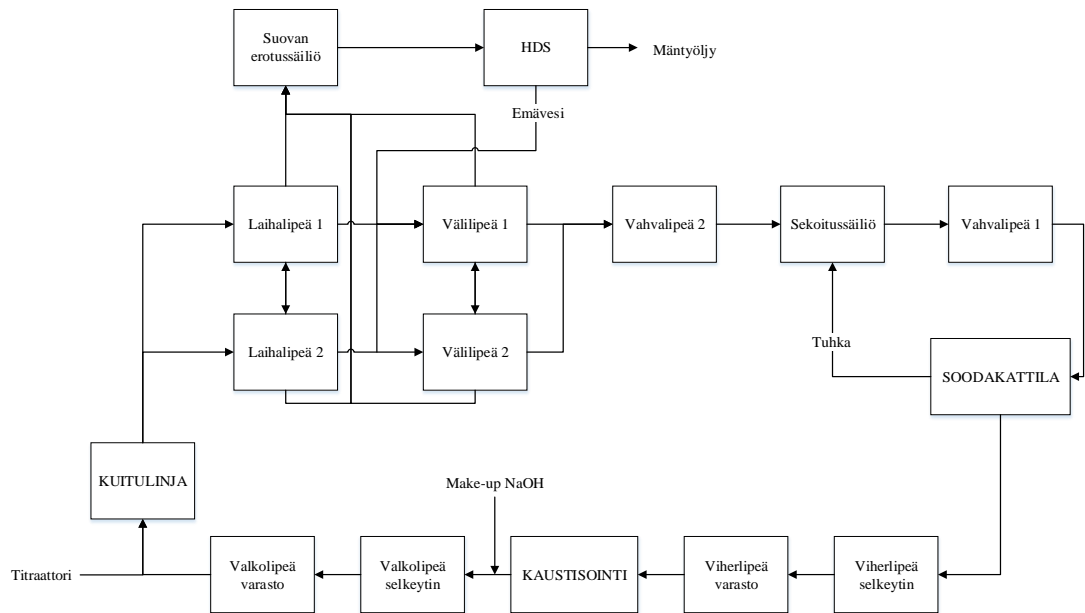
Suunnitelmana oli myös suorittaa pidempiä kontrollikokeita, joilla olisi voitu tutkia, pysyykö sulfiditeetti hallinnassa pidempiä aikavälejä. Tuotannon ongelmista johtuen, työn aikana ei ollut mahdollisuutta suorittaa kontrollikokeita.

Taulukko IV Sulfiditeetin hallinnan koeajosuunnitelma.

| Koe                      | 1   | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7 |
|--------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|---|
| Make-up NaOH, l/s        | 0,7 | 0,5 | 0   | 0,4 | 0   | 0   | 0 |
| Suovan syöttömäärä, kg/s | 0   | 0   | 0   | 1,5 | 1,2 | 1,2 | 0 |
| Suolapelti, %            | 0   | 0   | 100 | 100 | 0   | 0   | 0 |

Kuvassa 30 on esitetty Varkauden tehtaan lipeäkierto säiliöineen. Titraattori otti näytteen valkolipeävarastosäiliöstä lähtevästä virrasta, josta saatiin sulfiditeetin arvo. Make-up NaOH

syötettiin valkolipeäselkeytimeen, HDS:n rikkipitoinen emävesi palautettiin välilipeäsäiliöihin ja soodakattilan tuhka sekoitettiin vahvaan mustalipeään. Mustalipeän joukkoon sekoitettavan tuhkan määrää säädettiin suolapellillä.



Kuva 30 Varkauden tehtaan lipeäkierron säiliöiden kaaviokuva, johon on merkitty myös titraattorin ja kokeiden muuttujien sijainnit.

Make-up NaOH ja mäntyöljyn valmistukseen syötetyn suovan määrä olivat automaattisäädöllä, mutta suolapeltiä hallittiin käsin. Suolapellin asennosta ei ollut mahdollista saada trendiä, mutta sen pystyi huomaamaan likaisjaekanaalin johtokyvystä. Suolojen mennessä kanaaliin johtokyky kasvoi selvästi.

Jokaisesta kokeesta tehtiin natrium- ja rikkitase, jonka lisäksi vaikuttavan alkalin, kaustisointiasteen ja sulfiditeetin avulla laskettiin valkolipeän sisältämän natriumin ja rikin määrät kokeiden alussa ja lopussa.

Sulfiditeetti tarkoittaa natriumsulfidin osuutta vaikuttavassa alkalissa, joten natriumsulfidin määrä voidaan laskea sulfiditeetin ja vaikuttavan alkalin avulla.

$$Na_2S = AA \cdot S \quad (18)$$

Vaikuttava alkali on natriumhydroksidin ja natriumsulfidin summa, joten natriumhydroksidin määrä saadaan yhtälöllä,

$$NaOH = AA - Na_2S \quad (19)$$

Kaustisointiaste kertoo, kuinka paljon natriumkarbonaatista on muuttunut natriumhydroksidiksi. Joten kun tiedetään natriumhydroksidin määrä ja kaustisointiaste, voidaan natriumkarbonaatin määrä laskea.

$$Na_2CO_3 = \frac{NaOH - CE \cdot NaOH}{CE} \quad (20)$$

Määrät ovat riippuvaisia valkolipeäsäiliöiden pinnoista, joten tuloksia käsitellään S/Na -suhteena, jolloin nähdään kuinka rikin ja natriumin määrät ovat muuttuneet suhteessa toisiinsa.

## 5.4 Koetulokset

### 5.4.1 Make-up NaOH koeajot

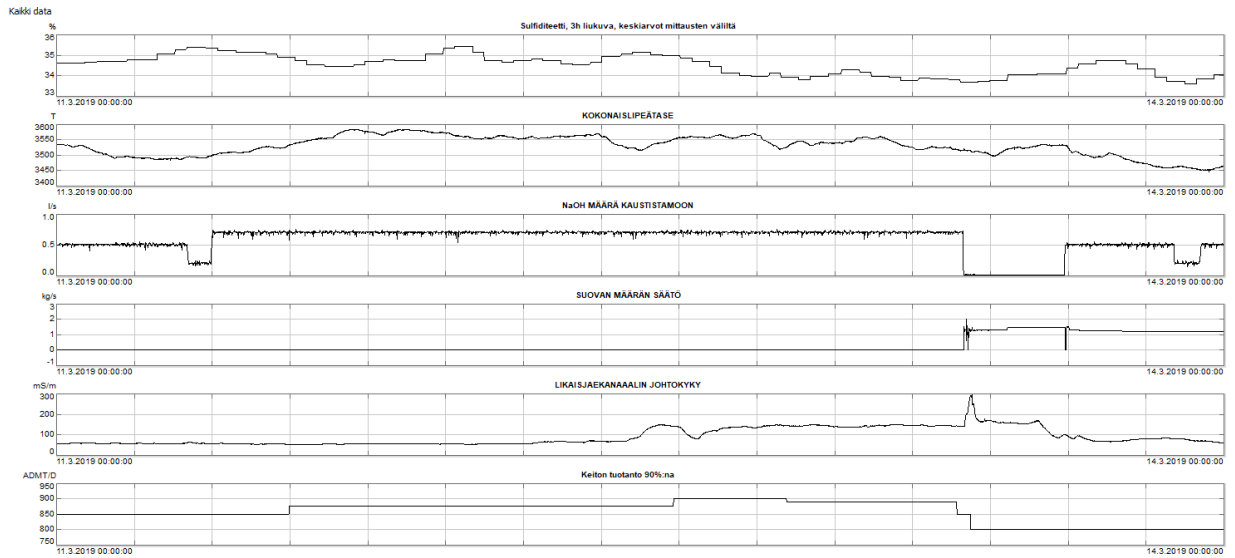
Kokeilla 1 ja 2 tutkittiin kuinka paljon pelkästään make-up NaOH vaikuttaa sulfiditeettiin. Kokeiden aikaan suolapelti pidettiin kiinni, eikä suopaa syötetty mäntyöljykeittämöön. Kokeessa 1 make-up NaOH määrä nostettiin 0,7 l/s. Natriumtaseen kannalta 0,7 l/s tarkoittaa 45,17 kg Na/ADt. Tällöin natrium- ja rikkitaseen mukaan natriumin määrän tulisi kasvaa ja rikin vähentyä. Kuvassa 31 on esitetty kokeen 1 tilanteen natrium- ja rikkitase. Natrium- ja rikkitaseen mukaan natriumia tulee prosessiin huomattavasti enemmän sisään

kuin poistuu, jonka vuoksi lipeävarannon tulisi kasvaa. Käyttäen rikitöntä korvauskemikaalia, tulisi samalla myös sulfiditeetin pienentyä.

| <b>Sisään</b>                      | <b>Natrium [kg/Adt]</b> | <b>Rikki [kg/Adt]</b> |
|------------------------------------|-------------------------|-----------------------|
| NaOH make-up                       | 45,17                   | 0,00                  |
| NaOH valkaisuun                    | 9,68                    | 0,00                  |
| Puu                                | 0,28                    | 0,09                  |
| Vesi kalkkikiertoon + pesu         | 0,25                    | 0,15                  |
| Käytetty happo                     | 0,00                    | 0,00                  |
| MU polttoaine                      | 0,00                    | 0,00                  |
| Korvauskalkki                      | 0,03                    | 0,01                  |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>    | 0,00                    | 0,00                  |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>     | 0,00                    | 0,00                  |
| <b>Summa sisään:</b>               | <b>55,41</b>            | <b>0,25</b>           |
| <b>Ulos</b>                        |                         |                       |
| Tuhkan liuotus                     | 0,00                    | 0,00                  |
| Soodasakka, meesa                  | 0,13                    | 0,02                  |
| Rikkipäästöt: BL, HS               | 0,00                    | 0,05                  |
| Rikkipäästöt: Liuotin              | 0,00                    | 0,00                  |
| Rikkipäästöt: Sammutin             | 0,00                    | 0,00                  |
| Pöly ja SO <sub>2</sub> : SKL, MU, | 0,07                    | 0,02                  |
| Valk. Lipeä pH säätöön             | 0,00                    | 0,00                  |
| Muut poistuvat                     | 8,00                    | 0,00                  |
| Pesuhäviöt                         | 3,17                    | 0,34                  |
| Jätevedet: Puskusäiliön vuoto      | 0,00                    | 0,00                  |
| Jätevedet: Mustalipeän vuoto       | 0,00                    | 0,00                  |
| Jätevedet: Viherlipeän vuoto       | 0,01                    | 0,00                  |
| Mäntyöljy                          | 0,00                    | 0,11                  |
| <b>Summa ulos:</b>                 | <b>11,38</b>            | <b>0,54</b>           |

Kuva 31 Kokeen 1 natrium- ja rikki-tase.

Kuvassa 32 on esitetty kokeen 1 tulokset. Tuotantovauhdin muutokset aiheuttavat heilahdusta niin lipeätaseessa kuin myös sulfiditeetissa. Tämän vuoksi sulfiditeetti aaltoilee, mutta kokeen lopussa sulfiditeetti on lähtöarvoa pienempi ja lipeätase lähtöarvoa suurempi.



Kuva 32 Kokeessa 1 make-up NaOH 0,7 l/s, HDS syöttö 0,0 kg/s ja suolapelti 0 % auki.

Taulukossa V on esitetty kokeen 1 natriumin ja rikin määrät kokeen alussa ja lopussa. Kuvan 31 mukaan natriumin määrä kasvaa enemmän kuin rikin, jonka vuoksi S/Na -suhde on kokeen lopussa pienempi kuin kokeen alussa.

Taulukko V Kokeen 1 natriumin ja rikin määrät.

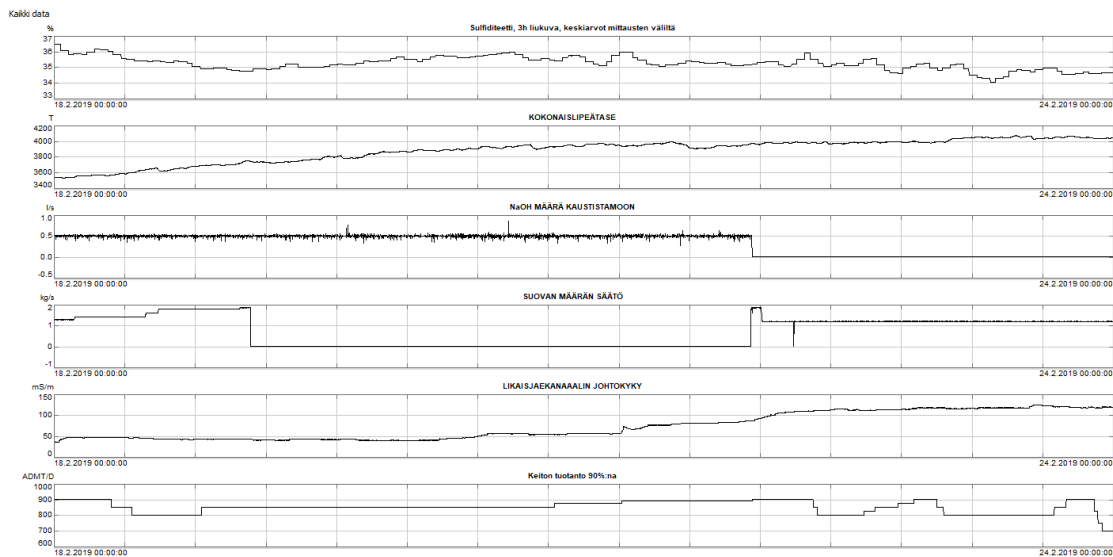
| Koe 1 | Alussa | Lopussa |
|-------|--------|---------|
| Na, t | 70,575 | 62,511  |
| S, t  | 15,997 | 13,446  |
| S/Na  | 0,227  | 0,215   |

Kokeessa 2 make-up NaOH määrä nostettiin 0,5 l/s. Natriumtaseen kannalta 0,5 l/s tarkoittaa 32,27 kg Na/ADt. Tällöin myös natrium- ja rikkittaseen mukaan natriumin määrän tulisi kasvaa ja rikin vähentyä. Kuvassa 33 on esitetty kokeen 2 tilanteen natrium- ja rikkittase. Kokeen 1 tapaan natriumia tulee prosessiin huomattavasti enemmän sisään kuin poistuu, jonka vuoksi lipeävarannon tulisi kasvaa ja sulfiditeetin pienentyä.

| <b>Sisään</b>                      | <b>Natrium [kg/Adt]</b> | <b>Rikki [kg/Adt]</b> |
|------------------------------------|-------------------------|-----------------------|
| NaOH make-up                       | 32,27                   | 0,00                  |
| NaOH valkaisuun                    | 9,68                    | 0,00                  |
| Puu                                | 0,28                    | 0,09                  |
| Vesi kalkkikiertoon + pesu         | 0,25                    | 0,15                  |
| Käytetty happo                     | 0,00                    | 0,00                  |
| MU polttoaine                      | 0,00                    | 0,00                  |
| Korvauskalkki                      | 0,03                    | 0,01                  |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>    | 0,00                    | 0,00                  |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>     | 0,00                    | 0,00                  |
| <b>Summa sisään:</b>               | <b>42,51</b>            | <b>0,25</b>           |
| <b>Ulos</b>                        |                         |                       |
| Tuhkan liuotus                     | 0,00                    | 0,00                  |
| Soodasakka, meesa                  | 0,13                    | 0,02                  |
| Rikkipäästöt: BL, HS               | 0,00                    | 0,05                  |
| Rikkipäästöt: Liuotin              | 0,00                    | 0,00                  |
| Rikkipäästöt: Sammutin             | 0,00                    | 0,00                  |
| Pöly ja SO <sub>2</sub> : SKL, MU, | 0,07                    | 0,02                  |
| Valk. Lipeä pH säätöön             | 0,00                    | 0,00                  |
| Muut poistuvat                     | 8,00                    | 0,00                  |
| Pesuhäviöt                         | 3,17                    | 0,34                  |
| Jätevedet: Puskusäiliön vuoto      | 0,00                    | 0,00                  |
| Jätevedet: Mustalipeän vuoto       | 0,00                    | 0,00                  |
| Jätevedet: Viherlipeän vuoto       | 0,01                    | 0,00                  |
| Mäntyöljy                          | 0,00                    | 0,11                  |
| <b>Summa ulos:</b>                 | <b>11,38</b>            | <b>0,54</b>           |

Kuva 33 Kokeen 6 natrium- ja rikkitase.

Kuvassa 34 on esitetty kokeen 2 tulokset. Koe alkoi, kun HDS syöttö lopetettiin. Viiveajoista johtuen sulfiditeetti alkoi laskemaan vasta sitten, kun kaikki rikkipitoisempi lipeä oli ohittanut valkolipeän varastosäiliön. Kokeen lopussa sulfiditeetti on alentunut ja lipeätase on kasvanut koko kokeen ajan.



Kuva 34 Kokeessa 6 make-up NaOH 0,5 l/s, HDS syöttö 0,0 kg/s ja suolapelti 0 % auki.

Taulukossa VI on esitetty kokeen 2 natriumin ja rikin määrät kokeen alussa ja lopussa. Kuvan 33 mukaan natriumin määrä kasvaa enemmän kuin rikin, jonka vuoksi S/Na -suhde on kokeen lopussa pienempi kuin kokeen alussa. Verrattuna kokeen 1 S/Na -suhteen muutokseen, kokeessa 2 S/Na -suhde pienenee vähemmän, koska prosessiin tulevan natriumin määrä on pienempi.

Taulukko VI Kokeen 2 natriumin ja rikin määrät.

| Koe 2 | Alussa | Lopussa |
|-------|--------|---------|
| Na, t | 83,627 | 110,867 |
| S, t  | 19,503 | 24,918  |
| S/Na  | 0,233  | 0,225   |

#### 5.4.2 Suolapelti koeajot

Kokeessa 3 tutkittiin, kuinka paljon pelkästään suolapellin aukaisu vaikuttaa sulfiditeettiin ja lipeätaseeseen. Poistettavan tuhkan määrässä ei ole mittausta, mutta arvioituna tuhkaa poistuu noin 0,5 kg/s. Tämä määrä tarkoittaa, että natriumia poistuu 15,54 kg Na/ADt ja rikkiä 10,84 kg S/ADt. Tällöin natrium- ja rikkitasen mukaan natriumin ja rikin määrän tulisi vähentyä, jolloin sulfiditeetti ja lipeätase pienenee. Kuvassa 35 on esitetty kokeen 3

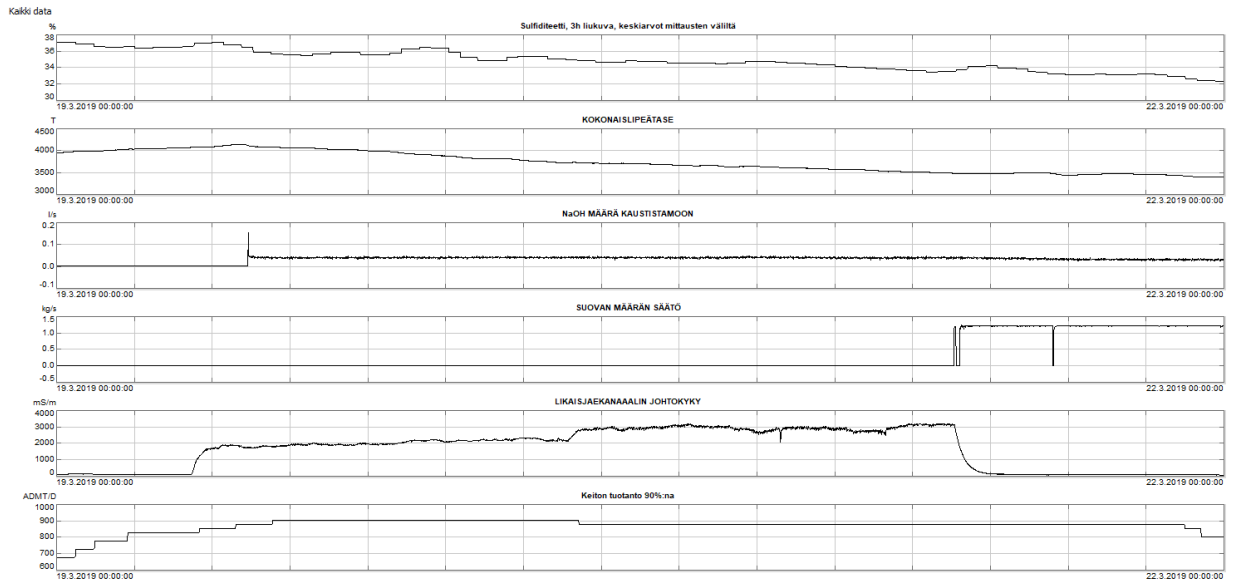
tilanteen natrium- ja rikkiä. Natrium- ja rikkiäseen mukaan lipeätaseen ja sulfiditeetin tulisi pienentyä, koska sekä natriumin että rikin poistuvat määrät ovat suurempia kuin prosessiin tulevat määrät.

| <b>Sisään</b>                      | <b>Natrium [kg/Adt]</b> | <b>Rikki [kg/Adt]</b> |
|------------------------------------|-------------------------|-----------------------|
| NaOH make-up                       | 0,00                    | 0,00                  |
| NaOH valkaisuun                    | 9,68                    | 0,00                  |
| Puu                                | 0,28                    | 0,09                  |
| Vesi kalkkikiertoon + pesu         | 0,25                    | 0,15                  |
| Käytetty happo                     | 0,00                    | 0,00                  |
| MU polttoaine                      | 0,00                    | 0,00                  |
| Korvauskalkki                      | 0,03                    | 0,01                  |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>    | 0,00                    | 0,00                  |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>     | 0,00                    | 0,00                  |
| <b>Summa sisään:</b>               | <b>10,24</b>            | <b>0,25</b>           |
| <b>Ulos</b>                        |                         |                       |
| <b>Tuhkan liuotus</b>              | <b>15,54</b>            | <b>10,84</b>          |
| Soodasakka, meesa                  | 0,13                    | 0,02                  |
| Rikkipäästöt: BL, HS               | 0,00                    | 0,05                  |
| Rikkipäästöt: Liuotin              | 0,00                    | 0,00                  |
| Rikkipäästöt: Sammutin             | 0,00                    | 0,00                  |
| Pöly ja SO <sub>2</sub> : SKL, MU, | 0,07                    | 0,02                  |
| Valk. Lipeä pH säätöön             | 0,00                    | 0,00                  |
| Muut poistuvat                     | 8,00                    | 0,00                  |
| Pesuhäviöt                         | 3,17                    | 0,34                  |
| Jätevedet: Puskusäiliön vuoto      | 0,00                    | 0,00                  |
| Jätevedet: Mustalipeän vuoto       | 0,00                    | 0,00                  |
| Jätevedet: Viherlapeän vuoto       | 0,01                    | 0,00                  |
| Mäntyöljy                          | 0,00                    | 0,11                  |
| <b>Summa ulos:</b>                 | <b>26,92</b>            | <b>11,38</b>          |

Kuva 35 Kokeen 3 natrium- ja rikkiä.

Kuvassa 36 on esitetty kokeen 3 tulokset. Koe alkaa, kun suolapelti avataan ja likaisjaekanaalin johtokyky kasvaa ensin noin 2000 mS/m. Suolapelti voi jumitella, jonka vuoksi kokeen alussa suolapelti ei ollut täysin auki vaikka niin luultiin. Kokeen puolivälissä suolapelti saatiin täysin auki, jolloin myös johtokyky kasvoi noin 3000 mS/m. Sulfiditeetti

ja lipeätase alenevat odotetun tapaisesti koko kokeen ajan. Sulfiditeetti jatkaa alenemistaan myös suolapellin sulkemisen jälkeen, koska viiveaikojen vuoksi kestää ennen kuin suolat sisältävä lipeä kohtaa titraattorin. Viiveaika näkyy myös kokeen alussa, eli sulfiditeetti alkaa alenemaan vasta viiveajan kuluttua.



Kuva 36 Kokeessa 3 make-up NaOH 0,0 l/s, HDS syöttö 0,0 kg/s ja suolapelti 100 % auki.

Taulukossa VII on esitetty kokeen 3 natriumin ja rikin määrät kokeen alussa ja lopussa. Tuloksien mukaan S/Na -suhde pienenee ja kuvan 35 mukaan poistuvan rikin määrä suhteessa sisään tulevaan määrään on suurempi kuin natriumilla, joka myös kuvaa S/Na -suhteen pienenemistä.

Taulukko VII Kokeen 3 natriumin ja rikin määrät.

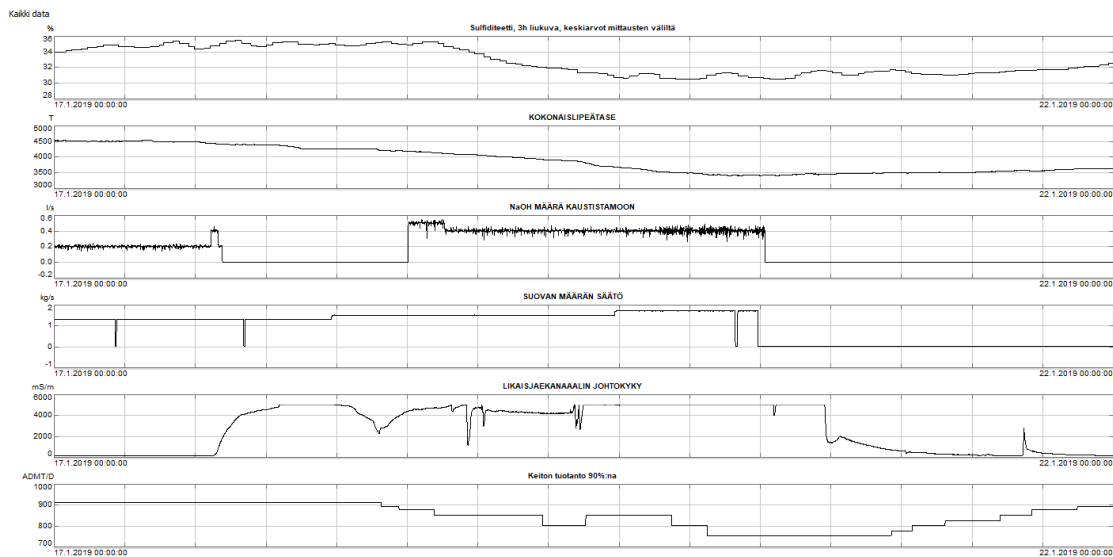
| Koe 3 | Alussa  | Lopussa |
|-------|---------|---------|
| Na, t | 111,972 | 62,695  |
| S, t  | 26,275  | 13,322  |
| S/Na  | 0,235   | 0,212   |

Kokeessa 4 lipeätilanteen vuoksi jouduttiin syöttämään make-up NaOH:ia vaikka suolapelti oli prosessiongelmiä vuoksi täysin auki. Kokeessa syötettiin make-up NaOH:ia 0,4 l/s, joka tarkoittaa prosessiin sisään tulevana määränä 25,81 kg Na/ADt. Arvioituna tuhkaa poistui noin 0,8 kg/s. Tämä tarkoittaa, että tuhkan mukana prosessista poistui 24,86 kg Na/ADt ja 17,34 kg S/ADt. Lisäksi kokeen aikana HDS syöttö oli 1,5 kg/s, joten rikkiä tuli prosessiin 5,26 kg S/ADt. Kokeen 4 natrium- ja rikkinitase on esitetty kuvassa 37. Taseen mukaan rikkiä poistuu prosessista huomattavasti enemmän, jonka vuoksi sulfiditeetin tulisi laskea. Sen sijaan make-up NaOH riittää korvaamaan tuhkan mukana poistuvan natriumin, joten lipeätaseen laskun tulisi pysähtyä.

| <b>Sisään</b>                      | <b>Natrium [kg/Adt]</b> | <b>Rikki [kg/Adt]</b> |
|------------------------------------|-------------------------|-----------------------|
| NaOH make-up                       | 25,81                   | 0,00                  |
| NaOH skrubberiin                   | 22,59                   | 0,00                  |
| Puu                                | 0,28                    | 0,09                  |
| Vesi kalkkikiertoon + pesu         | 0,25                    | 0,15                  |
| Käytetty happo                     | 0,00                    | 0,00                  |
| MU polttoaine                      | 0,00                    | 0,00                  |
| Korvauskalkki                      | 0,03                    | 0,01                  |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>    | 0,00                    | 0,00                  |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>     | 0,00                    | 5,26                  |
| <b>Summa sisään:</b>               | <b>48,96</b>            | <b>5,51</b>           |
| <b>Ulos</b>                        |                         |                       |
| <b>Tuhkan liuotus</b>              | <b>24,86</b>            | <b>17,34</b>          |
| Soodasakka, meesa                  | 0,13                    | 0,02                  |
| Rikkipäästöt: BL, HS               | 0,00                    | 0,05                  |
| Rikkipäästöt: Liuotin              | 0,00                    | 0,00                  |
| Rikkipäästöt: Sammutin             | 0,00                    | 0,00                  |
| Pöly ja SO <sub>2</sub> : SKL, MU, | 0,07                    | 0,02                  |
| Valk. Lipeä pH säätöön             | 0,00                    | 0,00                  |
| Muut poistuvat                     | 8,00                    | 0,00                  |
| Pesuhäviöt                         | 3,17                    | 0,34                  |
| Jätevedet: Puskusäiliön vuoto      | 0,00                    | 0,00                  |
| Jätevedet: Mustalipeän vuoto       | 0,00                    | 0,00                  |
| Jätevedet: Viherlipeän vuoto       | 0,01                    | 0,00                  |
| Mäntyöljy                          | 0,00                    | 0,11                  |
| <b>Summa ulos:</b>                 | <b>36,24</b>            | <b>17,88</b>          |

Kuva 37 Kokeen 4 natrium- ja rikkitase.

Sulfiditeettia pyrittiin tasapainottamaan suuremmalla HDS syöttömäärällä. Kuvassa 38 on esitetty kokeen 4 tulokset. Koe alkoi, kun suolapelti avattiin, jolloin likaisjaekanaalin johtokyky kasvoi noin 5000 mS/m. Sulfiditeetti romahtaa heti kun suolapellin viiveaika tulee täyteen. Lisäksi myös nähdään, kuinka suolapellin avaaminen romahduttaa lipeätasetta. Kokeen loppuvaiheilla sekä sulfiditeetti että lipeätase ovat tasallaan, vaikkakin tuotantonopeuden vaihtelut voivat aiheuttaa pientä virhettä tuloksissa. Alkutilanteeseen nähden sulfiditeetti ja lipeätase ovat pienentyneet, koska suolapelti aukaistiin aikaisemmin kuin make-up NaOH syöttö aloitettiin.



Kuva 38 Kokeessa 4 make-up NaOH 0,4 l/s, HDS syöttö 1,5 kg/s ja suolapelti 100 % auki.

Taulukossa VIII on esitetty kokeen 4 natriumin ja rikin määrät kokeen alussa ja lopussa. Tuloksien mukaan S/Na -suhde pienenee ja kuvan 37 mukaan prosessista poistuu enemmän rikkiä kuin tulee ja natriumin määrän tulisi kasvaa, jotka aiheuttavat S/Na -suhteen pienenemisen.

Taulukko VIII Kokeen 4 natriumin ja rikin määrät.

| Koe 4 | Alussa  | Lopussa |
|-------|---------|---------|
| Na, t | 116,637 | 56,206  |
| S, t  | 25,726  | 11,215  |
| S/Na  | 0,221   | 0,200   |

#### 5.4.3 Mäntyöljylaitoksen koeajot

Kokeilla 5 ja 6 tutkittiin pelkästään syötetyn suovan määrän vaikutusta sulfiditeettiin. Tällöin make-up NaOH ja suolapelti pidettiin kiinni. Suovan riittävyden vuoksi mäntyöljykeittämöä ajetaan yleensä 1,2 kg/s suovan määrällä. Tämä tarkoittaa sisään tuodun rikin määränä 3,81 kg S/ADt. Mäntyöljykeittämön ollessa käynnissä, hajukaasupesurille syötettävän NaOH:in määrää kasvatetaan pH:n ylläpitämiseksi. Hajukaasupesurilta

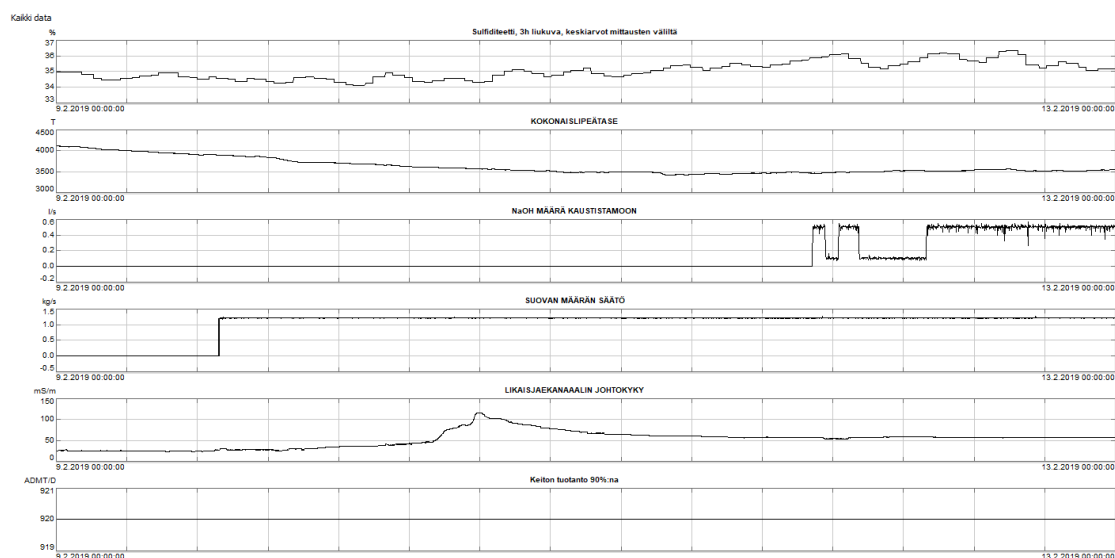
pesulipeä johdetaan emäveden joukkoon. Lisäksi myös emäveden pH:n säätöön käytetään NaOH:ia. Tämän vuoksi natriumin ja rikin määrä kokeen aikana tulisi kasvaa. Kuvassa 39 on esitetty kokeiden 5 ja 6 tilanteiden natrium- ja rikkitaset. Natrium- ja rikkitasen mukaan lipeätaseen ja sulfiditeetin tulisi kasvaa, koska sisään tulevat määrät ovat poistuvia suurempia.

| Sisään                             | Natrium [kg/Adt] | Rikki [kg/Adt] |
|------------------------------------|------------------|----------------|
| NaOH make-up                       | 0,00             | 0,00           |
| NaOH skrubberiin                   | 22,59            | 0,00           |
| Puu                                | 0,28             | 0,09           |
| Vesi kalkkikiertoon + pesu         | 0,25             | 0,15           |
| Käytetty happo                     | 0,00             | 0,00           |
| MU polttoaine                      | 0,00             | 0,00           |
| Korvauskalkki                      | 0,03             | 0,01           |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>    | 0,00             | 0,00           |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>     | 0,00             | 3,81           |
| <b>Summa sisään:</b>               | <b>23,15</b>     | <b>4,06</b>    |
| <b>Ulos</b>                        |                  |                |
| Tuhkan liuotus                     | 0,00             | 0,00           |
| Soodasakka, meesa                  | 0,13             | 0,02           |
| Rikkipäästöt: BL, HS               | 0,00             | 0,05           |
| Rikkipäästöt: Liuotin              | 0,00             | 0,00           |
| Rikkipäästöt: Sammutin             | 0,00             | 0,00           |
| Pöly ja SO <sub>2</sub> : SKL, MU, | 0,07             | 0,02           |
| Valk. Lipeä pH säätöön             | 0,00             | 0,00           |
| Muut poistuvat                     | 8,00             | 0,00           |
| Pesuhäviöt                         | 3,17             | 0,34           |
| Jätevedet: Puskusäiliön vuoto      | 0,00             | 0,00           |
| Jätevedet: Mustalipeän vuoto       | 0,00             | 0,00           |
| Jätevedet: Viherlipeän vuoto       | 0,01             | 0,00           |
| Mäntyöljy                          | 0,00             | 0,11           |
| <b>Summa ulos:</b>                 | <b>11,38</b>     | <b>0,54</b>    |

Kuva 39 Kokeiden 5 ja 6 natrium- ja rikkitaset.

Kokeessa 5 make-up NaOH syöttöä ei ollut ennen kokeen alkamista, joten koe alkoi silloin kun HDS käynnistyi. Kuvassa 40 on esitetty kokeen 5 tulokset. Kuvasta nähdään, että

sulfiditeetti alkaa kasvamaan, kun rikkiptoisempi lipeä on saavuttanut titraattorin. Kokeen aikana tuotantovauhti pysyi tasaisena, joten lipeätaseen aleneminen kertoo häviöistä, joiden korvaamiseen HDS syöttö on liian alhainen. Tämä tarkoittaa sitä, että natriumhäviöitä on oletettuja enemmän.



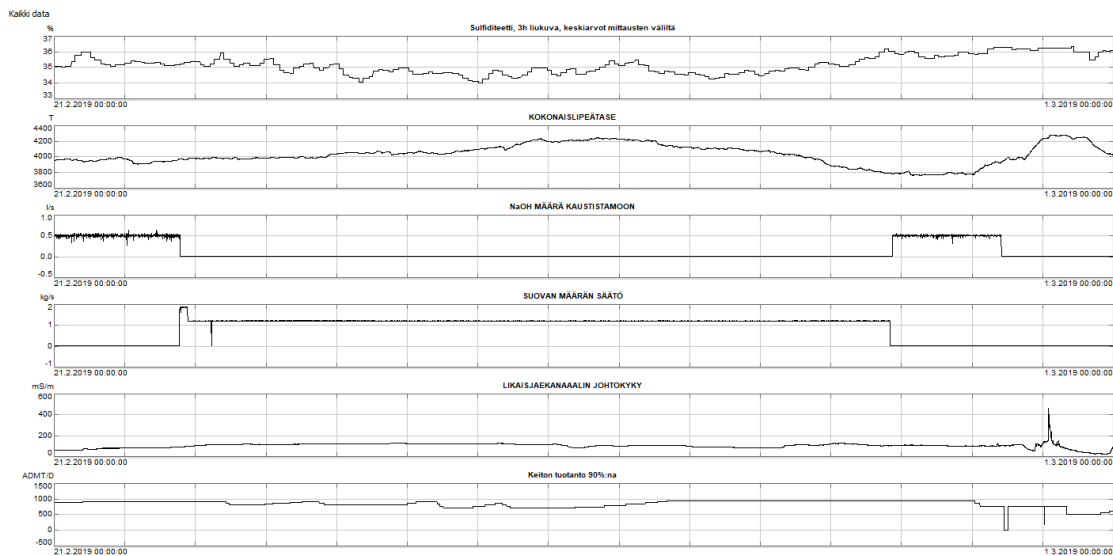
Kuva 40 Kokeessa 5 make-up NaOH 0,0 l/s, HDS syöttö 1,2 kg/s ja suolapelti 0 %.

Taulukossa IX on esitetty kokeen 5 natriumin ja rikin määrät kokeen alussa ja lopussa. Tuloksien mukaan S/Na -suhde kasvaa ja kuvan 39 mukaan sisään tulevan rikin määrä suhteessa poistuvaan määrään on suurempi kuin natriumilla, joka myös kuvaa S/Na -suhteen suurenemista.

Taulukko IX Kokeen 5 natriumin ja rikin määrät.

| Koe 5 | Alussa  | Lopussa |
|-------|---------|---------|
| Na, t | 112,996 | 73,618  |
| S, t  | 24,746  | 17,077  |
| S/Na  | 0,219   | 0,232   |

Kuvassa 41 on esitetty kokeen 6 tulokset. Koe alkoi, kun HDS käynnistyi ja make-up NaOH syöttö lopetettiin. Kuvasta 41 nähdään, että sulfiditeetti laskee sen aikaa, kunnes kaikki make-up NaOH on edennyt valkolipeäsäiliöiden läpi. Sulfiditeetti alkaa kasvamaan vasta kun korkeamman rikkipitoisuuden omaava lipeä saavuttaa titraattorin. Myös tuotantovauhdin vaihtelu aiheuttaa aaltoilua sulfiditeetissa ja lipeätaseessa. Tuotantovauhdin pysyttyä kokeen loppupuolella vakiona, myös sulfiditeetti nousee tasaisemmin ja lipeätase pienenee kuten myös kokeessa 5 tapahtui.



Kuva 41 Kokeessa 6 make-up NaOH 0,0 l/s, HDS syöttö 1,2 kg/s ja suolapelti 0 % auki.

Taulukossa X on esitetty kokeen 6 natriumin ja rikin määrät kokeen alussa ja lopussa. Tuloksien mukaan S/Na -suhde kasvaa samaan tapaan kuin kokeessa 5.

Taulukko X Kokeen 6 natriumin ja rikin määrät.

| Koe 6 | Alussa  | Lopussa |
|-------|---------|---------|
| Na, t | 110,647 | 97,107  |
| S, t  | 25,495  | 22,824  |
| S/Na  | 0,230   | 0,235   |

## 5.4.4 Koeajo ilman muuttujia

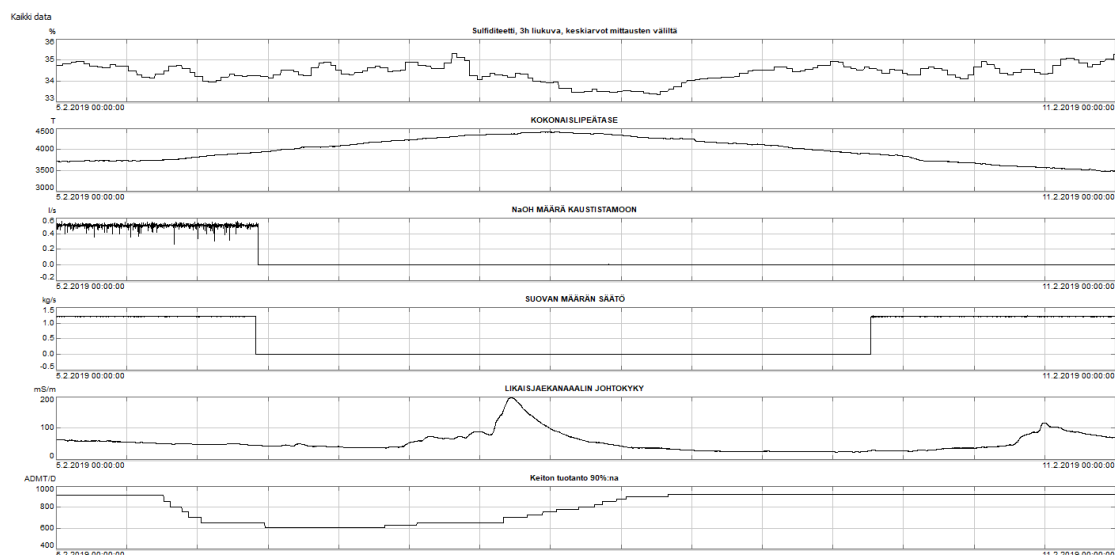
Kokeessa 7 tutkittiin sulfiditeetin muutosta, kun make-up NaOH:ia eikä suopaa syötetty ja suolapelti pidettiin kiinni. Koe alkaa, kun suovan ja make-up NaOH:in syöttö lopetetaan. Kuvassa 42 on esitetty kokeen 7 natrium- ja rikkitase. Taseen mukaan natriumia ja rikkiä poistuu prosessista enemmän kuin tulee, jonka vuoksi lipeätaseen tulisi pienentyä.

| Sisään                             | Natrium [kg/Adt] | Rikki [kg/Adt] |
|------------------------------------|------------------|----------------|
| NaOH make-up                       | 0,00             | 0,00           |
| NaOH skrubberiin                   | 9,68             | 0,00           |
| Puu                                | 0,28             | 0,09           |
| Vesi kalkkikiertoon + pesu         | 0,25             | 0,15           |
| Käytetty happo                     | 0,00             | 0,00           |
| MU polttoaine                      | 0,00             | 0,00           |
| Korvauskalkki                      | 0,03             | 0,01           |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>    | 0,00             | 0,00           |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>     | 0,00             | 0,00           |
| <b>Summa sisään:</b>               | <b>10,24</b>     | <b>0,25</b>    |
| <b>Ulos</b>                        |                  |                |
| Tuhkan liuotus                     | 0,00             | 0,00           |
| Soodasakka, meesa                  | 0,13             | 0,02           |
| Rikkipäästöt: BL, HS               | 0,00             | 0,05           |
| Rikkipäästöt: Liuotin              | 0,00             | 0,00           |
| Rikkipäästöt: Sammutin             | 0,00             | 0,00           |
| Pöly ja SO <sub>2</sub> : SKL, MU, | 0,07             | 0,02           |
| Valk. Lipeä pH säätöön             | 0,00             | 0,00           |
| Muut poistuvat                     | 8,00             | 0,00           |
| Pesuhäviöt                         | 3,17             | 0,34           |
| Jätevedet: Puskusäiliön vuoto      | 0,00             | 0,00           |
| Jätevedet: Mustalipeän vuoto       | 0,00             | 0,00           |
| Jätevedet: Viherlipeän vuoto       | 0,01             | 0,00           |
| Mäntyöljy                          | 0,00             | 0,11           |
| <b>Summa ulos:</b>                 | <b>11,38</b>     | <b>0,54</b>    |

Kuva 42 Kokeen 7 natrium- ja rikkitase.

Kuvassa 43 on esitetty kokeen 7 tulokset. Viiveajoista johtuen sulfiditeetti kasvaa kokeen alussa, koska make-up NaOH on ohittanut titraattorin nopeammin kuin rikkipitoisempi lipeä.

Tuotantovauhdin noston aikana myös sulfiditeetti alenee ennen kuin vauhti tasoittuu. Tämän jälkeen sulfiditeetti nousee hieman. Kokonaislipeätase pienenee oletetun mukaisesti, koska prosessiin ei syötetä mitään häviöitä korvaavia kemikaaleja.



Kuva 43 Kokeessa 7 make-up NaOH 0,0 l/s, HDS syöttö 0,0 kg/s ja suolapelti 0 % auki.

Taulukossa XI on esitetty kokeen 7 natriumin ja rikin määrät kokeen alussa ja lopussa. Tuloksien mukaan S/Na -suhde kasvaa, joka johtuu siitä, että natriumia poistuu suhteessa enemmän kuin rikkiä.

Taulukko XI Kokeen 7 natriumin ja rikin määrät.

| Koe 7 | Alussa  | Lopussa |
|-------|---------|---------|
| Na, t | 117,524 | 113,732 |
| S, t  | 25,879  | 25,767  |
| S/Na  | 0,220   | 0,227   |

## 5.5 Tulosten tarkastelu

Kuvaan 44 on koottu jokaisen kokeen sulfiditeetin, lipeätaseen ja S/Na -suhteen muutos alkutilanteeseen nähden. Tuloksista huomataan, että make-up NaOH:in ja mäntyöljyn palstoitukseen tarvittavan rikkihapon aiheuttamat sulfiditeetin muutokset kumoavat toisensa. Kokeessa 5 tuotantovauhti pysyy vakiona, jonka vuoksi kokeen 5 lipeätaseen muutosta voidaan pitää luotettavana. Kokeissa 1 ja 2 tuotantovauhti vaihtelee, joten lipeätaseen arvot eivät ole täysin luotettavia. Kuitenkin käytännössä on huomattu, että mikäli make-up NaOH määrä on 0,5 l/s ja mäntyöljylaitokseen syötettävän suovan määrä on 1,2 kg/s, pysyy sulfiditeetti tasaisena, mutta lipeätase kasvaa.

| Koe                      | 1      | 2      | 3      | 4      | 5     | 6     | 7     |
|--------------------------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|
| Make-up NaOH, l/s        | 0,7    | 0,5    | 0      | 0,4    | 0     | 0     | 0     |
| Suovan syöttömäärä, kg/s | 0      | 0      | 0      | 1,5    | 1,2   | 1,2   | 0     |
| Suolapelti, %            | 0      | 0      | 100    | 100    | 0     | 0     | 0     |
| Kokeen kesto, h          | 47     | 68     | 47     | 52     | 53    | 100   | 84    |
| Sulfiditeettimuutos, %   | -1,5   | -1     | -3     | -5     | 1     | 2     | 1     |
| Lipeätaseen muutos, T    | 12     | 210    | -602   | -772   | -426  | -130  | -37   |
| S/Na -suhteen muutos, -  | -0,012 | -0,008 | -0,022 | -0,021 | 0,013 | 0,005 | 0,006 |

Kuva 44 Sulfiditeetin, lipeätaseen ja S/Na -suhteen muutos kokeissa.

Kokeet 3 ja 4 todistivat sen, että suolapellin aukaisu kokonaan romahduttaa lipeätasetta ja sulfiditeettia rajusti. Tämän vuoksi suolapeltiä tulisi säätää pienillä muutoksilla, mutta tällä hetkellä käsin säädettävää peltiä on vaikea säätää vain vähän. Lisäksi kokeet 5, 6 ja 7 osoittivat sen, että todellisuudessa natriumhäviöt ovat suuremmat kuin oletetut. Kokeissa 5 ja 6 lipeätase pienenee vaikka sen tulisi kasvaa ja kokeessa 7 sulfiditeetti kasvaa johtuen siitä, että natriumia häviää enemmän.

Kokeiden perusteella huomataan, että lasketut viiveajat pitävät paikkansa ja normaalille 900 ADt tuotantovauhdille voidaan osoittaa taulukon XII viiveajat. Viiveajat tarkoittavat sitä, kuinka kauan kestää muutoksen näkyminen titraattorin tekemässä arvossa. Esimerkiksi kun suovan syöttö mäntyöljylaitokseen aloitetaan, tulee make-up NaOH määrää kasvattaa noin

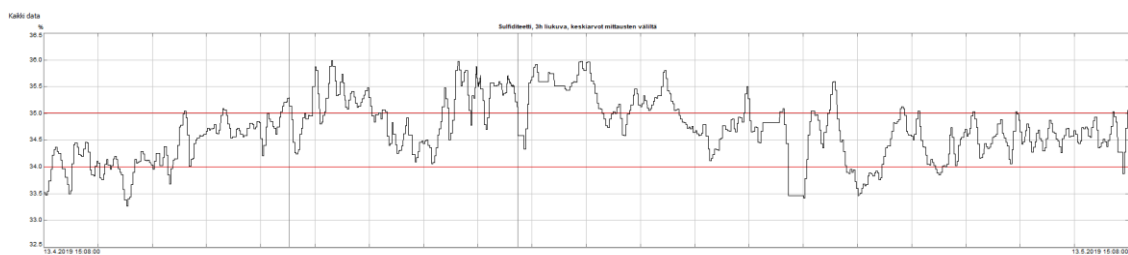
30 tunnin kuluttua, jotta vaikutukset kumoaisivat toisensa samaan aikaan titraattorilla. Tällöin sulfiditeetti säilyisi muuttumattomana.

Taulukko XII

Normaalilla 900 ADt tuotantovauhdilla muutoksen viiveaika.

| Muutos        | Viiveaika, h |
|---------------|--------------|
| Suovan syöttö | 39,70        |
| Suolapelti    | 29,00        |
| Make-up NaOH  | 10,20        |

Lipeätaseen ollessa alhainen, voidaan sitä nostaa pitämällä samaan aikaan sulfiditeetti tasaisena. Tämä onnistuu syöttämällä suopaa mäntyöljylaitokseen ja make-up natriumhydroksidia valkolipeään. Esimerkiksi koeajojen jälkeen lipeätase oli alhainen, jonka vuoksi lipeätasetta pyrittiin kasvattamaan. Lipeätasetta haluttiin kasvattaa osittain myös sulfiditeetin kustannuksella, jonka vuoksi sulfiditeettitaso pudotettiin normaalia alhaisemmaksi. Kuvassa 45 on esitetty sulfiditeetin vaihtelut kuukauden ajalta, josta huomataan, että sulfiditeetin tasoa vaihdeltiin, mutta hajonta on ollut vähäistä kyseisellä ajomallilla.



Kuva 45 Sulfiditeetin vaihtelu lipeätasetta nostavalla ajomallilla.

Normaalin lipeätaseen saavutettua, kannattavinta olisi siirtyä ajomalliin, jossa tuhkaa poistetaan suolapellin avulla. Tällöin prosessista poistuu haitallisia vierasaineita, kuten kaliumia ja klooria, joiden lisäksi lipeätase saadaan pidettyä hallinnassa. Mikäli näin ei tehtäisi, joko lipeätase jatkaisi kasvuaan tai make-up NaOH määrän pienentyessä sulfiditeetti kasvaisi. Kyseistä ajomallia ei ollut työn aikana mahdollista koeajaa, joten siksi

ensin pitäisi määrittää oikeat parametrit suolapellin asennolle, suovan syöttömäärälle ja make-up NaOH:ille. Suolapellin asennon säätäminen nykyisin on hankalaa, koska suolapelti jumittelee herkästi ja tuhka on voinut jakautua kuljettimella siten, että vaikka suolapelti olisi vain puoliksi auki, voi melkein kaikki tuhka ajautua kanaaliin. Kun parametrit ajomallille olisi määritetty, voisi esimerkiksi sumeaa logiikkaa hyödyntävän säätöjärjestelmän ottaa käyttöön.

Virhettä kokeissa syntyy tuotantovauhdin vaihdellessa, jolloin sulfiditeetti ja lipeätaseen arvot aaltoilevat. Lipeätaseeseen vaikuttaa myös suopauksen aloittaminen tauon jälkeen, koska tällöin säiliöihin kerääntynyt suopa saadaan poistettua ja säiliön pinta alenee. Normaalisti suopaus on jatkuvaa, mutta tuotannon ongelmien johdosta välillä säiliöiden pinnat voivat olla niin alhaiset, ettei suopaaminen ole mahdollista. Lisäksi pientä virhettä voi syntyä soodakattilan reduktion tai kaustisointiasteen vaihdellessa, johtuen ajovirheistä ja eri ajotavoista operaattoreiden välillä.

## 6 JOHTOPÄÄTÖKSET

Työn tavoitteena oli selvittää mitkä muuttujat vaikuttavat sulfiditeettiin ja kuinka paljon. Lisäksi tarkoituksena oli löytää ajomalli, jolla keittoliipeän sulfiditeetin hajontaa saadaan pienennettyä ja lipeätase pidettyä optimaalisena. Ajomallin merkittävimmät muuttujat ovat make-up natriumhydroksidin määrä, mäntyöljyn palstoitukseen tarvittavan rikkihapon määrä ja soodakattilan tuhkan poistamiseen käytettävän suolapellin asento.

Kokeilla tutkittiin muuttujien vaikutusta sulfiditeettiin ja lipeätaseeseen. Kokeet osoittivat, että kun mäntyöljylaitokseen syötetään 1,2 kg/s suopaa, sulfiditeetti kasvaa 1-2 % riippuen koeajan kestosta. Tämä sulfiditeetin muutos voidaan kumota syöttämällä make-up NaOH:ia 0,5 l/s, jolloin myös lipeätase kasvaa. Tällöin sulfiditeetin hajonta on vähäistä. Lipeätasetta nostavaa ajomallia voidaan käyttää tilanteessa, kun lipeätase on alhainen ja sulfiditeetti optimaalisella tasolla.

Lipeätasetta nostava ajomalli ei kuitenkaan sovellu tilanteeseen, jossa lipeätase on jo hyvällä tasolla. Tällaista tilannetta varten tulee olla lipeätaseen ja sulfiditeetin tasaisena pitävä ajomalli, jossa prosessista poistetaan koko ajan pieni määrä tuhkaa suolapellin avulla, jolloin myös kaliumia ja klooria poistuu kemikaalikierrosta. Kokeet osoittivat, että suolapellin kokonaan avaaminen romahduttaa lipeätasetta ja sulfiditeettia rajusti, jonka vuoksi suolapellin muutokset tulisi olla pieniä. Suolapellin pienien muutoksien tekeminen on kuitenkin haastava nykyisellä suolapellillä, jota säädetään käsin. Nykyisen suolapellin tilalle olisi kannattavaa esimerkiksi vaihtaa moottoritoiminen suolapelti, jolla voidaan säätää tarkemmin pieniäkin muutoksia.

Lipeätaseen ja sulfiditeetin tasaisena pitävä ajomalli oli tarkoitus koeajaa työn aikana, mutta prosessiongelmiä johtuen sitä ei voitu toteuttaa. Koeajojen tarkoituksena olisi ollut löytää oikean suolapellin asennon lisäksi myös tarvittavat mäntyöljylaitokselle syötettävän suovan ja make-up NaOH:in määrät. Sulfiditeetin hallintaan voisi riittää suolapellin sijaan myös rikkihapon valmistus hajukaasuista, jolloin ostettujen kemikaalien tarve vähenisi. Rikkihappolaitos kuitenkin vaatii suuren investoinnin, jonka lisäksi kalium ja kloori rikastuisi tällöin kemikaalikierrossa, koska soodakattilan tuhkaa ei poistettaisi. Tämä vaatisi soodakattilan tuhkan käsittelylaitteistot, jotka myös vaativat investoinnin.

Jatkotutkimuksena tulisi selvittää lipeätaseen ja sulfiditeetin tasaisena pitävän ajomallin parametrit, jonka jälkeen ajomalliin voisi kehittää esimerkiksi sumeaa logiikkaa hyödyntävän säätöjärjestelmän. Mikäli nykyisen suolapellin tilalle vaihdettaisiin moottoritoiminen suolapelti, voisi säätöjärjestelmä käyttää make-up NaOH:ia, mäntyöljylaitokseen syötetyn suovan määrää ja suolapellin asentoa sulfiditeetin ja lipeätaseen säätämiseen.

## LÄHDELUETTELO

- Alekhina, M., Erdmann, J., Ebert, A., Stepan, A. M. & Sixta, H. 2015a. Physico-chemical properties of fractionated softwood kraft lignin and its potential use as a bio-based component in blends with polyethylene. *Journal of Materials Science*, vol. 50, iss. 19, pp. 6395-6406.
- Alekhina, M., Ershova, O., Ebert, A., Heikkinen, S. & Sixta, H. 2015b. Softwood kraft lignin for value-added applications: Fractionation and structural characterization. *Industrial Crops and Products*, vol. 66, pp. 220-228.
- Alén, R. 2000a. Structure and chemical composition of wood. In: Stenius, P. (ed). Papermaking science and technology: Book 3, Forest Products Chemistry. Helsinki: Fapet Oy.
- Alén, R. 2000b. Basic chemistry of wood delignification. In: Stenius, P. (ed). Papermaking science and technology: Book 3, Forest Products Chemistry. Helsinki: Fapet Oy.
- Andersson, P. 2014. A dynamic Na/S balance of a kraft pulp mill. Karlstadt University: Department of Engineering and Chemical Science, Chemical Engineering.
- Aro, T. & Fatehi, P. 2017. Tall oil production from black liquor: Challenges and opportunities. *Separation and Purification Technology*, vol. 175, pp. 469-480.
- Arpalahti O., Engdahl, H., Jäntti, J., Kiiskilä, E., Liiri, O., Pekkinen, J., Puumalainen, R., Sankala, H. & Vehmaan-Kreula, J. 2008. White liquor preparation. In: Panu, T. (ed). Papermaking Science and Technology: Book 6, Chemical Pulping Part 2: Recovery of Chemicals and Energy. 2 ed. Helsinki: Paper Engineers' Association/Paperi ja Puu Oy.
- Ashar, N. G. & Golwalkar, K. R. 2013. A practical guide to the manufacture of sulfuric acid, oleums, and sulfonating agents. India: Navdeep Enviro and Technical Services Pvt. Ltd.
- Berg, C-G. 2011. Pulp drying principles and applications. In: Fardim, P. (ed). Papermaking Science and Technology: Book 6, Chemical Pulping Part 1: Fibre Chemistry and Technology. 2 ed. Helsinki: Paper Engineers' Association/Paperi ja Puu Oy.
- Gullichsen, J. & Lindeberg, H. 1999. Byproducts of chemical pulping. In: Gullichsen, J. & Fogelholm, C-J. (ed). Papermaking Science and Technology: Book 6B, Chemical Pulping. Helsinki: Fapet Oy.

Gustafsson, J., Alen, R., Engström, J., Korpinen, R., Kuusisto, P., Leavitt, A., Olsson, K., Piira, J., Samuelsson, A. & Sunquist, J. 2011. Pulping. In: Fardim, P. (ed). Papermaking Science and Technology: Book 6, Chemical Pulp Part 1: Fibre Chemistry and Technology. 2 ed. Helsinki: Paper Engineers' Association/Paperi ja Puu Oy.

Hankasalmi, T. 1996. Rikki- ja natriumtaseen simulointi ja hallinta sulfaattisellutehtaassa. Lappeenrannan teknillinen korkeakoulu: Kemianteeniikan laitos.

Hart, P. W. 2014. Enhancing yield through high kappa pulping. *Tappi Journal*, vol. 13 (10), pp. 33-35.

Holmlund, K. & Parviainen, K. 1999. Evaporation of black liquor. In: Gullichsen, J. & Fogelholm, C-J. (ed). Papermaking science and technology: Book 6B, Chemical pulping. Helsinki: Fapet Oy.

Holmqvist, A., Wallberg, O. & Jönsson, A.-S. 2005. Ultrafiltration of kraft black liquor from two Swedish pulp mills. *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 83, iss. 8, pp. 994-999.

Honeywell. 2012. Profit suite solutions. [verkkojulkaisu]. [viitattu 5.2.2019]. Saatavissa: <https://www.honeywellprocess.com/en-US/explore/products/advanced-applications/profit/profit-optimization-suite/pages/default.aspx>

Hupa, M., Forssen, M., Backman, R. & Vakkilainen, E. 1999. Effects of liquor heat treatment on black liquor combustion properties. *Pulp & Paper Canada; Westmount*, vol. 100, iss. 8, pp. 24-30.

Hynninen, P. 1983. Vesitalous, vesiensuojelu, ilmansuojelu ja jätteiden käsittely. In: Virkola, N-E. (ed). Suomen Paperi-insinöörien Yhdistyksen oppi- ja käsikirja II: Puumassan valmistus Osa 2. 2 ed. Turku: Teknillisten tieteiden akatemia.

Hynninen, P. 2008. Effluent treatment. In: Dahl, O. (ed). Papermaking science and technology: Book 19, Environmental Management and Control. 2. ed. Helsinki: Finnish Paper Engineers' Association/Paperi ja Puu Oy.

Isokangas, A., Juuso, E. & Leiviskä, K. 2003. Kuorintaprosessin analyysi ja mallintaminen. Oulun yliopisto. Sääteknikan laboratorio. Raportti B No 49. Oulu.

Isotalo, K. 2004. Puu- ja sellukemia. 3 ed. Kemi: Opetushallitus.

Kara, M. 1992. SYTYKE 20: Natrium – ja rikkitaseen säätömahdollisuuksia suomalaisessa sellutehtaassa. Helsinki: Vesi- ja ympäristöhallitus. Vesi- ja ympäristöhallinnon julkaisuja -sarja A 110.

Kiiskilä, E. J. & Virkola, N-E. 1990. Method of decreasing black liquor viscosity. US 4929307A. Ahlström Corp, Yhdysvallat. US 07/312424, 17.2.1989. Julk. 29.5.1990. 4 s.

Kinnarinen, T., Golmaei, M., Jernström, E. & Häkkinen, A. 2019. Removal of hazardous trace elements from recovery boiler fly ash with an ash dissolution method. *Journal of Cleaner Production*, vol. 209, pp. 1264-1273.

Kocurek, M. J. 1989. Pulp and paper manufacture: Volume 5 Alkaline Pulping. 3 ed. Atlanta: Joint Textbook Committee of the Paper Industry.

Knowpulp. 2016. Kemikaalitaseet. [verkkajulkaisu]. [viitattu 4.2.2019]. Saatavissa: [http://www.knowpulp.com/extranet/suomi/pulping/balances/3\\_chemical\\_balances/frame.htm](http://www.knowpulp.com/extranet/suomi/pulping/balances/3_chemical_balances/frame.htm)

Kotilainen, A. 1984. Erään sulfaattisellutehtaan kemikaalikierron häviöt, ohjaus ja kapasiteetti. Diplomityö. Lappeenrannan teknillinen korkeakoulu: Energiatekniikan laitos.

Laxen, T. & Tikka, P. 2008. Soap and tall oil. In: Tikka, P. (ed). Papermaking science and technology: Book 6, Chemical pulping part 2, Recovery of chemicals and energy. 2. ed. Helsinki: Finnish Paper Engineers' Association.

Loutfi, H., Blackwell, B. & Uloth, V. 1991. Lignin recovery from kraft black liquor: preliminary process design. *Tappi Journal*, vol. 74, pp. 203-210.

Lundblad, H. 2012. Split of sodium and sulfur in a Kraft mill and internal production of sulfuric acid and sodium hydroxide. Stockholm: Chemical engineering program.

Marini, F., Bucci, R., Magri, A.L. & Magri, A.D. 2008. Artificial neural networks in chemometrics: History, examples and perspectives. *Microchemical Journal*, vol. 88, iss. 2, pp. 178-185.

Metsäteollisuus ry. 2016. Puupohjaista raaka-ainetta käyttävät biojalostamot. [verkkajulkaisu]. [viitattu 3.1.2019]. Saatavissa: <https://www.metsateollisuus.fi/tilastot/energia-ja-logistiikka/>

- Metsäteollisuus ry. 2018. Massa- ja paperiteollisuus. [verkkojulkaisu]. [viitattu 4.1.2019]. Saatavissa: <https://www.metsateollisuus.fi/tilastot/massa-ja-paperiteollisuus/>
- Niemelä, K., Järvinen, R. & Sirén, K. 2001. Kierroiltaan suljettu sellutehdas: Loppuraportti. Tutkimusprojekti V1603, KCL raportti 2526. Oy Keskuslaboratorio
- Niiranen, M. 1983. Kuitupuun tehdaskäsittely. In: Virkola, N-E. (ed). Suomen Paperinsinöörien Yhdistyksen oppi- ja käsikirja II: Puumassan valmistus Osa 1. 2 ed. Turku: Teknillisten tieteiden akatemia.
- Olausson, L. & Wennberg, O. 1999. Process for the final evaporation of black liquor. US 5944950A. Metso Fiber Karlstadt AB, Yhdysvallat. US 08/817586, 5.9.1995. Julk. 31.8.1999. 8 s.
- Partanen, V. 2015. Separation of lignin in pulp mill process and its effect on sodium Sulphur balance. Diplomityö. Lappeenrannan teknillinen yliopisto: Energiatekniikan osasto.
- Parviainen, K., Jaakkola, H. & Nurminen, K. 2008. Evaporation of black liquor. In: Tikka, P. (ed). Papermaking science and technology: Book 6, Chemical pulping part 2, Recovery of chemicals and energy. 2. ed. Helsinki: Finnish Paper Engineers' Association.
- Pokhrel, D & Viraraghavan, T. 2004. Treatment of pulp and paper mill wastewater – a review. *Sci. Total. Environ.*, vol. 333, iss. 1-3, pp. 37-58.
- Pulkkinen, P. Sumea laskenta, luento 6: sumea säättö. Tampereen teknillinen yliopisto: Systeemitekniikan laitos.
- Rajesh, K. & Ray, A. K. 2006. Artificial neural network for solving paper industry problems: A review. *Journal of Scientific & Industrial Research*, vol. 65, pp. 565-573.
- Sahala Works. 2018. Selluteollisuus. [verkkojulkaisu]. [viitattu 4.1.2019]. Saatavissa: [http://sahala.fi/sahala\\_works/default.asp?siteid=fi&id=Selluteollisuus](http://sahala.fi/sahala_works/default.asp?siteid=fi&id=Selluteollisuus)
- Saturnino, D. 2012. Modeling of kraft mill chemical balance. University of Toronto: Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry.
- Saunamäki, R. & Savolainen, M. 1999. Effluent-free drum debarking [Experience at two Finnish mills]. *Pulp & Paper Canada; Westmount*, vol. 100, iss. 4, pp. 27-30.

- Sebbas, E. 1983. Keittokemikaalien kierron perusteet. In: Virkola, N-E. (ed). Suomen Paperi-insinöörien Yhdistyksen oppi- ja käsikirja II: Puumassan valmistus Osa 2. 2 ed. Turku: Teknillisten tieteiden akatemia.
- Sebbas, E. Ahonen, A. & Haasiosalo, T. 1983. Jäteliemien poltto, kemikaalien talteenotto ja keittoliuosten valmistus. In: Virkola, N-E. (ed). Suomen Paperi-insinöörien Yhdistyksen oppi- ja käsikirja II: Puumassan valmistus Osa 2. 2 ed. Turku: Teknillisten tieteiden akatemia.
- Seppälä, M. J., Klemetti, U., Kortelainen, V-A., Lyytikäinen, J., Siitonen, H. & Sironen, R. 2002. Kemiallinen metsäteollisuus I: Paperimassan valmistus. 2. ed. Saarijärvi: Opetushallitus.
- Siltanen, K. 1983. Massan jälkikäsitteily ja varastointi. In: Virkola, N-E. (ed). Suomen Paperi-insinöörien Yhdistyksen oppi- ja käsikirja II: Puumassan valmistus Osa 1. 2 ed. Turku: Teknillisten tieteiden akatemia.
- Sirén, K. & Parviainen, K. 2008. Management of sulfur balance: Methods. Tutkimusprojekti 1159, KCL raportti 2906. Oy Keskuslaboratorio.
- Sirén, K. 2008. Management of sulfur balance: Potentially applicable unit processes. Tutkimusprojekti 1159, KCL raportti 2906. Oy Keskuslaboratorio.
- Sixta, H. 2006. Handbook of pulp: Vol. 2. Weinheim: Wiley-VCH.
- Toledano, A., Garcia, A., Mondragon, I. & Labidi, J. 2010. Lignin separation and fractionation by ultrafiltration. *Separation and Purification Technology*, vol. 71, iss. 1, pp. 38-43.
- Vakkilainen, E. 1999. Recovery boiler. In: Gullichsen, J. & Fogelholm, C-J. (ed). Papermaking science and technology: Book 6B, Chemical pulping. Helsinki: Fapet Oy.
- Vakkilainen, E. K. 2005. Kraft recovery boilers – Principles and practice. Helsinki: Suomen Soodakattilayhdistys ry.
- Vakkilainen, E. 2008. Chemical recovery. In: Tikka, P. (ed). Papermaking science and technology: Book 6, Chemical pulping part 2, Recovery of chemicals and energy. 2. ed. Helsinki: Finnish Paper Engineers' Association.

Vakkilainen, E. & Kivistö, A. 2008. Fossil fuel replacement in the pulp mills. Tutkimusraportti EN A-58. Lappeenrannan teknillinen yliopisto: Energia- ja ympäristötekniikan osasto.

Van Heiningen, A. 2006. Converting a kraft pulp mill into an integrated forest biorefinery. *Pulp and Paper Canada*, vol. 107, iss. 6, pp. 38-43.

Veijonen, T-P., Löfving, K-S. & Björk, M. 2005. Internal production of chemicals – Technology review. Tutkimusprojekti 10700, RCL raportti 05-6003. Chemical Pulp R&D.

Virkola, N-E., Pikka, O. & Keitaanniemi, O. 1983. Sulfaattisellun valmistus. In: Virkola, N-E. (ed). Suomen Paperi-insinöörien Yhdistyksen oppi- ja käsikirja II: Puumassan valmistus Osa 1. 2 ed. Turku: Teknillisten tieteiden akatemia.

Wallberg, O., Jönsson, A. & Wimmerstedt, R. 2003. Ultrafiltration of kraft black liquor with a ceramic membrane. *Desalination*, vol. 156, iss. 1-3, pp. 145-153.

Willför, S., Alén, R., van Dam, J., Liu, Z. & Tähtinen, M. 2011. Raw materials. In: Fardim, P. (ed). Papermaking Science and Technology: Book 6, Chemical Pulping Part 1: Fibre Chemistry and Technology. 2 ed. Helsinki: Paper Engineers' Association/Paperi ja Puu Oy.

Xu, R., Zhang, K., Liu, P., Han, H., Zhao, S., Kakade, A., Khan, A., Du, D. & Li, X. 2018. Lignin depolymerization and utilization by bacteria. *Bioresource Technology*. vol. 269, pp. 557-566.

Öman, M. 2000. Influence of log characteristics on drum debarking of pulpwood. *Scand. J. For. Res.* vol. 15, pp. 455-463.

## LIITTEET

|          |   |        |
|----------|---|--------|
| LIITE I  | Laboratorioanalyysit                      | 1 sivu |
| LIITE II | Titraattorin takuuarvot toistettavuudelle | 1 sivu |

**Laboratorioanalyysit**

| <b>Analyysi\Näytteenotto pvm</b> | <b>15.4.2019</b> | <b>18.4.2019</b> | <b>23.4.2019</b> |
|----------------------------------|------------------|------------------|------------------|
| Sähkösuotimen tuhka, Na g/kg     | 290              | 290              | 280              |
| Sähkösuotimen tuhka, S g/kg      | 201              | 194              | 193              |

| <b>Analyysi\Näytteenotto pvm</b>                             | <b>23.4.2019</b> | <b>2.5.2019</b> | <b>3.5.2019</b> |
|--|------------------|-----------------|-----------------|
| GF 1 massan pesuhäviö kg Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / t | 10,6             | 11,2            | 12,2            |
| GF 1 massan pesuhäviö kg COD / t                             | 8,6              | - *             | 10,2            |
| GF 2 massan pesuhäviö kg Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / t | 11,1             | 12,2            | 13,9            |
| GF 2 massan pesuhäviö kg COD / t                             | 8,2              | 10,0            | 11,5            |

- \* näyte ei riittänyt  
määritykseen

| <b>Analyysi\Näytteenotto pvm</b> | <b>18.4.2019</b> | <b>23.4.2019</b> | <b>26.4.2019</b> |
|----------------------------------|------------------|------------------|------------------|
| Valkolipeä tiheys, g/l           | 1149             | -                | 1156             |
| Vihernelipeä tiheys, g/l         | -                | 1167             | 1182             |
| Laihalipeä tiheys, g/l           | 1085             | 1079             | 1081             |
| Välilipeä tiheys, g/l            | 1148             | 1159             | 1160             |
| Vahvalipeä tiheys, g/l           | 1351             | 1360             | -                |

## Titraattorin takuuarvot toistettavuudelle

| Mill     | Stora Enso Varkaus |       |       |      |       |      | Analysis parameters |        |        |       |       |        |       |       |
|----------|--------------------|-------|-------|------|-------|------|---------------------|--------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|
| Date     | 25.10.2018         |       |       |      |       |      | 2,0                 |        |        |       |       |        |       |       |
| Time     | 8:34               |       |       |      |       |      | 2400                | 150    | 600    |       |       |        |       |       |
| Titrator | 1                  |       |       |      |       |      | 800                 | 90     | 200    |       |       |        |       |       |
| Liquor   | Valkoipeä          |       |       |      |       |      | 300                 | 800    | 1000   |       |       |        |       |       |
|          |                    |       |       |      |       |      | N=                  | 1,00   | 90     | 40    | 40    |        |       |       |
|          |                    |       |       |      |       |      | M=                  | 31     | 40     | 40    | 40    |        |       |       |
|          |                    |       |       |      |       |      | V=                  | 1,8    | 50     | 40    | 40    |        |       |       |
|          | A                  | B     | C     |      |       |      | 1,0                 | 1,2    | 1,2    |       |       |        |       |       |
| Sample   | V1                 | pH1   | V2    | pH2  | V3    | pH3  | EA                  | AA     | TTA    | CE%   | S%    | Na2CO3 | NaOH  | Na2S  |
| 1        | 5,956              | 10,92 | 6,445 | 8,84 | 8,251 | 4,29 | 102,58              | 125,26 | 142,10 | 82,59 | 36,22 | 16,84  | 79,89 | 45,36 |
| 2        | 5,966              | 10,92 | 6,459 | 8,80 | 8,257 | 4,30 | 102,75              | 125,22 | 142,20 | 82,54 | 35,90 | 16,98  | 80,27 | 44,95 |
| 3        | 5,995              | 10,85 | 6,468 | 8,81 | 8,272 | 4,26 | 103,25              | 126,17 | 142,46 | 83,14 | 36,34 | 16,29  | 80,32 | 45,85 |
| 4        | 5,952              | 10,90 | 6,436 | 8,83 | 8,236 | 4,29 | 102,51              | 125,17 | 141,84 | 82,73 | 36,21 | 16,67  | 79,84 | 45,33 |
| 5        | 5,986              | 10,91 | 6,481 | 8,79 | 8,286 | 4,25 | 103,09              | 125,65 | 142,70 | 82,53 | 35,91 | 17,05  | 80,53 | 45,12 |
| 6        | 5,951              | 10,91 | 6,434 | 8,87 | 8,233 | 4,37 | 102,49              | 125,15 | 141,79 | 82,75 | 36,22 | 16,64  | 79,83 | 45,33 |
| 7        | 5,995              | 10,93 | 6,448 | 8,83 | 8,251 | 4,29 | 103,25              | 126,50 | 142,10 | 83,68 | 36,76 | 15,60  | 80,00 | 46,50 |
| 8        | 5,951              | 10,92 | 6,439 | 8,85 | 8,237 | 4,39 | 102,49              | 125,05 | 141,86 | 82,62 | 36,08 | 16,81  | 79,93 | 45,12 |
| 9        | 5,959              | 10,92 | 6,450 | 8,85 | 8,257 | 4,28 | 102,63              | 125,29 | 142,20 | 82,54 | 36,18 | 16,91  | 79,96 | 45,33 |
| 10       | 5,971              | 10,89 | 6,452 | 8,85 | 8,261 | 4,30 | 102,83              | 125,71 | 142,27 | 82,84 | 36,39 | 16,57  | 79,96 | 45,74 |
| AVG      | 5,968              | 10,91 | 6,451 | 8,83 | 8,254 | 4,30 | 102,79              | 125,52 | 142,15 | 82,80 | 36,22 | 16,64  | 80,05 | 45,46 |
| STD      | 0,018              | 0,02  | 0,015 | 0,03 | 0,017 | 0,04 | 0,31                | 0,48   | 0,29   | 0,36  | 0,25  | 0,43   | 0,24  | 0,45  |
| Min      | 5,951              | 10,85 | 6,434 | 8,79 | 8,233 | 4,25 | 102,49              | 125,05 | 141,79 | 82,53 | 35,90 | 15,60  | 79,83 | 44,95 |
| Max      | 5,995              | 10,93 | 6,481 | 8,87 | 8,286 | 4,39 | 103,25              | 126,50 | 142,70 | 83,68 | 36,76 | 17,05  | 80,53 | 46,50 |
| DIFF     | 0,044              | 0,08  | 0,047 | 0,08 | 0,053 | 0,14 | 0,76                | 1,45   | 0,91   | 1,15  | 0,86  | 1,45   | 0,71  | 1,55  |