

Tekniikan Kandidaatintyö

**Valkaisun ja kuivauskoneen välillä lisääntyneen
jälkikellertymisen syiden käsittely ja arviointi**

Lappeenranta 2021

Roope Hellgrén

Tiivistelmä

Lappeenrannan-Lahden teknillinen yliopisto LUT

LUT School of Engineering Science

Kemiantekniikan koulutusohjelma

Roope Hellgrén

Valkaisun ja kuivauskoneen välillä lisääntyneen jälkikellertymisen syiden käsittely ja arviointi

Tekniikan kandidaatin työ, kevät 2021

Ohjaaja: Apulaisprofessori Kristian Melin

Hakusanat: sellu, jälkikellertyminen, vaaleuden heikkeneminen, kellertyminen, valkaisu, havusellu, valkaisu prosessi, klooridioksidi, vetyperoksidi

Tässä työssä tutkitaan havusellutehtaan ongelmaa, jossa sellumassan jälkikellertyminen on lisääntynyt valkaisu sekvenssin ja kuivauskoneen välillä. Työssä esitellään sellun valkaisu peruseriaatteet ja yleisimmät valkaisu prosessit, sekä käsitellään jälkikellertymisen kemiaa ja sellun vaaleuden pysyvyyteen vaikuttavia tekijöitä. Työn kokeellisen osion tarkoituksena on löytää valkaisu prosessista muutoksia, jotka voivat olla syynä lisääntyneeseen jälkikellertymiseen.

Kirjallisuusosassa keskitytään jälkikellertymisen syiden esittelyyn tutkitun havusellutehtaan näkökulmasta. Työssä esitetään D₀-, EOP- ja D₁-vaiheiden merkittävimmät prosessimuuttujat sekä niiden merkitykset jälkikellertymisen ehkäisyssä. Työn kokeellisessa osuudessa tutkittiin prosessista kerättyä mittaustietoja ja tehtiin korrelaatioiden etsintää prosessimuuttujien ja lisääntyneen kellertymisen välillä Wedge-ohjelmistolla.

Kokeellisessa osuudessa tutkittujen prosessimuuttujien ja lisääntyneen jälkikellertymiselle ei löydetty yksiselitteistä syytä. Jälkikellertymisen lisääntyminen voi johtua EOP-vaiheen pienentyneestä kemikaaliannoksesta, kasvaneesta loppuvalkaistun massan varastolämpötilasta ennen kuivauskonetta tai mahdollisesti viallisesta vaaleuden mittauksesta prosessissa tai kuivauskoneella.

Sisällys

Tiivistelmä	1
Sisällys	2
Lyhenneluettelo ja selitteet	4
1. Johdanto	5
2. Sellumassan valkaisu	6
3. Valkaisuprosessit ja -sekvenssit.....	7
3.1 D-vaiheet.....	8
3.2 EOP-vaihe	9
4. Valkaisukemikaalit ja niiden toiminta	10
4.1. Klooridioksidi	11
4.2. Vetyperoksidi	11
5. Sellumassan vaaleuden mittaaminen sellumassasta	12
6. Sellumassan jälkikellertyminen	14
6.1. Jälkikellertymisen kemia.....	16
6.2. Jälkikellertymiseen vaikuttavat prosessitekijät	17
6.2.1 D ₀ -vaiheen merkitys jälkikellertymisessä.....	17
6.2.2 EOP-vaiheen merkitys jälkikellertymisessä	18
6.2.3 D ₁ -vaiheen merkitys jälkikellertymisessä.....	20
6.3 Valkaisusekvenssin ulkopuolisten tekijöiden vaikutus jälkikellertymiseen	21
7. Kokeellinen osuus.....	22
7.1 Ongelman ilmeneminen	23
7.2 D ₀ -vaiheen prosessimuuttujien tarkastelu.....	24
7.3 EOP-vaiheen prosessimuuttujien tarkastelu	24
7.4 D ₁ -vaiheen prosessimuuttujien tarkastelu.....	25

7.5 Varastotornien olosuhteiden tarkastelu.....	26
7.6 Korrelaatiokertoimet.....	26
7.7 Tulosten käsittely.....	27
8. Yhteenveto ja johtopäätökset.....	29
9. Kirjallisuus.....	32

Lyhenneluettelo ja selitteet

ADt	Air Dry tonnes	Ilmakuivattonni sellua, jonka koostumus on 10 % vettä ja 90 % kuitua.
AOX	Adsorbable Organic halogen	Kloorin määrä, joka on sitoutunut orgaanisiin yhdisteisiin, esim. jätevedessä.
ECF	Elemental Chlorine Free	Valkaisuprosessi, jossa ei ole käytetty kloorikaasua. Käytännössä klooridioksidivalkaisu.
EDTA	Ethylenediaminetetraacetic acid	Muodostaa kompleksi-ioneja metalli-ionien kanssa.
HexA	Hexenuronic Acid	Voi aiheuttaa jälkikellertymistä, klooridioksidivaihe tuhoaa sitä tehokkaasti.
Kappa-luku	Kappa number	Kuvaa sellumassan ligniinipitoisuutta.
PC	Post Color (number)	Arvo, jonka avulla voidaan kuvata vaaleuden heikkenemistä.
TCF	Totally Chlorine Free	Valkaisuprosessi, jossa ei ole käytetty lainkaan klooria.

1. Johdanto

Sellun jälkikellertymisen, eli vaaleuden heikkeneminen, lukeutuu valkaisuun keskeisimpiin haasteisiin. Kiinnostusta jälkikellertymisen tutkimiseen, ymmärtämiseen ja torjumiseen on ollut jo vuosikymmenten ajan. (Stenius 2000, s. 279, Davies et al. 2009, s. 25, Sjöström 1993, s. 201) Kauan ajatuksena oli, että mitä tehokkaampi valkaisu sitä parempi vaaleuden pysyvyys (Davies et al. 2009). Lukuisten jälkikellertymiseen liittyvien koeajojen ja tutkimusten tulokset kuitenkin näyttävät sen, ettei asia ole aivan niin suoraviivainen. Jälkikellertymistä voi esiintyä missä vaiheessa tahansa valkaisuun ja lopullisen tuotteen välillä. Kuvassa 1 esitetyn sellun reitin aikana keitosta paperitehtaalle jälkikellertymistä esiintyy useimmin kuivauksen, varastoinnin ja kuljetuksen aikana. (Sêco et al. 2008, s. 218)



Kuva 1: Esimerkki sellun reitistä keitosta paperitehtaalle.

Valkaisu on sellutehtaan kuitulinjan prosessi, joka sijaitsee yleensä happidelignifioinnin ja kuivaamon välissä. Valkaisuun tavoitteena on parantaa sellumassan vaaleutta ja puhtautta vaurioittamatta sellun kuitua. Sellumassan valkaisu tapahtuu poistamalla massasta jäännösligniiniä, jota on jäänyt massaan keiton ja happivaiheen jälkeen, tai vaalentamalla massassa olevia värillisiä yhdisteitä (Bajpai 2012, s. 8, Monica et al. 2009, s. 240). Sellumassan valkaisuun tehokkuuteen ja vaaleuden pysyvyyteen vaikuttaa lukuisat eri tekijät puun laadusta ja sellun valmistustavasta sellumassan säilytysolosuhteisiin (Biermann 1996, s. 123).

Tässä työssä tutkitaan erään havusellutehtaan ongelmaa, jossa sellumassan jälkikellertymisen on lisääntynyt valkaisuusekvenssin jälkeisten varastotornien ja kuivauskoneen välillä. Valkaisua käsitellään tutkitun havusellutehtaan valkaisu prosessien näkökulmasta, minkä lisäksi yleisemmät valkaisu prosessit ja jälkikellertymisen syyt käydään läpi. Tämä työ jakautuu kahteen osaan, joista ensimmäinen käsittelee

valkaisuolosuhteiden, jälkikellertymisen ja jälkikellertymisen kannalta merkittävimpien tekijöiden teoriaa kirjallisuuskatsauksen muodossa. Työn toinen osuus on analyysiosa, jossa etsitään erään sellutehtaan prosessin todellisesta prosessidatasta syy-seuraussuhteita kirjallisuusosassa käsiteltyjen muuttujien sekä lisääntyneen jälkikellertymisen välillä.

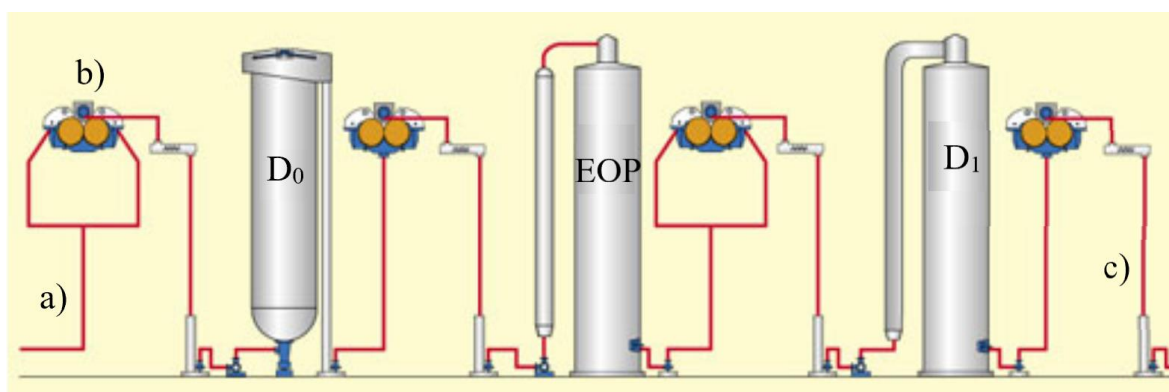
2. Sellumassan valkaisu

Valkaisuun pääasiallinen tarkoitus on liuottaa ja poistaa ligniiniä puusta, sekä vaalentaa massaa haluttuun vaaleuteen (Bajpai 2012, s. 8, Biermann 1996, s. 123). Valkaisu vähentää lisäksi massan kellertymistä, sekä vaalentaa muita sellua värjääviä yhdisteitä, joita voi tulla esimerkiksi puun mukana (puun kuori, hiekka, huonosti keittynyt puu) tai aiemmista prosesseista (ruoste, lika) (Sixta 2008, s. 609). Voelkerin (1979) mukaan jäännösligniinin poisto massasta parantaa myös kuidun joustavuutta ja vahvuutta. Toisaalta valkaisu ei saa olla liian aggressiivista, ettei sellun kuitu vaurioitu prosessin aikana. (Bajpai 2012, s. 7)

Sellumassa on keiton jälkeen väriltään tumman ruskeaa, mikä johtuu sellun molekyyli-rakenteissa olevista kromoforeista. Kromoforeja, eli väriaistimuksen aiheuttavia molekyyliosia, löytyy pääasiassa jäännösligniinistä. (Monica et al. 2009, s. 240) Valkaisuolosuhteiden tehtävä on poistaa näitä värejä aiheuttavia yhdisteitä joko liuottamalla niitä sellumassasta tai muuttamalla näitä molekyylejä siten, että niiden värjäävät ominaisuudet heikkenevät. Vaaleuden parantamisen lisäksi valkaisuolosuhteet puhdistavat sellumassaa ja mahdollistavat massan monipuolisen jatkojalostuksen. (Bajpai 2012, s. 7)

Valkaisuolosuhteet vaihtelevat merkittävästi riippuen siitä, miten sellumassa on valmistettu (Biermann 1996, s. 123). Yleisimmät sellun valmistustavat ovat mekaaninen menetelmä ja sulfaattimenetelmä, joista tässä työssä keskitytään jälkimmäiseen. Sulfaattimenetelmällä valmistetusta sellusta ligniini liukenee keittoprosessissa, minkä jälkeen ligniini pyritään pääasiassa hapettamalla ja hajottamalla poistamaan massasta. Tämä johtaa vähempään kromoforimäärään, eli korkeampaan vaaleuteen sellumassassa. (Monica et al. 2009, s. 240)

Erilaisia valkaisu-sekvenssejä löytyy maailmalta useita ja useimmiten ne koostuvat useasta erilaisesta osaprosessista. Valkaisu-prosessit voidaan jakaa karkeasti kahteen kategoriaan, ECF- (elemental chlorine free) ja TCF (totally chlorine free) -valkaisuun. Näistä kahdesta ECF- eli klooridioksidivalkaisu on maailmalla yleisimmin käytetty sellun valkaisu-malli, joskin yleensä valkaisu-sekvenssi sisältää myös täysin kloorittomia (TCF-valkaisu) prosesseja (Monica et al. 2009, s. 240–241). Kuvassa 2 on esimerkki valkaisu-sekvenssistä, jossa yhdistettynä ECF-valkaisu-prosesseja (D₀- ja D₁-vaiheet) ja TCF-valkaisu-prosesseja (EOP-vaihe).



Kuva 2: Valkaisu-sekvenssi, jossa ECF- ja TCF-valkaisu-prosesseja. a) Massan syöttö sekvenssiin b) Massan pesu prosessien välillä c) Massan siirto seuraavaan prosessiin tai sekvenssin jälkeen varastotorniin. Kuva mukailten (Knowpulp 2021)

3. Valkaisu-prosessit ja -sekvenssit

Merkittävin syy valkaisu-sekvenssien käytölle yksittäisen valkaisu-prosessin sijaan on se, ettei yksittäinen prosessi pysty tehokkaasti sekä valkaisemaan että poistamaan hapettunutta materiaalia massasta (Suess 2010, s. 45). Useampien valkaisu-prosessien käyttö mahdollistaa myös kemikaalien syöttövirtojen ja prosessiolosuhteiden paremman optimoinnin, mikä johtaa taloudellisempaan kemikaaliannosteluun, parempaan vaaleuteen sekä vahvempaan kuituun.

Eri valkaisuprosesseja kutsutaan usein lyhenteillä ja sekvensseistä puhuttaessa nämä lyhenteet laitetaan peräkkäin. Taulukossa I on esitetty yleisimmät valkaisu prosessit, niissä käytetyt kemikaalit sekä niiden perustehtävät. Tässä työssä käsiteltävän havusellutehtaan valkaisu sekvenssi lyhenteiden avulla on D_0EOPD_1 , eli kaksi klooridioksidivalkaisua, joiden välissä on alkaliuuttoprosessi, jota on vahvistettu hapella ja vetyperoksidilla.

Taulukko I: Yleisimmin valkaisuissa käytetyt prosessit ja niissä käytetyt kemikaalit. (Sixta 2008, s. 613, Stenius 2000, s.95).

Prosessin kemikaali	Kemikaalin kaava, vaiheen lyhenne	Kemikaalin ja prosessin perustehtävä
Kloori	Cl_2 , C	Klooraa ja hapettaa ligniiniä
Otsoni	O_3 , Z	Hapettaa ligniiniä
Vetyperoksidi	H_2O_2 , P	Hapettaa ligniiniä, valkaisee massaa
Natriumperoksidi	Na_2O_2	
Klooridioksidi	ClO_2 , D	Valkaisee massaa, hapettaa ja klooraa ligniiniä
Happi	O_2 , O	Hapettaa ligniiniä
Natriumhydroksidi	$NaOH$, E	Ligniinin liuotus ja uutto
Peretikkahappo	CH_3COOOH , Paa	Hapettaa ligniiniä
Natriumhypokloriitti	$NaOCl$, H	Valkaisee massaa, hapettaa ligniiniä
(Kalsiumhypokloriitti)	$Ca(OCl)_2$	

3.1 D-vaiheet

Klooridioksidiprosessia voidaan käyttää useammassa osassa valkaisu sekvenssiä. Klooridioksidivalkaisun olosuhteet ja päätehtävät vaihtelevat merkittävästi sen mukaan käytetäänkö sitä sekvenssin alussa vai myöhemmässä vaiheessa (Monica et al. 2009, s. 256), minkä takia onkin yleistä käyttää useampaa klooridioksidiprosessia sekvenssissä.

Klooridioksidivaiheen käyttö sekvenssin alussa (D_0 -vaihe) toimii enemmän ligniinin liuottamiseen massasta kuin varsinaisesti valkaisuun. Hapettunutta ligniiniä jää sellun

kuituihin D₀-vaiheen jälkeen, minkä takia on yleistä sijoittaa D-vaiheen perään alkaliuuttovaihe, jonka avulla hapettunutta ligniiniä saadaan poistettua. (Sixta 2008, s. 754–755) Tämän lisäksi D₀-vaiheessa vähentynyt ligniinin määrä parantaa seuraavien sekvenssien valkaisevia ominaisuuksia merkittävästi, esimerkiksi vetyperoksidi toimii paremmin matalammalla kappaluvulla (Monica et al. 2009, s. 263).

Jälkimmäisen klooridioksidivaiheen (D₁-vaihe) pääasiallinen tehtävä on joko muokata tai poistaa sellun kromoforeja. D₁-vaiheen valkaiseva vaikutus voidaan jakaa todella nopeaan ja tehokkaaseen vaiheeseen, mitä seuraa pidempi ja hitaampi vaihe, minkä aikana kromoforien määrä massassa vähenee entisestään. Viimeisessä klooridioksidivaiheessa ajetaan usein ylimäärin klooridioksidia, jotta sen valkaiseva vaikutus olisi paras mahdollinen. (Sixta 2008, s. 757–759)

3.2 EOP-vaihe

D₀-vaiheen jälkeen sellumassa pestään ja se siirretään seuraavaan vaiheeseen, jossa liuennutta jäännösligniiniä poistetaan uuton avulla ja massan valkaisu jatketaan. Aluksi pH on muutettava happamasta emäksiseksi haluttujen reaktioiden mahdollistamiseksi. Vetyperoksidivaihetta voidaan käyttää joko sekvenssin alku- tai loppupäässä. Kun vetyperoksidivaihe (EP, EOP tai P) sijoitetaan sekvenssin loppupäähän, sen valkaiseva vaikutus on suurimmillaan. (Monica et al. 2009, s. 262–263)

Alkaliuuttovaihetta käytetään kuitenkin usein vain ensimmäisen klooridioksidivaiheen jälkeen, kun massasta poistettavaa hapettunutta ligniiniä on erityisen paljon. Myöhemmissä vaiheissa (esimerkiksi D₁-vaiheen jälkeen) hapettuneen ligniinin määrä on niin vähäinen, ettei uuttovaihe ole tarpeellinen. (Fardim 2011, s. 566–567)

Happea ja vetyperoksidia lisäämällä uuttoon saadaan ligniinin hapettumista tehostettua entisestään (Fardim 2011, s. 566). EOP-vaiheen valkaiseva vaikutus johtuu samanaikaisesta

ligniinin hapettumisesta ja sen poistamisesta massasta uuton avulla. EOP-vaiheen vetyperoksidin käytön hyöty on myös siinä, että se vaalentaa samalla alkaliuuton jätevettä, vaalentaa tehokkaasti massan seassa olevia tikkuja (Sixta 2008, s. 870–871), sekä sen käyttö mahdollistaa pienemmät klooridioksidiannokset D-vaiheissa (Fardim 2011, s. 566).

4. Valkaisukemikaalit ja niiden toiminta

Gierer (1990), Lachenal ja Nguyen-Thi (1993) mukaan yleisimmin valkaisuissa käytetyt kemikaalit voidaan jakaa karkeasti kolmeen eri ryhmään niiden toimintaperiaatteen perusteella. Happamissa olosuhteissa kationit tai radikaalit reagoivat ligniinin fenolirakenteiden kanssa, alkalit nukleofiilien hyökätessä ligniinin karbonyyliryhmiin. (Bajpai 2015, s. 25) Yleisempien valkaisukemikaalien jaottelu ja ryhmien selitteet on esitetty Taulukossa II.

Valkaisuprosessissa kemikaaleja voidaan käyttää joko sellaisenaan (D-vaiheessa pelkkä klooridioksidi) tai seoksena (EOP-vaiheen happi ja vetyperoksidi). Valkaisun lisäksi valkaisukemikaalien avulla massasta saadaan erotettua esimerkiksi pihka ja näin parannettua massan imukykyisyyttä. (Bajpai 2015, s. 25)

Taulukko II: Yleisempien valkaisukemikaalien jaottelu (Bajpai 2015, s. 25).

Ryhmä 1: Cl ₂ , O ₃ ja peroksihapot reagoivat ligniinin aromaattisten rakenteiden kanssa, joista löytyy fenoliryhmiä ja kaksoissidoksia.
Ryhmä 2: O ₂ ja ClO ₂ reagoivat pääasiassa fenolirakenteisiin
Ryhmä 3: H ₂ O ₂ ja NaOCl vaativat emäksiset olosuhteet ja reagoivat vain tiettyjen funktionaalisten ryhmien kanssa, kuten karbonyyliryhmien.

4.1. Klooridioksidi

Klooridioksidin kemialliset reaktiot ligniinin kanssa ovat melko hyvin tunnetut ja niitä on tutkittu kattavasti. (Bajpai 2012, s. 138) Klooridioksidin hyödyt ovat sen tehokas valkaiseva ominaisuus ja korkea selektiivisyys (Biermann 1996, s. 132, Bajpai 2012, s. 159), minkä takia se tuhoaa ligniiniä tehokkaasti vaurioittamatta kuitenkaan merkittävästi massan selluloosaa tai hemiselluloosaa. (Bajpai 2015, s. 31, Suess 2010, s. 74).

Klooridioksidin etuna moneen muuhun valkaisukemikaaliin on sen ominaisuus valkaista myös sellumassan seassa olevaa likaa ja tikkuja, jolloin massan kokonaisvaaleus paranee. (Bajpai 2015, s. 31). Ligniinin lisäksi klooridioksidi poistaa massasta tehokkaasti jälkikellertymiseen liitettyä hexenuroottista happoa (engl. hexenuronic acid, HexA) (Zhang et al. 2019, s. 339). Havusellussa HexA:n määrä on keiton jälkeen vähäinen (Bajpai 2012, s. 158) ja HexA:n pitoisuus on pääasiassa vain lehtipuusta tehdyn sellun ongelma (Zwirchmayr et al. 2017, s. 3690).

Klooridioksidin toimiessa happamissa olosuhteissa, sen ensimmäinen vaihe valkaisun delignifointireaktiossa on reagoida ligniinirakenteiden elektronitiheisiin alueisiin, mitä seuraa nukleofiiliset reaktiot. Klooridioksidi reagoi pääasiallisesti joko fenolisiin hydroksyyliiryhmiin tai fenolin elektronitiheisiin kohtiin. (Stenius 2000, s. 99, Bajpai 2012, s.139)

4.2. Vetyperoksidi

Vetyperoksidin käyttö alkaliuuton tehostamisessa (EOP-vaihe) on yleistä, sillä kuten alkaliuutto, vetyperoksidi vaatii toimiakseen emäksiset olosuhteet (Sixta 2008, s. 854, Bajpai 2012, s. 102). Erityisesti havupuusta tehdyssä sellussa vetyperoksidin vaikutus kappalukuun on vähäinen. (Sixta 2008, s. 854). Vetyperoksidivalkaisussa kaksi reaktiota kilpailee keskenään: ensimmäinen johtaa vaaleuden parantumiseen, kun toinen johtaa vetyperoksidin hajoamiseen. (Monica et al. 2009, s. 262–263)

van Lierop et al. (1993) ja Troughton et al. (1994) ovat molemmat tutkimuksissaan todenneet vetyperoksidivalkaisun tehokkuuden olevan käänteisesti verrannollinen prosessiin tulevan kappaluvun kanssa. Kappaluvun riippuvuudesta poiketen vetyperoksidin tehokkuus ei kuitenkaan ole riippuvainen edeltävistä delignifointiprosesseista. (Bajpai 2012, s. 107) D-vaiheen jälkeen massa on pestävä huolellisesti klooridioksidijämien minimoimiseksi, sillä vetyperoksidi voi muuten reagoida kloorin kanssa. (Bajpai 2012, s. 108)

Lachenal ja Nguyen-Thi (1993) ovat tutkimuksessaan huomanneet vetyperoksidin tuhoavan tehokkaasti karbonyyliryhmiä, joiden tiedetään aiheuttavan vaaleuden heikkenemistä (Bajpai 2012, s. 119). Vetyperoksidin uskotaan myös tuhoavan massasta kinonirakenteita, mikä edelleen voi parantaa vaaleuden pysyvyyttä (Suess 2010, s. 213). Young et al. (1992) on myös raportoinut vetyperoksidin käytön osana ECF-valkaisusekvenssiä parantaneen vaaleuden pysyvyyttä verrattuna sekvenssiin, jossa ei ole käytetty lainkaan vetyperoksidia. (Bajpai 2012, s. 120)

Vetyperoksidi reagoi pääasiassa ligniinin fenolisiin rakenteisiin, mutta sen reaktiivisuus on vain vähän korkeampi ligniinin kuin selluloosan rakenteiden kanssa. Vetyperoksidi valkaisee eliminoimalla perhydroksyyli-ionin avulla ligniinin karbonyyliryhmiä, jotka ovat tutkimuksissa yhdistetty jälkikellertymiseen. (Bajpai 2012, s. 99, Ahn et al. 2019, s. 429)

5. Sellumassan vaaleuden mittaaminen sellumassasta

Massan vaaleutta, eli kirkkautta mitataan useasti valkaisuprosesseissa sekä lopulta kuivauskoneen jälkeen valmiista selluarkeista. Vaaleuden määrittämiseen käytetään pääsääntöisesti ISO standardimenetelmiä. (Sixta 2008, s. 610, Bajpai 2012, s. 7) Nämä standardimenetelmät määrittävät kuinka vaaleuden määrittämiseen vaadittu radianssisuhde (ISO 2469) ja ISO kirkkaus käytännössä määritetään (ISO 2470). ISO standardimenetelmän lisäksi yleisesti käytettyjä vaaleusstandardeja ovat TAPPI tai GE.

ISO kirkkaus mustasta, heijastamattomasta pinnasta on 0 %, kun taas 100 % kirkkaus tarkoittaa täydellistä heijastumista (Sixta 2008, s. 610). Käytännössä ISO standardilla mitatut kirkkaudet vaihtelevat valkaisuomattoman sellun 15 % ja täysin valkaisuomattoman sellun 93 % välillä (Bajpai 2012). Kirkkauden määrittämisellä usein tutkitaan valkaisuomattoman sellun valkaisuomattomuutta (Sixta 2008, s. 610, Bajpai 2012, s. 6). Ongelmana tässä määrittelyssä on se, ettei se ole verrannollinen värillisten yhdisteiden määrään massassa. (Monica et al. 2009, s. 448–449, Sixta 2008, s. 610)

Kirkkaus määritetään perinteisesti tutkimalla massasta tehtyä arkkiä ja käyttämällä määritettyä valon spektriä, jonka tehollinen aallonpituus on 457 nm (Sixta 2008, s. 610, Bajpai 2012, s. 7). Scandinavian Pulp, Paper and Board Testing Committee (1995) on julkaisussaan käynyt läpi, kuinka arkin valmistaminen tehdään käytännössä. Arkin valmistus alkaa ottamalla osa massaa ja käsittelemällä sitä EDTA-liuoksella. Tämän jälkeen arkin pH-arvo säädetään arvoon 5 ± 0.3 lisäämällä rikkihappoa tai natriumhydroksidia. pH-arvon säädön jälkeen massasta tehdään arkki ISO 3688 -standardin mukaan. Lopulta arkki kuivataan, minkä jälkeen arkista voidaan tehdä ISO kirkkauden määrittely.

Vaaleuden pysyvyyttä tutkitaan usein toteamalla massan kirkkauden laskeneen. Yksi tavoista verrata vaaleuden pysyvyyttä eri näytteiden välillä on PC-arvo (engl. Post Color number, Post Color value). PC-arvon avulla vaaleuden tutkiminen on kätevää, sillä sen avulla voidaan verrata myös näytteitä, joiden alkuperäinen kirkkaus on ollut eri. (Fardim 2011, s. 283) PC-arvon määrittäminen on esitetty seuraavassa yhtälössä.

$$PC = 100 * \left[\left(\frac{k}{s} \right)_2 - \left(\frac{k}{s} \right)_1 \right]$$

jossa $\left(\frac{k}{s} \right)_1$ on absorptio- ja siroamiskertoimien suhde ennen

$\left(\frac{k}{s} \right)_2$ on adsorptio- ja siroamiskertoimien suhde jälkikellertymistestin jälkeen.

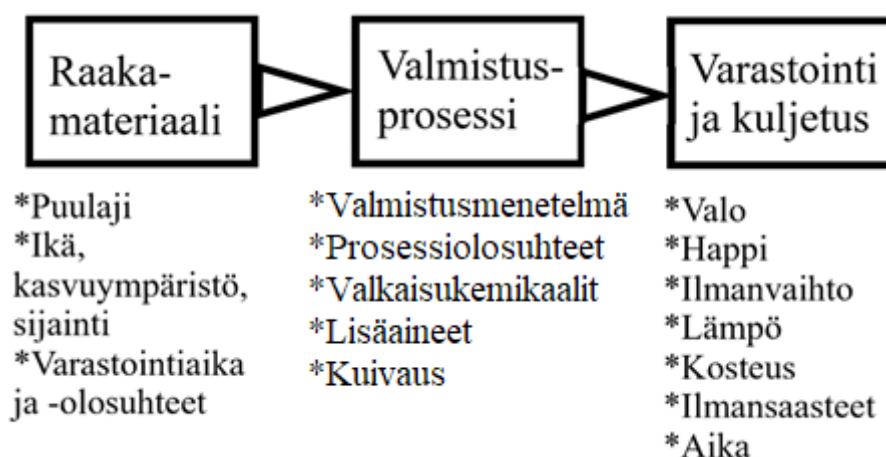
6. Sellumassan jälkikellertyminen

Jälkikellertymisestä (engl. brightness reversion, color reversion, pulp yellowing) puhuttaessa tarkoitetaan valkaisu prosessin jälkeen tapahtuvaa paperin tai sellun vaaleuden heikkenemistä. Vaaleuden pysyvyys valkaistuilla sellulla on lähtökohtaisesti hyvä, joskin sellun valmistustavalla, käytetyllä valkaisu prosessilla sekä sellumassan varastointiolosuhteilla on vaikutusta vaaleuden pysyvyyteen (Biermann 1996, s. 123, Suess, 2010, s. 201). Yleisesti jäännösligniinin määrän ajatellaan olevan ratkaiseva vaaleuden pysyvyydessä, mutta yksinkertaista korrelaatiota kappaluvun tai jäännösligniinimäärän ja vaaleuden pysyvyyden välillä ei kuitenkaan ole (Suess 2010, s. 201).

Käytännössä vaaleuden heikkeneminen tarkoittaa kromoforien muodostumista sellumassassa. Kromofori on molekyylin osa, joka absorboi valoa joko UV tai näkyvällä alueella. (Stenius 2000, s. 297) Kromoforien pitoisuuteen sellumassassa vaikuttaa niin moni osatekijä, että yksittäisten syiden löytäminen niiden muodostumiseen sellumassassa on haastavaa (Rosenau et al. 2007, s. 2). Tämän lisäksi kaikki kromoforit eivät ole yhtä merkittäviä vaaleuden heikkenemisen kannalta, eikä niiden korkea pitoisuus massassa suoraan tarkoita heikompa vaaleutta tai vaaleuden pysyvyyttä (Suess 2010, s. 204).

Jälkikellertymistä voi esiintyä jo heti valkaisu prosessin jälkeen sellun kuivaus-, varastointi- tai kuljetusvaiheessa, ja sen esiintyminen voi aiheuttaa merkittävästi sellun tuottajalle lisäkustannuksia (Sêco et al. 2008, s. 218). Aikaisemmin tehtyjen tutkimusten mukaan

jälkikellertymiseen voi liittyä esimerkiksi jäännösligniinin polysakkaridit, HexA, erilaiset orgaaniset yhdisteet, hemiselluloosa tai metalli-ionit (Sêco et al. 2008, s. 218, Ahn et al. 2019, s. 430, Oliveira et al. 2006, s. 440). Tarkempaa jälkikellertymisen syiden määrittämistä on kuitenkin tehtävä laitoskohtaisesti, sillä edellä luetellut jälkikellertymisen mahdolliset syyt eivät päde kaikkiin laitoksiin. Kuvassa 3 on esitetty tekijöitä, jotka vaikuttavat tai aiheuttavat sellun ja paperin kellertymiseen.



Kuva 3: Sellun vaaleuden heikkenemiseen vaikuttavia tekijöitä. Mukailten (Stenius 2000, s. 290)

Jälkikellertymiseen vaikuttaa merkittävästi raaka-aineen laatu sekä sellun valmistusmenetelmä. Mekaanisesti valmistettu sellu on yleisesti sulfaattisellua herkempää jälkikellertymiselle (Biermann 1996, s. 123, Sixta 2008, s. 1133). Tämän lisäksi havupuusta tehtyyn selluun liittyy joitain eri jälkikellertymisen syitä verrattuna lehtipuusta tehtyyn selluun.

6.1. Jälkikellertymisen kemia

Jälkikellertymisen syiden suuren määrän takia myös siihen liittyviä kemiallisia reaktioita on lukuisia. Vuosien aikana hapen, vetyperoksidin ja otsonin käytön lisääntyminen ECF- ja TCF-valkaisuprosesseissa on voinut johtaa lisääntyneisiin karbonyyli-, karboksyyli ja ketoniryhmiin sellussa, mikä voi heikentää vaaleuden pysyvyyttä (Chirat & De La Chapelle 1999, Ahn et al. 2019, s. 431). Näiden lisäksi kinonirakenteet sellussa vaikuttavat olevan vaaleuden heikkenemisen kannalta merkittäviä (Suess et al. 2005).

Tutkimuksissa on huomattu karbonyyli- ja karboksyyli-ryhmien esiintymisen selluloosassa vaikuttavan erityisesti massan herkkyteen lämpöperäiselle jälkikellertymiselle (engl. thermal yellowing, heat-induced brightness reversion) (Chirat & De La Chapelle 1999). Lämpötilan on todettu nopeuttavan kellertymistä yleisesti, minkä lisäksi korkea lämpötila voi aiheuttaa radikaalien syntymistä massassa, mikä edelleen voi aiheuttaa uusein kromoforien syntymistä (Stenius 2000, s. 318). Suess (2010) painottaa erityisesti massan pH-arvon tärkeyttä ennen kuivausta: vaaleuden pysyvyys on parempi lievästi happamalla massalla verrattuna massaan, jonka pH-arvo on yli seitsemän.

Valoperäinen kellertyminen (engl. photoyellowing, light-induced brightness reversion) on lämmön lisäksi enemmän tutkittu jälkikellertymiseen liittyvä kokonaisuus. Valon arvioidaan aiheuttavan suuren määrän erilaisia reaktioita sellumassan molekyyli- ja kationirakenteessa, mikä voi johtaa massan kellertymiseen (Stenius 2000, s. 314). Valoperäisen kellertymisen syyksi on arveltu aldehydi-, ketoni-, alkoholi- ja karboksyyli-ryhmien ilmenemistä sellumassassa (Stenius 2000, s.313), joskin karbonyyli- tai karboksyyli-ryhmien vaikutusta valoperäiseen kellertymiseen ei ole pystytty toteamaan tyhjentävästi (Chirat & De La Chapelle 1999, s. 204). Sellu tai sen johdannaiset altistuvat merkittävän pitkäksi aikaa valolle vain harvoin (Suess 2010, s.201), minkä takia valoperäistä sellumassan kellertymistä ei käsitellä tässä työssä enempää.

6.2. Jälkikellertymiseen vaikuttavat prosessitekijät

Yleisesti voidaan ajatella, että mitä parempi vaaleus saavutetaan, sitä pysyvämpää se myös on (Suess et al. 2005). Siitä huolimatta vaaleuden pysyvyyden monimutkaisuuden takia siihen liittyviä tekijöitä on tarpeellista tutkia prosessikohtaisesti. Valkaisuprosessien kannalta mielenkiintoisia prosessimuuttujia ovat esimerkiksi kemikaaliannokset valkaisu vaiheisiin, pH-arvo, lämpötila ja viipymäaika. Näiden lisäksi kappalukua seuraamalla voidaan saada tietoa sellumassan ligniinipitoisuudesta. Varsinaisten valkaisu prosessien lisäksi sellumassan varastointiolosuhteilla ja puulajikkeella on suuri vaikutus vaaleuden pysyvyyteen (Oliveira et al. 2006, s. 440), joskin niihin on haastavampi tehdä nopeita muutoksia verrattuna esimerkiksi prosessin lämpötilaan tai kemikaaliannoksiin.

6.2.1 D₀-vaiheen merkitys jälkikellertymisessä

D₀-vaihe sijaitsee valkaisu sekvenssin alussa ja toimii pääasiassa liuottamalla ligniiniä sellumassasta. Sen merkittävimmät prosessimuuttujat ovat viipymäaika, reaktorin lämpötila, pH-arvo sekä kemikaaliannos (Sixta 2008, s. 754). Osaan näistä prosessimuuttujista on helpompi tehdä muutoksia (lämpötila, kemikaaliannos, pH), mutta esimerkiksi viipymäaikaan voi olla haastavampi tehdä muutoksia.

Kemikaaliannos vaikuttaa merkittävästi valkaisun onnistumiseen sekä D₀- että D₁-vaiheessa. Jos prosessiin syötettävä kemikaaliannos jää liian pieneksi, se kuluu kokonaan reaktorissa, mikä johtaa sellumassan vaaleuden heikkenemiseen jo prosessin aikana. Samanlaisia tuloksia on saatu eri syöttövirran kappaluvuilla ja reaktorin lämpötiloilla, yhdistävänä tekijänä liian pieni kemikaalin syöttö. (Savoie & Tessier 2001) Sêco et al. (2008) on tutkinut kuumepuusta (*Eucalyptus Globulus*) sulfaattimenetelmällä tehdyn sellumassan vaaleuden pysyvyyttä. Tutkimuksessa huomattiin D₀-vaiheen klooridioksidiannoksella olevan epälineaarinen vaikutus vaaleuden pysyvyyteen: aluksi annoksen kasvattaminen paransi vaaleuden pysyvyyttä selkeästi, mutta annosta kasvatettaessa hyöty pieneni.

D₀-vaiheen pH-arvo on yleisesti matalampi kuin jälkimmäiset D-vaiheet, mikä parantaa delignifiointireaktiota prosessissa (Hart & Connell 2008). Reed et al. (1996) ja Wartiovaara (1982) mukaan noin 3.8 pH-arvolla klooraatin ja kloriitin muodostumiset ovat pienemmillään. (Sezgi et al. 2016, s. 285) Sezgi et al. (2016) mukaan eukalyptussellun sekvenssin D₀EPD₁ klooridioksidivalkaisu paras pH-arvo on 4.5. Vaikka sekvenssi ja puulaatu työssä tutkitun havusellutehtaan vastaavista, voidaan joitain johtopäätöksiä pH-arvon merkityksestä tehdä. pH-arvolla 2.5–4.5 vaaleus EP-vaiheen jälkeen oli paras, kun yli 4.5 pH-arvolla vaaleus kärsi huomattavasti todennäköisesti kohonneen kappaluvun takia. Havusellun D-vaiheissa pH-arvot ovat usein matalampia verrattuna lehtipuusellun valkaisuun (Sezgi et al. 2016).

Lämpötilan vaikutus D₀-vaiheessa vaaleuden pysyvyyteen ei ole niin merkittävä kuin pH-arvon tai kappaluvun vaikutus (Sezgi et al. 2016). Klooridioksidi reagoi tehokkaasti HexA:n kanssa tehokkaammin korkeammassa lämpötilassa (Sezgi et al. 2016), mikä johtaa parempaan vaaleuden pysyvyyteen varsinkin lehtipuusellulla (Suess 2010, s.222–223). Sezgi et al. (2016) mukaan todennäköisin syy lopullisen vaaleuden parantumiseksi on HexA:n tuhoutumisen lisäksi tehokkaampi kappaluvun lasku ennen alkaliuuttoa. Matalampi kappaluku alkaliuuttovaiheen syötössä parantaa valkaisua (Bajpai 2012, s.107), mikä voi johtaa edelleen parempaan valkaisutulokseen ja siten vaaleuden pysyvyyteen.

6.2.2 EOP-vaiheen merkitys jälkikellertymisessä

EOP-vaiheen merkittävimmät prosessimuuttajat ovat samoja, kuin D₀-vaiheessa: kemikaaliannokset, lämpötila ja pH. Hapella ja peroksidilla tehostettu alkaliuuttovaihe vaatii toimiakseen edellisestä D₀-vaiheesta poiketen emäksiset olosuhteet. EOP-vaiheen kemikaaliannoksiin vaikuttavat erityisesti D₀-vaiheen kemikaaliannokset sekä massan huolellinen pesu: liian suuri klooridioksidiannos ja huono pesu vaikuttavat pH-arvoon ja siten myös nostavat kemikaalitarvetta uuttovaiheessa. (Fardim 2011, s. 566–567) Tehostamalla uuttovaihetta vetyperoksidin avulla voidaan D-vaiheiden kemikaaliannoksia pienentää ja samalla parantaa valkaisun pysyvyyttä (Bajpai 2012, s.101).

Uuttovaiheen pääasiallinen tehtävä on poistaa liuennutta ligniiniä massasta (Suess 2010, s. 45), kun vetyperoksidi toimii valkaisevana ja vaaleuden pysyvyyttä parantavana komponenttina (Fardim 2011, s. 569, Suess 2010, s. 212). Vetyperoksidivalkaisu vaatii aktivoituakseen uuttovaiheen tavoin alkalit olosuhteet. pH-arvon nostamisella vetyperoksidin kuluminen kiihtyy, mikä johtaa perhydroksyyli-ionien määrän kasvuun. pH-arvon kasvattaminen lisää kuitenkin samalla sivureaktion nopeutta, jossa perhydroksyyli-ionit reagoivat vedeksi ja hapeksi. Sivureaktion takia pH-arvon nostaminen ei siis tehosta valkaisua merkittävästi, mutta kasvattaa vetyperoksidin kulutusta (Bouchard et al. 2000) ja voi heikentää sellun saantoa. (Suess et al. 1997)

EOP-vaiheen lämpötilan ja jälkikellertymisen riippuvuutta tutkivia aineistoja löytyy huomattavasti vähemmän verrattuna esimerkiksi D-vaiheiden lämpötilatarkasteluun. Erillisen P-vaiheen (vetyperoksidivaiheen) käyttö valkaisuusekvenssin lopussa on kuitenkin todettu tehokkaaksi tavaksi ehkäistä vaaleuden heikkenemistä (Sêco et al. 2008, s. 225, Suess 2010, s.217, Suess et al. 2004), ja sen toiminnasta voidaan joitain johtopäätöksiä tehdä myös EOP-vaiheen toimintaan. P-vaiheen tehokkuus perustuu D-vaiheessa syntyvien kinonirakenteiden tuhoamiseen, minkä uskotaan olevan syy myös paremmalle vaaleuden pysyvyydelle. Vertaamalla vaaleuden pysyvyyttä P-vaiheen lämpötilojen 70°C ja 90°C välillä ero vaaleuden pysyvyydessä on huomattava: valkaisu tehokkuuden ja vaaleuden pysyvyyden kannalta korkeampi lämpötila ja pitkä viipymäaika ovat suotuisia. Ongelma erityisen korkeilla lämpötiloilla on kuitenkin mahdolliset vauriot sellun kuituun ja saannon heikkeneminen. (Suess et al. 2004, Bajpai 2012, s. 105)

6.2.3 D₁-vaiheen merkitys jälkikellertymisessä

D₀- ja D₁-vaiheen prosessiolosuhteet eroavat toisistaan: D₀-vaiheen toiminta perustuu lähinnä delignifointiin (Sixta 2008, s. 754–755), kun taas D₁-vaiheen tarkoitus on massan vaalentaminen (Hart & Connell 2008). D₁-vaiheessa kemikaaliannoksen kasvattaminen voi parantaa vaaleuden pysyvyyttä huomattavasti (Suess et al. 2004), mutta lämpötilan ja viipymääjan kasvattamisella on todettu olevan kemikaaliannosta merkittävämpi vaikutus (Suess 2010, s. 215–216, Davies et al. 2009, s. 26).

D₁-vaiheen lämpötilalla on suuri vaikutus valkaisuolosuhteiden tehokkuuteen sekä vaaleuden pysyvyyteen: lämpötilan nostamisella voidaan tehostaa kromoforirakenteiden tuhoamista massasta. (Rosenau et al. 2007, Davies et al. 2009, Sêco et al. 2008, Suess 2010, s. 211). Nostamalla havuselluvalkaisu D₁-vaiheen prosessin 60°C lämpötilasta 80°C parani ISO kirkkaus noin kahdella prosentilla, minkä lisäksi klooridioksidijämät ja vaaleuden heikkeneminen vähenivät massassa merkittävästi (Suess et al. 2004). Vaaleuden pysyvyyden kannalta hyödyllistä on lämpötilan kasvattamisen lisäksi pitkä viipymäaika. Korkean lämpötilan D₁-vaiheella ei kuitenkaan saavuteta yhtä hyvää vaaleuden pysyvyyttä kuin P-vaiheella. (Suess et al. 2005) Klooridioksidivalkaisu aiheuttaa kinonirakenteiden muodostumista korkeasta lämpötilasta huolimatta (Bajpai 2012, s.139, Sixta 2008, s. 752), ja niiden poistaminen massasta onnistuu esimerkiksi vetyperoksidin avulla (Suess 2010, s. 215). Vaaleuden pysyvyyden parantumisen lisäksi korkeammalla lämpötilalla muodostuu vähemmän halogenoituja yhdisteitä sekä AOX-kuormaa (engl. adsorbable organic halogen load), eli jäteveden eloperäisiin yhdisteisiin sitoutunutta kloorin määrää (Sixta 2008, s. 777).

D₁-vaiheen pH-arvo on usein korkeampi verrattuna D₀-vaiheeseen. Klooridioksidivalkaisu toiminta riippuu merkittävästi sen pH-arvosta, jota säätelemällä voidaan vaikuttaa prosessissa tapahtuviin reaktioihin. Klooridioksidivalkaisuun liittyvässä tutkimuksessa havusellun D₁-vaiheen optimi pH-arvoksi todettiin 3.5–5.5, mikä johti suurimpaan ISO kirkkauteen ja pienimpiin klooridioksidijämiin massassa. (Hart & Connell 2008) D₁-vaiheen korkeampi pH-arvo voi siis tehostaa valkaisuolosuhteita ja parantaa vaaleuden pysyvyyttä,

mutta suuremmilla klooridioksidiannoksilla pH-arvon laskemista on haastava estää prosessissa syntyvän suolahapon takia (Suess et al. 2004).

6.3 Valkaisusekvenssin ulkopuolisten tekijöiden vaikutus jälkikellertymiseen

Metalli-ionit osallistuvat lukuisiin hapettumisreaktioihin. Ongelmallisimmiksi metalli-ioneiksi on todettu Fe^{2+} , Fe^{3+} ja joissain määrin myös Cu^{2+} . Pienilläkin pitoisuuksilla tietyt metalli-ionit voivat tukea valkaisu- ja värinpoistotehokkuuden heikkenemistä aiheuttavia reaktioita tai muodostaa värillisiä yhdisteitä sellumassaan. (Stenius 2000, s. 297–298) Metallionit ovat kuitenkin todettu pääasiassa mekaanisesti valmistetun sellun ongelmaksi (Ghosh & Ni 1998), eikä esimerkiksi sulfaattimenetelmällä valmistetun lehtipuun valkaisussa metallionien vaikutus ollut valkaisu- ja värinpoistutuloksen kannalta merkittävä (Kangas et al. 2002).

Arkkien valmisteleminen ja kuivaaminen sen testausta varten on merkittävä vaikutus vaaleuden määrittämisessä (Oliveira et al. 2006, Stenius 2000, s. 298–299). pH-arvo on merkittävä tekijä erityisesti lämpöperäisen jälkikellertymisen kannalta: happamat tai voimakkaasti emäksiset olosuhteet voivat aiheuttaa lämmön kanssa yhdistettynä muutoksia sellumassan rakenteessa aiheuttaen esimerkiksi vaaleuden heikkenemistä (Stenius 2000, s. 298). Stenius (2000) painottaa, että vaaleutta ja jälkikellertymistä mitattaessa olosuhteiden on oltava aina mahdollisimman samat, jotta mittaustuloksia voidaan tutkia ja vertailla. Valkaisuprosessin toimivuutta tarkasteltaessa onkin siis tärkeää, että valkaisu- ja värinpoistoprosessista ja sen jälkeen tehtävät vaaleusmittaukset tehdään samoissa olosuhteissa, eikä näennäiset valkaisu- ja värinpoistoprosessin ongelmat ole vain viallisten mittalaitteiden aiheuttamia.

Lämpötilalla, kosteudella ja hapella on vaikutusta jälkikellertymiseen erityisesti varastoinnin kannalta. Lämpötilan ollessa vakio korkeampi ilmankosteus aiheuttaa yleisesti enemmän vaaleuden heikkenemistä verrattuna matalampaan ilmankosteuteen. (Stenius 2000, s. 295–296) Ilmankosteuden lisäksi happamat olosuhteet ovat todettu ongelmallisiksi varastoinnin kannalta (Monica et al. 2009, s. 235). Varastoinnissa vaaleuden heikkenemistä

pidetään kuitenkin merkittävimpänä pitkään varastoidulle sellulle (Oliveira et al. 2006, s. 440), minkä takia sellumassan säilytystä lyhyitä aikoja massatorneissa tuskin voidaan pitää merkittävänä jälkikellertymisen kannalta. Valkaisusekvenssin jälkeen pH-arvo säädetään usein lievästi happamiksi, paras vaaleuden pysyvyys on todettu olevan pH-arvovälillä 6–7 (Oliveira et al. 2006, 443).

7. Kokeellinen osuus

Työn analyysiosassa tehtiin Wedge-työkalun avulla syy-seuraussuhteiden tutkimista eri prosessimuuttujien ja vaaleuden välillä. Syy-seuraussuhteiden etsinnän tavoitteena oli löytää riippuvuuksia aiemmin työssä käsiteltyjen prosessimuuttujien ja lisääntyneen jälkikellertymisen välillä, sekä pohtia näiden riippuvuuksien paikkansapitävyyttä. Tutkitut mittaustiedot kerättiin suoraan prosesseihin sijoitetuista mittauslaitteiden ja -antureiden keräämistä tiedoista. Tarkasteluväliksi valittiin 41 päivän ajanjakso siten, että ennen ja jälkeen jälkikellertymisen lisääntymisen on 20 päivää.

Analyysissä hyödynnettävä Wedge on Trimblen omistama data-analyysiohjelma, jolla on mahdollista lukea, vertailla ja analysoida prosessidataa. Wedgen avulla voidaan tutkia syy-seuraussuhteita joko suoraa mittausdataa ja trendejä vertailemalla, tai hyödyntämällä sen sisään rakennettuja ominaisuuksia kuten korrelaatiomatriiseja. (Trimble Wedge 2021) Wedge pohjautuu Matlab-ohjelmointikieleen.

Analyysiosassa tutkittiin valkaisu- ja happamussäätöprosessin D_0EOPD_1 prosessilämpötilojen, pH-arvojen ja kemikaaliannosten arvoja, ja pyrittiin löytämään selkeitä muutoksia näissä arvoissa aikavälillä, kun jälkikellertyminen laitoksella on lisääntynyt. Tutkimusta tehdään vertailemalla prosessitiedoista muodostettuja trendejä ja keskiarvoja ennen ja jälkeen lisääntyneen jälkikellertymisen sekä tutkimalla korrelaatiokertoimia prosessimuuttujien ja jälkikellertymisen lisääntymisen välillä. Vaaleus on esitetty ISO kirkkauden avulla.

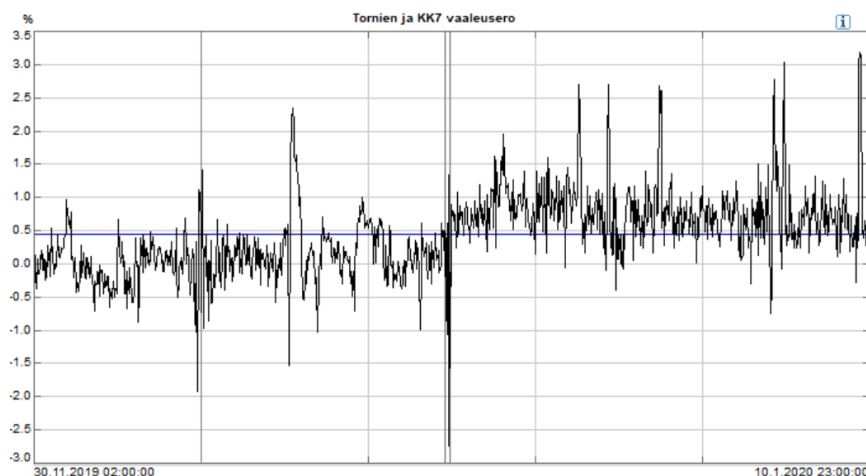
7.1 Ongelman ilmeneminen

Jälkikellertymisen lisääntymisen valkaisu-prosessin ja kuivauskoneen välillä näkee helposti vertaamalla sellun vaaleutta varastotornissa kuivauskoneella mitattuun vaaleuteen. Valkaisusekvenssin jälkeen mitattu vaaleus on pysynyt likimain vakiona, kun kuivauskoneen jälkeen mitattu vaaleus on heikentynyt merkittävästi. Taulukon III arvot esittävät vaaleuden keskimääräisen heikkenemisen koko tarkasteluvälillä, ennen ongelman ilmenemistä sekä ongelman ilmenemisen jälkeen. Kuvassa 4 esitetty trendissä on esitetty valkaisu-sekvenssin jälkeen ja kuivauskoneella mitattujen vaaleuksien erotus.

Taulukko III: Varastotorneissa ja kuivauskoneella mitattujen vaaleuksien erotus.

	Vaaleuden heikkeneminen, ISO %
Koko tarkasteluväli	0.42
Ennen ongelmaa	0.06
Ongelman jälkeen	0.79

Taulukon III arvoista ja Kuvasta 4 näkee, kuinka vaaleuden heikkeneminen on kasvanut Kuvassa 4 keskellä näkyvän piikin jälkeen merkittävästi.



Kuva 4: Varastotornien ja kuivauskoneen vaaleuseron trendi. Mittauspisteet esitetty tunnin välein.

7.2 D₀-vaiheen prosessimuuttujien tarkastelu

D₀-vaiheessa tutkittiin reaktorin lämpötilaa, klooridioksidiannosta, pH-arvoa, kappalukua sekä vaaleutta. Vertailemalla keskimääräisiä annosmääriä, huomataan ongelman alun jälkeen noussut kappaluku, klooridioksidiannos sekä vaaleus. Keskimääräinen vaaleus on noussut 0.59 % ISO ja klooridioksidin keskimääräinen annos 1.21 kg/ADt. Muissa muuttujissa ei ole havaittavissa merkittävää muutosta (Taulukko IV).

Taulukko IV: D₀-vaiheen keskimääräinen lämpötila, kemikaaliannos, loppu pH, kappaluku ja vaaleus.

	Lämpötila, °C	ClO ₂ annos, kg/ADt	Jätö pH	Syöttö Kappa	Vaaleus, % ISO
Koko tarkasteluväli	65.62	28.64	2.03	12.28	55.21
Ennen ongelmaa	65.62	28.05	2.06	12.14	54.92
Ongelman jälkeen	65.77	29.26	2.02	12.41	55.51

7.3 EOP-vaiheen prosessimuuttujien tarkastelu

EOP-vaiheessa tutkittiin reaktorin lämpötilaa, pH-arvoa, vetyperoksidin annosta, kappalukua ja vaaleutta (Taulukko V). EOP-vaiheen lämpötila oli lähes vakio, kun happiannos pysyi muuttumattomana koko tarkasteluvälin. Annoksessa, kappaluvussa, pH-arvossa ja vaaleudessa oli eroa tarkasteluvälin aikana. Vetyperoksidin keskimääräinen annos on ongelman alettua ollut 1.41 kg/ADt pienempi, pH-arvo 0.1 suurempi, syöttökappa 0.5 ja jättökappa 0.21 yksikköä pienempi sekä vaaleus 1.48 % pienempi verrattuna ennen lisääntynyttä jälkikellertymistä.

Taulukko V: EOP-vaiheen keskimääräinen lämpötila, vetyperoksidannos, loppu pH, syöttö- ja jättökappas sekä vaaleus.

	Lämpötila, °C	H ₂ O ₂ annos, kg/ADt	Jätö pH	Syöttö kappas	Jätö kappas	Vaaleus, % ISO
Koko tarkasteluväli	78.00	4.89	10.10	8.64	2.41	80.46
Ennen ongelmaa	77.99	5.59	10.05	8.88	2.51	81.70
Ongelman jälkeen	78.00	4.18	10.15	8.38	2.30	80.22

7.4 D₁-vaiheen prosessimuuttujien tarkastelu

D₁-vaiheen tutkittaviksi muuttujiksi valittiin kappalukua lukuun ottamatta samat kuin ensimmäisessä klooridioksidivalkaisussa. Taulukossa VI esitetyissä prosessimuuttujissa on eroa nähtävissä kaikissa muuttujissa tarkasteluvälin aikana. Lämpötila on ongelman jälkeen 1.15 °C suurempi, annoskoko 0.91 kg/ADt pienempi, pH-arvo 0.1 suurempi ja vaaleus 0.44 % suurempi verrattuna arvoihin ennen ongelman ilmenemistä.

Taulukko VI D₁-vaiheen keskimääräinen lämpötila, klooridioksidiansos, loppu pH ja vaaleus.

	Lämpötila, °C	ClO ₂ annos, kg/ADt	Jätö pH	Vaaleus, % ISO
Koko tarkasteluväli	72.91	11.31	4.26	88.51
Ennen ongelmaa	72.31	11.80	4.21	88.29
Ongelman jälkeen	73.46	10.89	4.31	88.73

7.5 Varastotornien olosuhteiden tarkastelu

Valkaisusekvenssin jälkeen pH säädetään halutuksi ennen varastotorneja. Taulukossa VII on esitetty varastotornien merkittävimmät tekijät: varastolämpötila, -pH ja -vaaleus. Lämpötila ongelman jälkeen oli 2.4 °C suurempi. pH-arvo pysyi vakiona koko tarkasteluvälin. Vaaleus varastotorneissa on käytännössä sama, kuin D₁-vaiheen lopussa.

Taulukko VII: Varastotornien lämpötila, varastointi pH-arvo, varastotornin ja kuivauskoneen vaaleus.

	Lämpötila, °C	pH	Varastotornin vaaleus, % ISO	Kuivauskoneen vaaleus, % ISO
Koko tarkasteluväli	61.11	5.4	88.51	88.09
Ennen ongelmaa	59.87	5.4	88.29	88.23
Ongelman jälkeen	62.27	5.4	88.73	87.94

7.6 Korrelaatiokertoimet

Korrelaatiokertoimia tutkittiin Wedgen Best Correlations -ominaisuudella. Best Correlations -ominaisuuden avulla voidaan tutkia lineaarista riippuvuutta eri muuttujien välillä. Korrelaatiokertoimia tutkittiin eri prosessimuuttujien ja vaaleuseron välillä. Taulukossa VIII on esitetty korrelaatiokertoimet merkittävimmille prosessimuuttujille. Prosessimuuttujat, joiden korrelaatiokerroin oli välillä -0.1 ja 0.1 jätettiin esittämättä. Arvo 1 tarkoittaa täydellistä lineaarista riippuvuutta ja -1 täydellistä käänteistä lineaarista riippuvuutta.

Taulukko VIII: Prosessimuuttujien ja lisääntyneen jälkikellertymisen korrelaatiokertoimet.

Mitattu prosessimuuttuja	Korrelaatio-kerroin
H ₂ O ₂ annos EOP	-0.42
Varastotornien lämpötila	0.31
Jättökappa D ₀	-0.21
Lämpötila D ₁	0.19
Jätö pH EOP	0.14
Jättökappa EOP	0.14
Jätö pH D ₀	0.11
ClO ₂ annos D ₀	0.1

7.7 Tulosten käsittely

Vaaleuden heikkeneminen on selkeästi nähtävissä Kuvasta 4 ja Taulukon III tuloksista. Jälkikellertymisen lisääntymisen jälkeen sen taso pysyy korkealla, mikä viittaa muutokseen valkaisu prosessin toiminnassa, vaaleuden mittaamisessa tai mahdollisesti valkaisu sekvenssin jälkeen varastotorneissa. Varastotorneissa mitatun vaaleuden pysyttyä lähellä vakiota tai jopa nousseen tarkasteluvälin aikana, on myös mahdollista, että vika olisi jossain muualla kuin valkaisu sekvenssissä, esimerkiksi kuivauskoneella.

D₀-vaiheen prosessimuuttujissa muutokset näkyvät klooridioksidiannoksen kasvamisessa, kappaluvun nousussa ja vaaleuden parantumisessa. pH-arvo ja lämpötila pysyvät koko tarkasteluvälin aikana melko muuttumattomina, joskin kohonnut klooridioksidiannos on voinut aiheuttaa pienehkön pudotuksen pH-arvossa. Nousut klooridioksidiannos johtuu todennäköisesti noussesta kappaluvusta. Kohonnut klooridioksidiannos ja laskenut pH-arvot tehostavat molemmat D₀-vaiheen delignifioivaa vaikutusta (Fardim 2011, s. 560–561). On vaikeaa nähdä näiden muutosten aiheuttavan lisääntyneen jälkikellertymisen: esimerkiksi selkeästi pienentynyt klooridioksidiannos voisi johtaa vaaleuden heikkenemiseen (Savoie & Tessier 2001), kun taas Taulukosta IV on nähtävissä D₀-vaiheen jälkeisen vaaleuden parantuneen ongelman ilmenemisen jälkeen.

EOP-vaiheen lämpötila ja jätö pH pysyivät lähellä vakiota, kun taas kappaluvun, kemikaaliannoksen ja vaaleuden välillä on nähtävissä muutosta tarkasteluvälillä. EOP-vaiheen keskimääräinen vetyperoksidiannos laski merkittävästi. Laskenut vetyperoksidiannos voi johtua D₀-vaiheen muutoksista: kohonnut kappaluku D₀-vaiheessa on kasvattanut kemikaaliannosta ja laskenut pH-arvoa D₀-vaiheessa, mikä johtaa matalampaan syöttökappalukuun EOP-vaiheessa. Vetyperoksidin reagoiessa tehokkaasti klooridioksidivalkaisussa syntyneiden kinonirakenteiden kanssa (Suess 2010, s. 213) on mahdollista, että pienentynyt vetyperoksidiannos jättäisi aiempaa enemmän kinonirakenteita sellumassaan, mikä aiheuttaisi heikompaa vaaleuden pysyvyyttä (Suess et al. 2005).

Tutkituista valkaisuprosesseista D₁-vaiheessa on tapahtunut huomattavimmat muutokset. Kemikaaliannos pienentyi ongelman ilmenemisen jälkeen, mikä voi olla osasyynä pH-arvon nousuun prosessissa. Kemikaaliannosta ja pH-arvoa merkittävämpi ominaisuus on prosessin lämpötila (Suess 2010, s. 215–216). Yleisesti lämpötilan nostaminen prosessissa pitäisi tehostaa valkaisuun, mutta tuloksissa havaittu muutos lämpötilassa on todennäköisesti niin pieni, että erot vaaleuteen ja sen pysyvyyteen ovat merkityksettömiä. pH-arvoa ja kemikaaliannosta tarkasteltaessa nähdään erot ennen ja jälkeen ongelman ilmenemisen olevan pieniä: näin pienet muutokset prosessissa tuskin vaikuttavat merkittävästi valkaisuun tehokkuuteen.

Lisääntyneen kellertymisen kanssa suurimmat korrelaatiokertoimet ovat EOP-vaiheen vetyperoksidiannoksella ja varastotornien lämpötilan kanssa. Vetyperoksidiannoksen korrelaatiokerroin -0.42 tukee sitä, että pienentynyt vetyperoksidiannos voi olla syyllinen lisääntyneelle jälkikellertymiselle. Varastotornien lämpötilan korrelaatio oli toiseksi merkittävin. Myös lämpötilan nousu voi olla syynä lisääntyneeseen jälkikellertymiseen, sillä korkea lämpötila voi altistaa sellua kellertymiselle (Stenius 2000, s. 318).

Taulukon IX tuloksista huomataan, että klooridioksidi- ja vetyperoksidiannosten muutoksista huolimatta sekvenssin lopussa oleva vaaleus on parantunut. Tarkastellut

prosessimuuttujat eivät näytä selvää syy-seuraussuhdetta lisääntyneen jälkikellertymisen ja tarkasteltujen prosessimuuttujien välillä. Muutokset tutkituissa prosessimuuttujissa ovat melko pieniä, kun otetaan huomioon lisääntyneen jälkikellertymisen suuruus. Massan varastointiaika valkaisuusekvenssin jälkeisissä varastotorneissa on pääasiassa vain joitain tunteja, minkä takia varastoinnin olosuhteiden ei voida ajatella olevan syyä merkittävään jälkikellertymisen lisääntymiseen.

Taulukko IX: Prosessin D₀- ja D₁-vaiheiden klooridioksidiannos, EOP-vaiheen vetyperoksidiannos, sekä vaaleuden kehitys välillä D₁—kuivauskone.

	Kokonais ClO₂ annos, kg/ADt	H₂O₂ annos, kg/ADt	Vaaleus D₁ jälkeen, % ISO	Vaaleus valkaisun lopussa, % ISO	Vaaleus kuivauskoneella, % ISO
Koko tarkasteluväli	39.95	4.89	80.46	88.51	88.09
Ennen ongelmaa	39.85	5.59	81.70	88.29	88.23
Ongelman jälkeen	40.15	4.18	80.22	88.73	87.94

Jälkikellertymisen lisääntyminen laitoksen sisällä on merkillistä, sillä jälkikellertymistä pidetään lähtökohtaisesti pidemmän aikavälin ongelmana. Vaaleutta määritettäessä (käsien tai prosessiin sijoitetulla antureilla) määrittämismenetelmien on oltava mahdollisimman samat eri testauskertojen ja mittauspaikkojen välillä, jotta tulokset ovat vertailukelpoisia. Vaaleutta määrittäessä arkin valmistustapa (kuivaaminen, pH-säätö) vaikuttaa merkittävästi arkin ominaisuuksiin (Oliveira et al. 2006, Stenius 2000, s. 298–299), minkä takia muutokset vaaleutta mittaavissa antureissa tai kuivauskoneella voivat mahdollisesti olla syyllisiä heikentyneelle vaaleuden pysyvyydelle.

8. Yhteenveto ja johtopäätökset

Työn tavoitteena oli tutkia kirjallisuuden perusteella sellumassan jälkikellertymiseen vaikuttavia syitä ja jälkikellertymisen kannalta merkittävimpien prosessimuuttujien osuutta jälkikellertymisen estämisessä. Kirjallisuuskatsauksessa olennaisimmiksi todettuja

prosessimuuttujia tutkittiin tarkemmin työn kokeellisessa osuudessa, minkä tavoitteena oli löytää mahdollisia syitä erään havusellutehtaan valkaisu- ja kuivauskoneen välillä lisääntyneelle vaaleuden heikkenemiselle. Kokeellinen osuus tehtiin käsittelemällä prosessista tietyllä aikavälillä kerättyä mittatietoja ja vertailemalla keskimääräisiä pH-arvoja, kemikaaliannoksia ja lämpötiloja ennen ja jälkeen ongelman ilmenemistä. Keskimääräisten arvojen tutkimisen lisäksi työssä tarkasteltiin tutkittujen prosessimuuttujien ja lisääntyneen jälkikellertymisen välisiä korrelaatiokertoimia. Valkaisu- ja kuivauskoneen osaprosesseista tutkittiin D₀-, EOP- ja D₁-vaiheita. Näiden osaprosessien merkittävimmiä prosessimuuttujiksi määritettiin kirjallisuuskatsauksen perusteella kemikaaliannokset, lämpötilat ja pH-arvot, joiden lisäksi tarkasteltiin prosessin ulkopuolisia tekijöitä kuten varastoinnin, metalli-ionien ja vaaleuden mittauksen merkitystä jälkikellertymisessä.

Työssä tutkitulle valkaisu- ja kuivauskoneen välillä lisääntyneelle jälkikellertymiselle ei löytynyt yksiselitteistä aiheuttajaa. Työssä tutkituista prosessimuuttujista merkittävimmät muutokset näkyivät korrelaatiokertoimien ja keskimääräisten arvojen perusteella EOP-vaiheen vetyperoksidiannoksessa ja varastotornien lämpötilassa. Laskenut vetyperoksidiannos on voinut jättää aiempaa enemmän kinonirakenteita sellumassaan, ja noussut varastotornien lämpötila voi aiheuttaa aiempaa enemmän kromoforien muodostumista. Näistä toinen, tai molemmat yhdessä voivat olla lisääntyneen jälkikellertymisen aiheuttajina. Prosessiolosuhteiden muuttumisen vaikutusten lisäksi on otettava huomioon prosessin vaaleusmittaukset. Vialliset mitta-anturit tai virheellinen olosuhteiden säätö ennen vaaleusmittausta voi olla syytä näennäiseen jälkikellertymisen lisääntymiseen.

Työssä virhettä tutkittuihin arvoihin on voinut tuoda prosessin mittausrvirheet. Virheellisten mitta-arvojen vaikutusta pyrittiin minimoimaan tutkimalla prosesseista saatavaa tietoa tunnin välein, sekä käyttämällä keskimääräisiä arvoja pitkältä aikaväliltä. Tämän lisäksi mittaustiedoista pyrittiin poistamaan prosessikatkokset ja -seisakit. Korrelaatiokertoimien avulla saatiin tukea keskimääräisten arvojen tutkimiseen, mutta Best Correlations -

ominaisuuden heikkous on sen kyky etsiä vain lineaarisia korrelaatioita: vain harvojen prosessimuuttujien välillä esiintyy täysin lineaarista korrelaatiota.

Jatkotutkimuksena tulisi varmistaa vaaleutta mittaavien antureiden toimivuus prosessissa. Antureiden tarkkuus tulisi varmistaa esimerkiksi laboratoriokokeilla, joissa määritettäisiin massan vaaleus eri kohdista prosessia otetuista näytteistä. Varmistamalla antureiden toimivuus voitaisiin varmistaa, ettei pudotus vaaleudessa ole vain näennäinen ja viallisista antureista johtuva. Mitta-antureiden ongelmien poissulkemisen jälkeen olisi hyvä tutkia EOP-vaiheen vetyperoksidiannoksen kasvattamisen vaikutusta jälkikellertymiseen. Vetyperoksidiannoksen lisäksi valkaisuusekvenssin jälkeisten varastotornien lämpötilaa voisi laskea, mikä voisi vähentää jälkikellertymistä. Jos ongelma edelleen jatkuu, olisi suositeltavaa kiinnittää huomiota kuivauskoneeseen ja sen mahdollisiin ongelmiin: ongelmat kuivauksessa tai massan ominaisuuksien säädössä ennen kuivauskonetta voivat aiheuttaa vaaleuden heikkenemistä.

9. Kirjallisuus

- Ahn, K., Zaccaron, S., Zwirchmayr, N.S., Hettegger, H., Hofinger, A., Bacher, M., Henniges, U., Hosoya, T., Potthast, A. and Rosenau, T., 2019. Yellowing and brightness reversion of celluloses: CO or COOH, who is the culprit? *Cellulose (London)*, vol. 26, no. 1, pp. 429-444 ISSN 1572-882X. DOI 10.1007/s10570-018-2200-x.
- Bajpai, P., 2015. *Pulp and paper industry: chemicals*. Amsterdam, Netherlands: Elsevier ISBN 9780128034088.
- Bajpai, P., 2012. *Environmentally benign approaches for pulp bleaching*. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier Science ISBN 0444594213.
- Biermann, C.J., 1996. *Handbook of pulping and papermaking*. 2nd ed. San Diego: Academic Press ISBN 1-281-11886-9.
- Bouchard, J., POLVERARI, M., MORELLI, E., GAGNON, P. and PICOTTE, R., 2000. Brightness reversion and brightness loss in fully-bleached kraft pulp: a case study. *Pulp & Paper Canada*, vol. 101, no. 8, pp. 46 ISSN 0316-4004.
- Chirat, C. and DE LA CHAPELLE, V., 1999. Heat-and light-induced brightness reversion of bleached chemical pulps. *Journal of Pulp and Paper Science*, vol. 25, no. 6, pp. 201-205.
- Davies, D., DLETZ, T. and SUESS, H.U., 2009. A comparison of options to improve brightness stability of chemical pulp. *Pulp and Paper Canada*, /10/01, vol. 110.
- Fardim, P., 2011. *Papermaking science and technology. Book 6, Chemical pulping. Part 1, Fibre chemistry and technology*. 2nd ed. Helsinki: Finnish Paper Engineers' Association ISBN 978-952-5216-41-7.
- Ghosh, A. and NI, Y., 1998. Metal Ion Complexes and Their Relationship to Pulp Brightness. *Journal of Pulp and Paper Science*, vol. 24.
- Hart, P.W. and CONNELL, D., 2008. Improving chlorine dioxide bleaching efficiency by selecting the optimum pH targets. *Tappi Journal*.
- Kangas, H., ROBERTSEN, L. and VUORINEN, T., 2002. The effect of transition metal ions on the kraft pulping process. *Paperi Ja Puu*, vol. 84.
- Knowpulp., 2021. *Valkaisu - tiivistelmä*. [viewed Mar 1, 2021] Available from: <https://www.knowpulp.com/>.
- Monica, E., Gellerstedt Göranand GUNNAR, H., 2009. *Bleaching of Pulp*. De Gruyter ISBN 9783-110213416.

Oliveira, Romildo Lopes, Colodette, Jorge Luiz, Eiras, Kátia Maria Morais, Ventorim and Gustavo, 2006. The effect of wood supply and bleaching process on pulp brightness stability, June, vol. 30, pp. 439-450.

Rosenau, T., POTTHAST, A., KOSMA, P., SUESS, H. and NIMMERFROH, N., 2007. Chromophores in Aged Hardwood Pulp – Their Structure and Degradation Potential, /01/01, vol. 61.

Savoie, M. and TESSIER, P., 2001. Brightness reversion during bleaching and its impact on bleach plant control. *Pulp & Paper Canada*, vol. 102, no. 10, pp. 33 ISSN 0316-4004.

Scandinavian pulp, paper and board testing committee, 1995. Preparation of laboratory sheets, no. SCAN-CM 11:95.

Sêco, I.M.C.,L., NETO, C.P. and SILVESTRE, A.J.D., 2008. Strategies to reduce the brightness reversion of industrial ECF bleached Eucalyptus globulus kraft pulp. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology (1986)*, vol. 83, no. 3, pp. 218-226 ISSN 0268-2575. DOI 10.1002/jctb.1791.

Sezgi, U., RESENDE, J., SHACFORD, L., COLODETTE, J. and ANDRADE, M.F., 2016. Effects of D0-stage temperature, pH, and kappa factor on chlorine dioxide decomposition and D0-(EP)-D1 bleaching performance for eucalypt pulps. *TAPPI Journal*, /04/01, vol. 15, pp. 285-295.

Sixta, H., 2008. *Handbook of pulp*. Weinheim: Wiley-VCH ISBN 978-3-527-61988-7.

Sjöström, E., 1993. *Wood chemistry: fundamentals and applications*. San Diego: Academic Press ISBN 9780080925899.

Stenius, P., 2000. *Papermaking science and technology. Book 3, Forest products chemistry*. Helsinki: Fapet ISBN 952-5216-03-9.

Suess, H.U., LALLY, J. and DAVIES, D., 2005. Progress in bleaching to top brightness with low reversion. *Pulp & Paper Canada*, vol. 106, no. 10, pp. 40-45 ISSN 0316-4004.

Suess, H.U., NIMMERFROH, N.F. and KRONIS, J.D., 1997. The naked truth on hot peroxide bleaching.

Suess, H.U., 2010. *Pulp Bleaching Today*. Berlin: De Gruyter ISBN 1-282-71593-3. DOI 10.1515/9783110218244.

Suess, H.U., SCHMIDT, K. and HOPF, B., 2004. How to Improve Brightness Stability of ECF bleached Softwood and Hardwood Kraft Pulp.

Features of powerful process-analytics software [viewed Mar 10, 2021]. Available from: <https://wedge.trimble.com/features/>.

Zhang, H., NIE, S., QIN, C. and WANG, S., 2019. Removal of hexenuronic acid to reduce AOX formation in hot chlorine dioxide bleaching of bagasse pulp. *Industrial Crops and*

Products, vol. 128, pp. 338-345. Available from:

<http://www.sciencedirect.com.ezproxy.cc.lut.fi/science/article/pii/S0926669018310008>

ISSN 0926-6690. DOI <https://doi-org.ezproxy.cc.lut.fi/10.1016/j.indcrop.2018.11.025>.

Zwirschmayr, N.S., Hosoya, T., Hetteger, H., Bacher, M., Krainz, K., Dietz, T., Henniges, U., Potthast, A. and Rosenau, T., 2017. Chromophores from hexeneuronic acids: chemical behavior under peroxide bleaching conditions. *Cellulose (London)*, vol. 24, no. 9, pp. 3689-3702 ISSN 0969-0239. DOI 10.1007/s10570-017-1398-3.