

LAPPEENRANNAN TEKNILLINEN YLIOPISTO
Teknillinen tiedekunta
Kemiantekniikka
Kuitu- ja paperitekniikka

Jarkko Lindroos

TÄYTEAINEPITOISUUDEN JA RETENTIOAINESYSTEEMIN OPTIMOINTI

Tarkastajat: Professori Kaj Backfolk
Yliopisto-opettaja Kati Turku

Ohjaaja: DI Maija Peltola

ALKUSANAT

Tämä diplomityö on tehty UPM-Kymmene Oyj:n toimeksiannosta Jämsänkosken paperitehtaan PK 3:lle. Haluan kiittää mahdollisuudesta tehdä tämä työ.

Haluan kiittää myös työn ohjaajaa Maija Peltolaa neuvoista työnteko aikana. Kiitokset myös muille PK 3:n toimihenkilöille, jotka ottivat osaa tähän työhön.

Lisäksi kiitokset paperikonemiestöille. Alun epäusko työn onnistumisen suhteen kääntyi lopuksi vahvaksi uskoksi ja yhteistyöksi.

Kiitokset Kati Turulle ja Kaj Backfolkille työn tarkastamisesta ja arvioimisesta.

TIIVISTELMÄ

Kemiantekniikan koulutusohjelma
Puunjalostus- ja paperitekniikan laboratorio

Jarkko Lindroos

Täyteainepitoisuuden ja retentioainesysteemin optimointi

Päivämäärä: 30.04.2012 (184 sivua, 93 kuvaa ja 13 taulukkoa)

Tarkastajat: Professori Kaj Backfolk, Kati Turku

Avainsanat: retentio, retentioaine, mikropolymeeri, täyteaine, PCC

Työssä tutkittiin tarrapaperikoneen pohjapaperin täyteainepitoisuuden nostamisen vaikutusta koneen ajettavuuteen ja paperin ominaisuuksiin. Työn tavoitteena oli löytää ne prosessitekniset keinot, joilla voitaisiin saavuttaa raskaiden pintapapereiden tavoitetuhkatasot. Lisäksi pyrittiin optimoimaan retentioaineiden annokset ja ajotavat korkeilla tuhkatasoilla.

Kirjallisuusosassa tarkasteltiin pinta- ja kolloidikemian perusteita sekä täyteainepitoisuuden vaikutusta paperin ominaisuuksiin ja prosessoitavuuteen. Lisäksi syvennyttiin määränpään kemiaan selvittämällä mm. kalsiumkarbonaatin vesiliuoskemialla ja erilaisten retentioaineiden ominaisuuksia ja niiden reaktiomekanismeja.

Työn kokeellinen osa koostui kahdesta koeajosta. Ensimmäisessä koeajossa selvitettiin täyteainesaostumien muodostumismekanismeja ja paperikoneen ajettavuutta täyteainepitoisuutta nostettaessa yli raskaiden pintapapereiden tavoitetasojen. Saadut tulokset osoittivat, että määränpään kemiantila pysyi koeajon aikana muuttumattomana eikä mitään saostumien muodostumista havaittu. Täyteainepitoisuudessa päästiin 3 % yli lajikohtaisen tuhkatavoitteen ilman ajettavuusongelmia.

Toisessa koeajossa keskityttiin erityisesti määränpään retentioaineiden määrien optimointiin ja paperin laatuominaisuuksiin. Koeajossa täyteainepitoisuutta nostettiin yli tavoitetasojen. Saadut tulokset osoittivat, että täyteainepitoisuuden nostolla ei ollut vaikutusta paperin laatuun tai paperikoneen ajettavuuteen. Massatärkkelyksen avulla pystyttiin korvaamaan kationisen polymeerin retentiovaste ja kompensoimaan täyteainepitoisuuden noston myötä tullut paperin lujuuksien lasku.

Koeajoissa ja prosessin seurannassa tuli ilmi myös useita eri tekijöitä, joilla oli vaikutusta retentioon, retentioaineiden tehoon ja prosessin stabiilisuuteen. Tehdyistä yksittäisistä havainnoista on hyötyä pyrittäessä ymmärtämään määränpään prosessin tilaa ja sen vaikutusta paperikoneen ajettavuuteen.

Työ saavutti sille asetetut tavoitteet ja sen ansiosta paperikoneen määränpään raaka-aineiden ja kemikaalien syöttösuhteita pystyttiin muuttamaan tavalla, joka vähensi paperinvalmistuksen kustannuksia ilman että paperin laatuominaisuudet huononivat.

ABSTRACT

Department of Chemical Technology
Laboratory of pulp and paper technology

Jarkko Lindroos

Optimization of Filler content and retention aid system

Date: 30:th, April 2012 (184 pages, 93 pictures and 13tables)

Supervisor: Professor Kaj Backfolk, Kati Turku

Key words: retention, retention agent, micropolymer, filler, PCC

In this thesis the impact of increasing filling agent content in coated paper machine raw paper to the machine runnability and paper properties was studied. The main objective was to find process technical methods to achieve desired ash content levels for the heavy liners. An additional objective was to optimize retention agent doses and running routines for the higher ash content.

At the literature part the fundamentals of surface and colloidal chemistry and the influence of filling agent content to the paper properties and processability were reviewed. Also the wet end chemistry was examined by clarifying among other things calcium carbonate aqueous solution chemistry as well as different retention agent properties and reaction mechanisms.

The experimental part of this thesis was composed of two test runs. In the first test the filling agent deposit forming mechanisms and paper machine runnability during increasing the filling agent content over the heavy liner target levels was clarified. Recorded results indicated that chemical conditioning remained invariable all through the test run and there was absolutely no signs of deposit forming what so ever. Level 3% over the grade specific ash target in filling agent content was reached without any runnability problems.

In the second test run the focus was particularly on the wet end retention system optimizing and on the paper quality properties. Filling agent content was increased over the target levels. Gained results shows that increased filling agent content did not have impact on paper quality or machine runnability. With the pulp starch it was possible to compensate the retention response of cationic polymer and the decreased paper strength values caused by increasing the ash content.

Test runs and process monitoring revealed various factors that have influence on the retention, process performance and stability. These individual observations are beneficial in tendency to understand the wet end process condition and its impact to the paper machine runnability.

The study achieved targets set to it and to its credit it was possible to change paper machine wet end raw material and chemical feed ratios in a way that paper manufacturing costs were cut without deteriorating the paper quality properties.

SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO	6
2. TÄYTEAINEET	9
2.1 Täyteaineiden käyttö	9
2.2 Täyteaineiden vaikutukset prosessiin.....	11
2.2.1 Täyteaineen ominaisuuksien vaikutus retentioon ja ajettavuuteen	11
2.2.2 Kalsiumkarbonaatin liukoisuus	14
2.3 Täyteaineen vaikutukset paperin ominaisuuksiin	16
2.4 Täyteaineen negatiivisten vaikutusten kompensoiminen.....	18
2.4.1 Retentioon vaikuttaminen.....	18
2.4.2 Lujuuteen vaikuttaminen	19
2.4.3 Kalsiumkarbonaatin liukoisuuteen vaikuttaminen	21
2.5 Täyteaineen annostelu	22
3. RETENTIO	25
3.1 Retention määritelmä ja merkitys	25
3.2 Retentiomekanismit	26
3.2.1 Mekaaninen ja kemiallinen retentio	26
3.3 Retention hallinta ja säätö	28
3.4 Retentioon vaikuttavat tekijät	30
4. RETENTIOAINESYSTEEMIT	33
4.1 Retentioainesysteemien kehitys	33
4.2 Polyelektrolyytit.....	34
4.3 Dual-systeemit	37
4.4 Mikropartikkelisysteemit	38
4.4.1 Toimintamekanismi.....	38
4.4.2 Silikasysteemi.....	40
4.4.3 Bentoniittisysteemi	41
4.4.4 Mikropartikkelisysteemin kehitys	42
4.5 Mikropolymeerisysteemit	44
4.6 Mikropolymeeri- ja mikropartikkelisysteemien yhdistelmä.....	45
5. PÄÄLLYSTÄVÄN HIENOPAPERIKONEEN LIUENNUT JA KOLLOIDINEN (LK-) HÄIRIÖAINES	50
5.1 Paperinvalmistuksen kolloidit.....	50

5.1.1 Kolloidin ominaisuudet	50
5.1.2 Paperinvalmistuksen LK-aineiden lähteet.....	52
5.1.3 Kolloidisysteemin koostumukseen vaikuttavat tekijät	54
5.1.4 Päälystetty hylky	55
5.2 Kolloidin elektrostaattisen vuorovaikutukset.....	55
5.2.1 Sähköinen kaksoiskerros	56
5.2.2 Zeta-potentiaali.....	57
5.2.3 DLVO-teoria	58
5.3 Häiriöaineiden prosessivaikutukset	60
6. SAOSTUMAT	63
6.1 Saostumatyyppit.....	63
6.2 Saostumien syntyminen	64
6.2.1 Vaikuttavat tekijät	64
6.2.2 Syntymekanismit	65
6.3 Valkopihka.....	67
6.4 Kalsiumsaostumat	69
7. HÄIRIÖAINEKSEN JA SAOSTUMIEN HALLINTA.....	70
7.1 Dispergointi.....	70
7.2 Kationiset kiinnitysaineet (fiksatiivit).....	71
7.2.1 Käytetyt kemikaalit	71
7.2.2 Fiksatiivien toimintamekanismit	72
7.2.3 Fiksatiivien toimivuuden arvioiminen.....	74
7.2.4 Fiksatiivien annostelutavat ja paikat	76
7.3 Adsorboivat aineet	78
8. MÄRÄNPÄÄN KEMIALLISTA TILAA KUVAAVAT SUUREET	79
8.1 pH, lämpötila ja johtokyky	79
8.2 Varaustila	84
8.3 Sameus ja COD.....	85
8.4 Ilmapitoisuus.....	86
9. TARRAPAPERIT	87
9.1 Pintapapereille tärkeät ominaisuudet	87
9.2 Taustapapereille tärkeät ominaisuudet.....	87
10. KIRJALLISUUSOSAN YHTEENVETO	89

KOKEELLINEN OSA	92
11. TYÖN TAUSTAA JA TAVOITE.....	92
11.1 Lähtökohta	92
11.2 Tavoite	93
12. PROSESSIKUVAUS	94
12.1 Tuotteet	94
12.2 Raaka-aineet.....	95
12.2.1 Tuoremassat	95
12.2.2 Hylky.....	95
12.2.3 Täyte- ja lisäaineet	95
12.3 Paperikoneen rakenne	96
12.4 Hyllyn käsittely	97
12.5 Massojen annostelu	98
12.6 Vesisysteemi ja lyhyt kierto.....	99
12.6.1 Tuore- ja kiertovesi	99
12.6.2 Kuidun talteenotto	100
12.6.3 Lyhyt kierto	101
12.7 Retentioaineiden annostelu	102
12.7.1 Annostelupaikat.....	102
12.7.2 Retention säätö ja retentiotasot.....	102
12.7.3 Retentioaineiden annostelumäärät.....	103
12.8 Tuhkatason säätö.....	104
13. KOEAJO 1 – TÄYTEAINEPITOISUUDEN NOSTO.	105
13.1 Taustaa ja tavoitteet	105
13.2 Koeajon suoritus	105
13.2.1 Näytteenotto	108
13.2.2 Analyysit	108
13.3 Tulokset.....	109
13.3.1 Retentiot ja retentioaineiden annostelut	109
13.3.2 Tuoretäyteaineen annostelusakeus ja virtaus	112
13.3.3 Täyteainepitoisuuden noston vaikutus paperin kuivamiseen	113
13.3.4 Ajettavuus ja pohjapaperin vikakartoitus	114
13.3.5 Prosessin varaustila	115

13.3.6 Sameus.....	116
13.3.7 Johtokyky	117
13.3.8 Liuennut kalsium	118
13.3.9 COD ja alkaliteetti.....	119
13.3.10 Redox.....	120
13.3.11 pH ja lämpötila	121
13.3.12 Lujuudet.....	123
13.4 Johtopäätökset	125
14. KOEAJO 2 – MASSATÄRKKELYSANNOKSEN NOSTO.....	128
14.1 Koeajon taustaa ja tavoite	128
14.2 Koeajon suoritus	128
14.2.1 Näytteenotto	130
14.3 Tulokset.....	130
14.3.1 Retentiot, sakeudet ja retentioaineiden annostelut	130
14.3.2 Ajettavuus ja pohjapaperin vikakartoitus	133
14.3.3 Varaustila.....	134
14.3.4 Sameus.....	135
14.3.5 Johtokyky	135
14.3.6 Lujuudet.....	136
14.4 Johtopäätökset	141
15. RETENTION VAIHTELUT	143
15.1 Lajinvaihdot	143
15.2 Massatärkkelyskeittimen vaihto.....	144
15.3 Hylkysuhteen ja hylkyprosentin muutos.....	145
15.4 Tuoretäyteaineen virtauksen säätö	149
15.5 Varaustilan vaihtelut	150
15.6 Pintatärkkelyksen vaihdon aiheuttama varaustilatasen muutos.....	153
16. RETENTIOAINESYSTEEMIN OPTIMOINTI	156
16.1 Mikropolymeeri	156
16.2 Massatärkkelys.....	158
16.3 Kationinen polymeeri.....	160
16.4 Bentoniitti	163
16.5 Retention säätö ja retentioaineiden annostelutavat	164

16.6 Retentiotasot	166
16.7 Retentioaineiden suhde	167
16.8 Optimaaliset annokset eri lajeille	168
17. KOKEELLISEN OSAN YHTEENVETO	170
18. JATKOTOIMENPIDE-EHDOTUKSET	175
LÄHDELUETTELO	177

1. JOHDANTO

Paperin täyteainepitoisuuden nostaminen on tullut viime vuosina entistä enemmän esille etsittäessä uusia keinoja laskea paperin valmistuksen kustannuksia kiristyneessä kilpailussa. Kustannusedun lisäksi täyteaineet parantavat paperin optisia ja painatusominaisuuksia, kuten kiiltoa, vaaleutta ja opasiteettia. Täyteaineiden lisääminen kuitenkin vaikeuttaa paperinvalmistusprosessin hallintaa ja laskee paperin lujuuksia. Täyteainepitoisuuden nostamisen edellytyksenä onkin saada kolloidista kokoa olevat täyteainepartikkelit kiinnitettyä paperirainaan. Pienikokoiset ja suuren tiheyden omaavat täyteainepartikkelit eivät kiinnity paperirainaan sellaisenaan vaan täyteaineiden kiinnittämiseen käytetään retentioaineita.

Retention merkitys paperin valmistuksessa on erittäin suuri. Samoin toimivan retentioainesysteemin. Molempien suuri vaikutus prosessin toimivuuteen tuli erittäin selvästi esille myös tässä työssä. Retention merkitys tulee esille paperikoneen ajettavuuden, materiaalitalouden, kierto-vesien puhtauden ja saostumahallinnan kannalta. Retention hallinta ja paperikoneiden ajo-olosuhteet ovat kuitenkin muuttuneet haastavammiksi viime vuosien aikana. Korkeammat nopeudet, alhaisemmat neliöpainot, nousseet täyteainepitoisuudet sekä tuoreveden käytön vähentäminen ovat suoraan lisänneet retentioainesysteemeihin kohdistuvia vaatimuksia.

PK 3:lla täyteainepitoisuuden nosto raskaiden pintapapereiden tavoitetasolle ei ollut onnistunut, ajettavuusongelmien ja täyteainepitoisten saostumien seurauksena. Ajettavuuden heikennyttyä paperin tuhkaa jouduttiin laskemaan alle tavoitetasojen, jolloin paperikoneen ajettavuus parani. Kustannustehokkuuden kannalta tämä toimintatapa ei kuitenkaan ollut järkevä, joten ongelman ratkaisemiseksi piti löytää keino. Retentioainesysteemiin lisättiin uusi komponentti, mikropolymeeri, jonka tehokkuudesta täyteaineretentioon oli saatu viitteitä muilta koneilta.

Tämän työn tavoitteena oli löytää menetelmät, joilla saavutetaan raskaiden pintapapereiden täyteainepitoisuuden tavoitetasot ilman ajettavuus ongelmia.

Läheisesti tavoitteeseen liittyi juuri käyttöön otetun mikropolymeerin tehokkuuden ja vaikutusten selvittäminen saostumaongelman ratkaisussa sekä uuden komponentin roolin määrittäminen retentioainesysteemissä.

Täyteainepitoisuutta nostettaessa retentioainesysteemi on uudessa tilanteessa, jossa retentioaineiden annostelutarve muuttuu. PK 3:lla on käytössä useita vaikutusmekanismiltaan erilaisia retentioon vaikuttavia aineita. Uudessa tilanteessa on tärkeää löytää sopiva ajoikkuna eri aineiden suhteen sekä optimaaliset annokset eri lajeille.

Prosessissa tapahtuu jatkuvasti erilaisia muutoksia, jotka näkyvät retention vaihteluina. Vaihteluista on seurauksena epästabiili lyhyt kierto, jossa katkoherkkyys kasvaa ja vaihtelut paperissa lisääntyvät. Tasainen retentio on toimivan paperin valmistuksen eräs tärkeimmistä tekijöistä. Kaikkiin retention vaihtelulähteisiin pitää pyrkiä mahdollisuuksien mukaan puuttumaan ja pääsemään niistä eroon. Äkillisiä vaihteluita aiheuttavat mm. perälaatikkoon tulevan täyteaineensakeuden tai häiriöaineen määrän muutokset.

Suurin vaihteluiden lähde päällystävillä hienopaperikoneilla on päällystetty hylky. Hyllyn suhteen ja annosprosentin muutokset näkyvät muutoksina perälaatikkoon tulevan täyteaineen ja häiriöaineen määrässä, joka vaikuttaa välittömästi retentioon. Myös PK 3:lla päällystetty hylky osoittautui suureksi retention vaihteluiden aiheuttajaksi.

Märän pään kemiallista tilaa voidaan ja pitää seurata erilaisten mittausten avulla. Kyseiset mittaukset selittävät hyvin pitkälti myös retentiossa tapahtuvia muutoksia. pH ja lämpötila ovat perusmittauksia, jotka vaikuttavat koko prosessin toimintaan ja muihin suureisiin. Sameuden ja COD:n avulla voidaan havainnoida prosessin puhtautta. COD kuvaa liuennan orgaanisen ja sameus kolloidisen aineen määrää prosessissa. Korkea sameus vaikeuttaa retentioaineiden toimintaa, koska irrallaan olevan kolloidisen aineksen määrä on suuri. Sameutta pyritäänkin laskemaan voimakkaasti kationisten kiinnityskemikaalien avulla ennen lyhyttä kiertoa, jolloin varsinaisten retentioaineiden toimintaympäristö olisi optimaalinen. PK 3:lla ei ole käytössä varsinaista fiksatiivikemikaalia, vaikka varhaisessa vaiheessa annosteltava massatärkkelys ja lyhy-

een kiertoon annosteltava PAC voidaankin lukea eräänlaisiksi fiksauskemi-kaaleiksi.

Varaustila on yksi tärkeistä määrän pään kemialliseen tilaan vaikuttavista tekijöistä. Varaustila kuvaa massassa olevien komponenttien yhteenlaskettua kokonaisvarausta, joten sen perusteella ei voida määrittää eri komponenttien yksittäisiä varauksia. Varaustilan lasku vaikuttaa kuitenkin pääsääntöisesti laskevasti retention, koska silloin massakomponenttien sähköiset repulsiivoimat ovat korkeammat. PK 3:lla varaustilan vaihtelut ovat peräisin päällystetystä hyllystä, joka on myös anionisin massakomponentti koneella.

Eri vaihtelulähteiden tunnistaminen kemiantilaa kuvaavien muuttujien avulla on merkittävässä roolissa pyrittäessä optimaaliseen retention hallintaan. Yhtälailla retentioaineiden mekanismien ymmärtäminen ja kaikkien retention vaikuttavien tekijöiden hallinta luovat edellytykset stabiilille prosessille. Täyteainepitoisuutta nostettaessa tarvitsee huomioida prosessin hallinnan vaikeutuminen ja mahdollinen katkoherkkyyden kasvu. Mikäli kaikki täyteainepitoisuuden nostolla saavutettava kustannushyöty menee kasvaneisiin retentioainekustannuksiin ja lisääntyneeseen katkoaikaan, ei täyteainepitoisuuden nostamisella saavuteta mitään.

2. TÄYTEAINEET

2.1 Täyteaineiden käyttö

Täyteaineiden käyttö perustuu kuituaineksen korvaamiseen mineraalista alkuperää olevalla aineksella. Täyteaineiden käytön tavoitteet vaihtelevat paperilajin mukaan, mutta yleensä taustalla on kaksi pääsyytä. Ne ovat joko paperin laatuominaisuuksien parantaminen tai taloudelliset syyt. Täyteaineet parantavat paperin laatu- ja pinnanominaisuuksia kuten, sileyttä, formaatiota, opasiteettia, mittapysyvyyttä, painovärin adsorptiota ja kiiltoa. Useissa tapauksissa tummemman kuituaineksen korvaaminen vaaleammilla pigmenteillä parantaa myös vaaleutta. Erityisesti painopapereissa täyteaineilla saadaan huomattavia etuja painettavuuteen ja opasiteettiin. Täyteaineita käytetään lähes kaikissa eri paperilaaduissa, joskin määrät saattavat vaihdella merkittävästi eri paperilaatujen välillä. Korkeimmillaan paperissa voi olla täyteainetta jopa 40 %.

Täyteainepitoisuuden kasvattamisella paperissa on kustannuksia alentava vaikutus. Kustannusetu on pääasiassa peräisin kuituainesta halvemmasta hinnasta, erityisesti sellupohjaisia papereita valmistettaessa. Täyteainepitoisuuden nostamiseen liittyy myös omat ongelmansa, joiden seurauksena voidaan joutua ottamaan käyttöön uusia kemikaaleja tai muuttamaan massasuhteita. Tällöin menetetään osa alkuperäisestä täyteaineen ja sellukuidun välisestä kustannusedusta. Lisäksi prosessin hallinta vaikeutuu ja prosessissa ilmenevät negatiiviset vaikutukset usein lisääntyvät, kun paperin täyteainepitoisuutta nostetaan.

Täyteaineet jaotellaan yleis- ja erikoistäyteaineisiin. Yleistäyteaineisiin kuuluvat kaoliini, talkki ja kalsiumkarbonaatti, jota on saatavana sekä jauhettuina että saostettuina laatuina. Yleistäyteaineen valinta tehdään valmistettavan paperin vaatimusten ja prosessiolosuhteiden perusteella. Niiden määrä pyritään maksimoimaan paperissa halvan hinnan ja hyvän saatavuuden vuoksi. Suurimmat erot eri yleistäyteaineiden välillä ovat vaaleudessa, partikkelikoossa, ja partikkelimuodossa. Kaoliini ja talkki ovat partikkelimuodoltaan levymäisiä, kun taas karbonaatti omaa pyöreän muodon. Saostettua kalsiumkarbonaattia voidaan valmistaa eri partikkelimuodoissa.

Täyteaineiden käytöllä voidaan myös pyrkiä parantamaan jotain tiettyä ominaisuutta paperissa. Tähän tarkoitukseen käytetään erikoistäyteaineita perustäyteaineiden lisäksi. Erikoistäyteaineet ovat kuitenkin kalliita ja niitä käytetään vain, jos paperissa on jokin kriittinen laatuominaisuus, johon ei yleistäyteaineilla päästä. Erikoistäyteaineisiin lukeutuvat titaanidioksidi, kalsinoitu kaoliini, silikaatti pigmentit ja orgaaniset pigmentit. Erikoistäyteaineilla tavoiteltavia erityisominaisuuksia ovat esim. korkea taitekerroin (TiO_2), alhainen tiheys (orgaaniset pigmentit) ja korkea huokostilavuus (kalsinoitu kaoliini). /2/3/10/

Paperin valmistuksessa viime vuosien nousevana trendinä on ollut täyteainepitoisuuden nostaminen paperissa. Tämä suuntaus on johtunut pääasiassa juuri kustannus ja painatus syistä, mutta myös neliömassojen alenemisesta johtuva opasiteetin lasku on lisännyt täyteaineiden käyttötarvetta. Erityisesti kalsiumkarbonaatin käyttö on lisääntynyt viime vuosina huomattavasti. Saostetun kalsiumkarbonaatin suosion uskotaan edelleen kasvavan erityisesti sen käytöllä saavutettavan korkean vaaleuden ja opasiteetin takia. /4/9/11/12/

Kalsiumkarbonaatin, erityisesti PCC:n, suosio täyteaineiden joukossa on viime vuosina noussut. Syynä tähän on paperinvalmistuksen siirtyminen entistä enemmän happamalta alkaliselle puolelle sekä PCC:n edullinen hinta ja korkea vaaleus. PCC:n eduksi voidaan laskea myös mahdollisuus valmistaa erikokoisia ja erilaisen kidemuodon omaavia partikkeleita. Partikkelin varaukseen voidaan myös vaikuttaa valmistusvaiheessa. /2/6/11/

Kalsiumkarbonaatin kemiallinen koostumus (CaCO_3) on kaikilla kalsiumkarbonaattituotteilla sama, mutta esiintymismuotojen fysikaaliset ominaisuudet vaihtelevat. Kalsiumkarbonaatin esiintymismuotoja ovat kalkkikivi, liitu, marmori ja saostettu kalsiumkarbonaatti. Kalsiumkarbonaatin valmistus paperiteollisuuden käyttöön tapahtuu joko jauhamalla (GCC) tai saostamalla (PCC). /2/6/10/13/

PCC:n GCC:tä suurempi ominaispinta-ala vaikuttaa merkittävästi paperinvalmistusprosessin eri vaiheissa. Taulukossa 1 on esitetty eri PCC-partikkeleiden fysikaaliset ominaisuudet. Campbelin /6/ mukaan muutokset PCC:n ominaisuuksissa, kuten ominaispinta-alassa tai morfologiassa voivat vaikuttaa retentioon sekä retentioaineiden ja hydrofobiimien kulutukseen. PCC:n ominaisuuksia olisinkin

seurattava järjestelmällisillä mittauksilla paperitehtaalla tai toimittajan toimesta.
/2/6/

Taulukko 1. PCC:n fysikaaliset ominaisuudet /14/

	Romboedrinen kalsiitti	Skalenoedraalinen kalsiitti	Prismaattinen kalsiitti	Ortorombinen aragoniitti
Ominaispinta-ala (m ² /g)	7-12	5-25	3-15	7-13
Tiheys (g/cm ³)	2,71	2,71	2,71	2,92
Vaaleus (ISO)	97 - 99	97 - 99	97 - 99	97 - 99
Partikkelikoko (µm)	0,2 – 0,4	0,7 – 3,0	0,5 – 3,0	0,5 – 2,0
Kuluttavuus (Einlehner/mg)	2 – 4	3 - 5	3 - 6	4 - 8

2.2 Täyteaineiden vaikutukset prosessiin

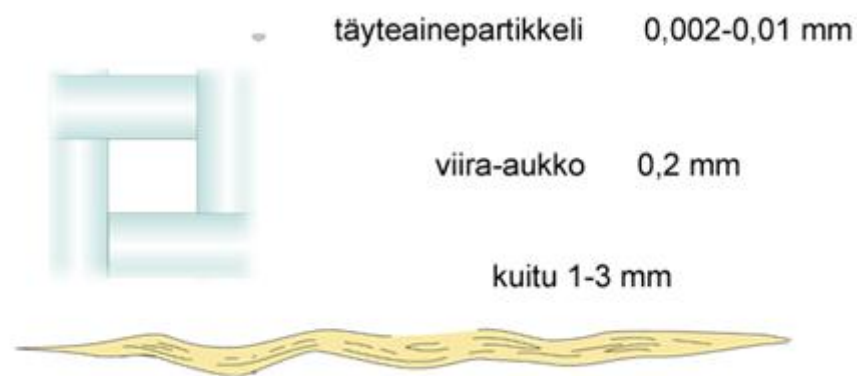
2.2.1 Täyteaineen ominaisuuksien vaikutus retentioon ja ajettavuuteen

Täyteaine eroaa ominaisuuksiltaan huomattavasti kuituaineesta, josta seuraa useita erilaisia vaikutusmekanismeja prosessiin. Täyteaineilla on kuituun verrattuna suurempi tiheys ja kovuus, pienempi hiukkaskoko, heikko vedensitomiskyky sekä alhainen sitoutumiskyky. /3/10/

Suuremmasta tiheydestä johtuen täyteainepartikkelit pyrkivät laskeutumaan eri kohdissa prosessia. Erityisen herkkiä laskeutumiskohtia prosessissa ovat paikat, joissa sekoitus ei ole riittävää tai virtausnopeus on alhainen. Prosessissa olisikin huolehdittava täyteaineen riittävästä sekoittumisesta, erityisesti kohdissa joissa täyteainetta kiertää paljon. Tiheys vaikuttaa myös täyteaineen käyttäytymiseen PP-laitoksen keskipakokentässä. Korkeasta tiheydestä johtuen täyteainepartikkelit rikastuvat helposti PP-laitoksen rejektiin. Tiheyden lisäksi rejektoituvan täyteaineen määrään vaikuttavat myös partikkelin koko ja muoto. Täyteainepitoisuuden nostaminen lisää yleensä täyteaineen materiaalihäviöitä ja suurentaa kiintoainepäästöjä. /3/13/

Pienestä hiukkaskoosta johtuen täyteainepartikkeleiden viirarentio on huomattavasti alhaisempi kuin kuitujen. Kuiturentio voi olla jopa 90 %, kun taas täyteai-

neesta retentoituu vain noin 20 %. Heikko retentoituminen johtuu täyteaineen huomattavasti pienemmästä koosta verrattuna viirakudoksen reikiin (kuva 1). Täyteaineen mekaaninen retentoituminen tapahtuu yleensä vasta aivan suotautumisen loppuvaiheessa, jos silloinkaan, paperirainan ollessa riittävän tiivis. Riittävän hyvän täyteaineretention saavuttamiseksi joudutaan täyteainepartikkeleiden pintaominaisuuksia muuttamaan retentioaineiden avulla, jotta ne saadaan kiinnittymään kuituihin tai toisiinsa. Partikkeleiden suuren ominaispinta-alan seurauksena retentioaineiden ja erilaisten kemikaalien kulutus kasvaakin yleensä kun täyteaineita käytetään. Kuituhienoaineksen määrän kasvu voimakkaamman jauhatuksen (alhaisempi freeness) seurauksena parantaa mekaanista täyteaineen retentiotumista. Myös annostelupaikalla ja massan ominaisuuksilla on merkitystä retentiotumisen kannalta. /1/2/3/12/13/

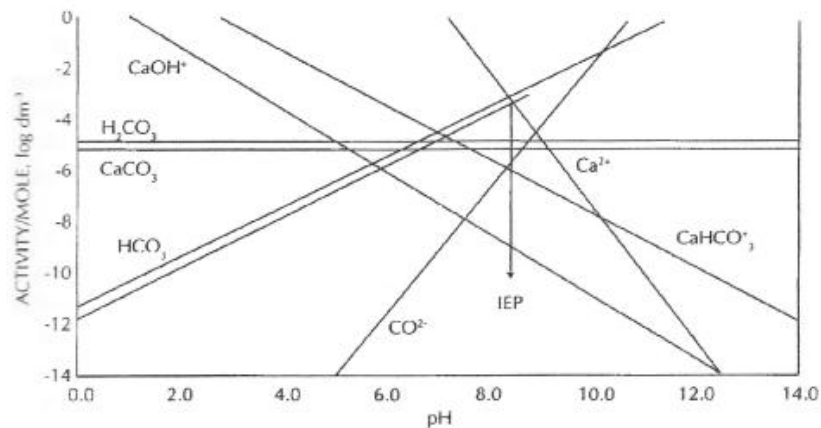


Kuva 1. Täyteainepartikkelin koko suhteessa viiran reikään ja kuituun /13/

Huonosta täyteaineretentiosta seuraa täyteainepitoisuuden nousua ympäri kierto-vesisysteemiä. Kiertävä täyteaines voi aiheuttaa erilaisia saostumia, jotka heikentävät ajettavuutta. Täyteainepitoisuuden nousu kierto-vesissä vaikeuttaa myös prosessin hallittavuutta. Eri tilanteissa perälaatikkoon tulevan täyteaineen määrä voi vaihdella, mikä näkyy vaihteluina paperin tuhkassa ja retentiotasoissa. Lisäksi huono täyteaineretentio tai täyteainepitoisuuden nosto vaikuttavat viirojen ja vedenpoistoelinten käyttöikään partikkeleiden jäädessä enenevässä määrin viiran ja vedenpoistoelinten väliin. Viirojen ja eri keraamien vaihtotarve voi lisääntyä, jolloin kustannukset kasvavat ja tuotantoaikaa menetetään. Täyteaineiden kuluttavuus johtuu kuituainesta huomattavasti suuremmasta kovuudesta. Partikkelikoon kasvu lisää kuluttavuutta. /2/5/8/13/

Täyteaineiden lietossa käytetään erilaisia dispergointiaineita, joilla lisätään täyteainepartikkeleiden repulsiivoimia ja varmistetaan niiden erillään pysyminen. Anionisuuden kasvu vaikuttaa suoraan prosessin varaustilaan ja voi lisätä eri kationisten kemikaalien kulutusta. Lisäksi täyteaineen lietossa on usein käytössä vaahdonestoaineita, jotka lisäävät prosessin kemikaalikuormitusta. /2/5/11/

Saostetun kalsiumkarbonaatin valmistuksessa voidaan vaikuttaa partikkeliin muodostuvaan pintavaraukseen. Kalsiumkarbonaatin pintakemia määräytyy kationisten ja anionisten ionien adsorptiosta hiukkasten pintaan. Kun karbonaatti saostetaan liuoksessa, muodostuvaan varaukseen vaikuttavat liuoksessa olevien Ca^{2+} , HCO_3^- , CaHCO_3^+ ja CaOH^+ konsentraatiot. Edellä mainittujen ionien konsentraatiot taas riippuvat merkittävästi liuoksen pH:sta. Liuoksen ollessa emäksinen, vaikuttavat negatiivisesti varautuneet anionit CaCO_3 :n pinnassa. pH:n noustessa, positiivisesti varautuneet kationit muuttavat pinnanvarauksen (kuva 2). Kalsiumkarbonaatin pintavarauksella on merkitystä esim. määränpään kemian ja retention kannalta. /15/16/



Kuva 2. CaCO_3 -systemin komponenttien konsentraatiot pH:n funktiona. /15/

Kalsiumkarbonaatin pinnanominaisuudet muuttuvat kiertovedessä. Silloin myös muita ioneja adsorboituu partikkelin pintaan kalsiumin ja karbonaatin lisäksi. Adsorboituvia kationeja ovat esim. Mg^{2+} , Pb^{2+} ja Ba^{2+} . Vastaavasti adsorboituvia anioneja ovat Cl^- , OH^- , HCO_3^- , PO_3^{3-} . /15/17/

Kalsiumkarbonaatin pinnan paikalliset varaukset syntyvät juuri em. ionien adsorption seurauksena. Tällöin tapahtuu sama kationin tai anionin liittyminen kalsium-

karbonaattipartikkelin kidehilan jatkoksi samalla tavalla kuin PCC:n valmistusprosessissakin. Kalsiumkarbonaatin zeta-potentiaali on näin ollen merkittävästi riippuvainen kiertovedessä olevista ioneista ja niiden väkevyydestä. Elektrolyyttikonsentraation nousu vaikuttaaakin partikkelin zeta-potentiaaliin laskevasti. Useimmilla kalsiumkarbonaatti laaduilla on pH:ssa 8 negatiivinen zeta-potentiaali. Kalsiumkarbonaatin pinta on amfoteerinen, minkä vuoksi sekä kationiset että anioniset polyelektrolyytit parantavat täyteaineretentiota. /15/17/18/

Täyteainepitoisuuden kasvulla on paperin lujuuksiin tunnetusti heikentävä vaikutus. Täyteaineen muodostamat sidokset ovat kuituaineeseen vastaavia heikommat, jolloin muodostuneen rainan lujuuskin alenee. Rainan lujuuden alenema voi taas johtaa vikaherkkyuden kasvuun, joka näkyy katkojen lisääntymisenä. /2/5/7/8/13/

Raymond ja Gratton /9/ tutkivat hienopaperin täyteainepitoisuuden noston vaikutuksia rainan märkälujuuteen. Yhden prosentin täyteainepitoisuuden noston kompensoiminen vaati heidän mukaan 2 % -yksikön lisäyksen pitkäkuitusellun määrään.

Paperin täyteainepitoisuuden kasvu voi aiheuttaa myös pölyämistä. Erityisesti viiraosalla kahteen suuntaan tapahtuvan vedenpoiston seurauksena, täyteaine siirtyy paperin pintakerrokseen. Paperin pintakerroksissa heikosti sitoutunut täyteaine voi aiheuttaa pölyämistä paperikoneen kuivassa päässä ja jälkikäsitteilyvaiheissa. /2/3/5/8/13/

Eri täyteaineiden ominaisuudet voivat vaikuttaa merkittävästi prosessin kemialliseen tilaan. Erityisesti kalsiumkarbonaatti puskuroi voimakkaasti prosessin pH:ta ja asettaa siten vallitsevalle pH:lle myös tiettyjä vaatimuksia. Kalsiumkarbonaattia voidaan käyttää vain neutraalissa ja alkalisessa ympäristössä. Happamassa ympäristössä kalsiumkarbonaatti hajoaa ja voi aiheuttaa vaahtoamista ja erilaisia saostumaongelmia. Talkin käyttö puolestaan voi parantaa prosessin toimintaa sitomalla erilaisia häiriöaineita ja pihkaa, jolloin häiriöaineista tulee vähemmän tahmaavia. /2/3/11/

2.2.2 Kalsiumkarbonaatin liukoisuus

pH:lla on suurin merkitys kalsiumkarbonaatin liukoisuuteen. Alle 7 pH:ssa kalsiumkarbonaatin liukoisuus kasvaa voimakkaasti, jolloin Kalsiumkarbonaatti ha-

joaa kalsium- ioniksi ja reaktiossa vapautuu myös hiilidioksidia. Hajoamistapah-
tumassa kalsiumkompleksien määrä kasvaa vesissä ja samalla karbonaatti-ionien
konsentraatio laskee. Hiilidioksidipitoisuuden kasvu vesikierroissa lisää edelleen
kalsiumkarbonaatin liukoisuutta ja aiheuttaa ilmapitoisuuden kasvua prosessissa.
Kalsiumkarbonaatin liukoisuus laskee jyrkästi kun siirrytään neutraalille ja alkali-
selle pH alueelle. Kalsiumkarbonaatti liuoksen pH asettuu puhtaassa vedessä ja
tasapaino-olosuhteissa 8,4:ään. Lämpötilan nousu puolestaan laskee kalsiumkar-
bonaatin liukoisuutta. /15/16/17/

Kalsiumkarbonaatin kokojakaumalla on myös suuri merkitys liukoisuuteen. Kal-
siumkarbonaatin hienojakoisuuden kasvaessa lisääntyy samalla partikkeleiden
ominaispinta-ala, jolloin liukenevaa pintaa on enemmän. /16/

Modgin, *et al.*/19/ tutkimusten mukaan liuennutta ja kolloidista ainesta sisältävä
kiertovesi lisää PCC:n anionisuutta, mikäli täyteaine kiertää pitkään kiertovesijär-
jestelmässä.

Kalsiumkarbonaatin käyttö prosessissa voi vaikuttaa monella tapaa prosessin
käyttäytymiseen. Yleisesti voidaan todeta, että kalsiumkarbonaatin käyttö lisää
aina liunneen kalsiumin konsentraatiota kiertovesijärjestelmässä. Kalsiumkar-
bonaatin pinnasta liukenee vedessä anionisia ja kationisia ioneja, joita ovat Ca^{2+} ,
 HCO_3^- ja CO_3^{2-} . Liukoisuuden määrä on riippuvainen prosessin olosuhteista ja
prosessissa tapahtuvista muutoksista. Korkea liunneen kalsiumin konsentraatio
voi aiheuttaa erilaisia saostumaongelmia paperikoneella, tosin vaikutus kierto-
vesijärjestelmään ja mahdollisiin ongelmiin on erittäin konekohtaista. Eräillä ko-
neilla on voitu selvittää tarkka kriittinen koaguloitumiskonsentraatio, jolloin
liuennut kalsium rupeaa muodostamaan saostumia ja koneen ajettavuus heikke-
nee. Toisilla koneilla korkea tai vaihteleva liunneen kalsiumin konsentraatio ei
aiheuta minkäänlaisia ongelmia. /11/15/16/17/

Suolapitoisuuden kasvu lisää kalsiumkarbonaatin liukoisuutta. Veden suolapitoi-
suuden ollessa 10 g NaCl/l on kalsiumkarbonaatin liukoisuus 112 mg/l, kun se
suolattomassa vedessä on kymmenen kertaa pienempi. /15/

Täyteaineiden käytön ja täyteainepitoisuuden noston vaikutukset ovat pääasiassa
negatiivisia paperinvalmistusprosessin kannalta. Positiivisena puolena täyteainei-

den lisäämisellä on viiraosan jälkeisen kuiva-ainepitoisuuden kasvu, erityisesti karkeita täyteainepartikkeleita käytettäessä. Viiraosan vedenpoiston parantumisen seurauksena kuivatusosan energiankulutuksen tarve vähenee. /3/4/8/11/

2.3 Täyteaineen vaikutukset paperin ominaisuuksiin

Täyteaineiden lisääminen paperiin vaikuttaa paperin laatuominaisuuksiin sekä positiivisesti että negatiivisesti. Positiiviset vaikutukset, kuten optisten- ja pintaominaisuuksien selkeä paraneminen, puoltavat niiden käyttöä. /1/2/

Kuituainesta korkeampi tiheys vaikuttaa paperin bulkkisuuteen. Paperi, jossa ei ole käytetty täyteainetta, omaa bulkkisen ja avoimen rakenteen. Täyteaineen lisäys kasvattaa pienillä täyteainemäärillä bulkkia, mutta paksuus kääntyy nopeasti laskuun lisättäessä täyteainepitoisuutta paperissa. Paksuuteen voidaan vaikuttaa täyteainepartikkelin muodolla ja koolla. Pyöreillä partikkeleilla saavutetaan bulkkisempi paperi kuin levymäisillä partikkeleilla. Hienojakoisuuden kasvu alentaa bulkkia. Täyteaineen heikko vedensitomiskyky vaikuttaa positiivisesti paperin mittapysyvyyteen, koska täyteaineen ominaisuudet eivät muutu kosteuden vaikutuksesta. Kuituaines on myös huomattavasti viskoelastisempaa verrattuna täyteainekseen, mikä näkyy paperin kokoonpuristuvuuden ja murtovenymän laskuna sekä kalanteroinnissa tapahtuvan palautumattoman muodonmuutoksen lisääntymisenä. /3/8/13/

Täyteaineiden lisääminen paperiin vaikuttaa alentavasti lujuuksiin neliömassan pysyessä vakiona. Täyteaineiden käytön myötä kuitu-kuitusidosten määrä laskee, jolloin myös kuitujen väliset vetysidokset vähenevät. Täyteaineet kiinnittyvät kuituihin pääasiassa vetysidoksia heikommilla van der Waalsin voimilla. Täyteaineen hienojakoisuuden kasvu vaikuttaa paperin lujuuksiin alentavasti. Repäisyjuuksiin alhaiset täyteainepitoisuudet eivät vaikuta merkittävästi, mutta täyteainepitoisuuden kasvaessa repäisyjuuudet romahtavat. Vetolujuuteen täyteainepitoisuuden kasvu vaikuttaa huomattavasti nopeammin ja tasaisemmin kuin repäisyjuuuteen. Negatiivisen lujuusvasteen ohella myös paperin jäykkyys laskee. /1/2/3/8/

Paperin pintaosiin heikosti kiinnittynyt täyteaine laskee paperin pintalujuuutta ja aiheuttaa paperin pölyämistä. Viiraosan vedenpoistokonsepti vaikuttaa täyteainejakaumaan paperin paksuus suunnassa. Kitaformereilla molempiin suuntiin

tapahtuvan vedenpoiston seurauksena täyteaine jakautuu tasaisesti paperin ylä- ja alapinnalle. Tasoviiralla täyteainepartikkelit huuhtoutuvat helposti paperin viirapuolelta poistuvan veden mukana, jolloin paperin täyteaines on jakautunut epätasaisesti. Epätasainen täyteaineen jakautumisen seurauksena paperin ylä- ja alapuolen ominaisuudet ovat erilaiset. Toispuoleisuus korostuu erityisesti runsaasti täytetyillä papereilla. /1/2/8/

Merkittävimmät parannukset täyteaineiden käytöllä saavutetaan paperin laatu ja optisiin ominaisuuksiin. Paperin vaaleus, kiilto ja opasiteetti paranevat yleensä täyteaineita käytettäessä. Paperin vaaleuden nousuun vaikuttaa kuituaineksen vaaleustaso verrattuna täyteaineen vaaleustasoon. Saostettujen kalsiumkarbonaattien korkeasta vaaleudesta johtuen, niiden käyttö parantaa yleensä myös paperin vaaleutta. Täyteaineiden lisäys hidastaa paperin optista vanhenemista, koska täyteaines ei muutu ajan funktiona valon vaikutuksesta samalla tavalla kuin kuituaines. /2/3/8/9/

Täyteaineiden positiivinen vaste opasiteettiin on riippuvainen käytettävien täyteaineiden valonsironta- ja adsorptiokertoimista. Täyteaineiden käytön myötä valonsironta paranee ja alhaisesta sitoutumiskyvystä johtuen täyteaineen optinen tehokkuus on kuituainesta parempaa. Erityisesti opasiteetin merkitys korostuu alhaisen neliömassan lajeilla. Kiillon nousu riippuu täyteaineiden hiukkaskoosta ja partikkeleiden muodosta. Partikkeleiden levymäisyys ja hienojakoisuus lisäävät paperin kiiltoa, mikä näkyy erityisesti kiillon nousuna kalanteroitaessa korkean täyteainepitoisuuden papereita. Kiillon noustessa myös sileyys yleensä paranee. Sileyttä voidaan parhaiten nostaa käyttämällä hienojakoisia ja levymäisiä täyteaineita, jotka täyttävät paperin huokosia lisäten samalla peiliheijastusvaikutusta paperin pinnasta. /10/13/

Täyteaineiden käyttö vaikuttaa myös paperin absorptio ominaisuuksiin. Kalanteroitaessa paperia täyteaineet tiivistävät paperin pintaa ja kaventavat huokosten kokojakaamaa. Paperin pinnan tiivistyminen ja huokoisuuden lasku johtaa pienempään sekä tasaisempaan öljyn, veden, värien ja muiden aineiden adsorboitumiseen. Tiiveyttä voidaan kasvattaa käyttämällä hienojakoisia ja levymäisiä partikkeleita. Tiiveyden kasvu vähentää samalla paperin ilmanläpäisevyyttä, painoväriin tarvetta ja läpipainatusta. /3/13/

PCC:tä ja GCC:tä verrattaessa voidaan havaita niillä olevan vaikutusta paperin eri ominaisuuksiin. PCC:n käytöllä saavutetaan parempi opasiteetti, vaaleus, jäykkyys ja bulkki. GCC:n käyttö puolestaan vaikuttaa PCC:tä vähemmän lujuusominaisuuksiin, mikä johtuu GCC:n suuremmasta ominaispinta-alasta. /2/

2.4 Täyteaineen negatiivisten vaikutusten kompensoiminen

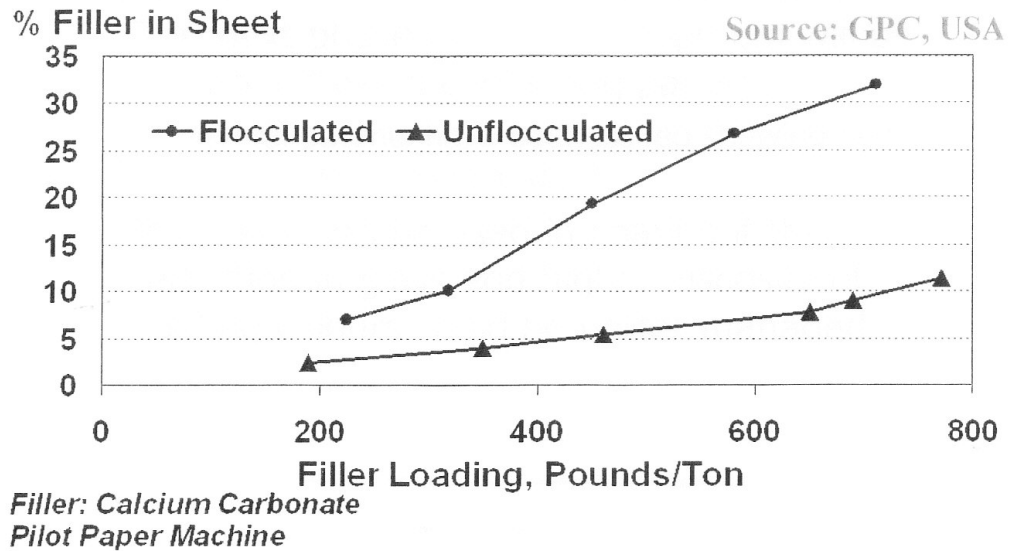
2.4.1 Retentioon vaikuttaminen

Prosessissa tapahtuvia negatiivisia muutoksia voidaan helposti vähentää parantamalla täyteaineen retentoitumista rainaan. Korkeampi retentio vähentää suoraan prosessissa kiertävää täyteainesta sekä sen aiheuttamia ongelmia. Varsinaisia retentioainesysteemejä ja niiden vaikutusta täyteaineretentioon tarkastellaan tarkemmin tämän työn retentio-osiossa. Muita tapoja parantaa täyteaineen retentoitumista on vaikuttaa täyteaineen pintaominaisuuksiin. /2/3/

Holm ja Manner /12/ esiflokkasivat täyteaineita pitkäketjuisilla polymeereillä pilot-koneella. Tutkimus osoitti esiflokkauksen parantavan huomattavasti täyteaineretenttiota sekä mahdollisti korkeammat täyteainepitoisuudet paperissa. Esiflokkatut kationiset täyteainepartikkelit retentioituivat tehokkaasti anionisen kuitu- ja hienoaineksen kanssa. Esiflokkauksen laski myös partikkeleiden ominaispinta-alaa, mikä johti parempaan sitoutumiseen ja lujuuksien säilymiseen. Jatkotutkimuksissa /20/ kävi ilmi, että esiflokkauksen sekoitusintensiteetti ja polymeerin annos ovat tärkeitä muuttujia flokkien stabiilisuuden kannalta. Holmin ja Mantereen mukaan /20/ esiflokkauksen ja annostelun välinen viive tulisi minimoida ja annostelu tulisi suorittaa mahdollisimman lähelle perälaatikkoa, koska flokit eivät kestä voimakkaita leikkausvoimia.

Mabee ja Harvey /21/ esikäsittelivät PCC partikkeleita kationisella PAM:lla sekä kationisella tärkkelyksellä hienopaperikoneella. Kaksoisviirakoneella tehdyt koeajot esiflokatuilla PCC partikkeleilla paransivat täyteaineretenttiota viidellä prosentilla. Retentioaineena käytetyn kationisen polymeerin tarve väheni lähes puolella ja fiksatiivina käytetyn PAC:in kolmanneksella. Muita havaittuja hyötyjä olivat jäykkyyden nousu ja parempi bulkki, opasiteetti sekä formaatio. Ajettavuus oli myös parempi retention nousun ja sitä seuranneen kiertovesien puhdistumisen myötä. Mabeen ja Harveyn mukaan tärkeä asia esiflokkauksessa oli optimaalinen

flokattujen partikkeliagglomeraattien koko kullekin prosessille. Kuvassa 3 nähdään esiflokattujen ja flokkaamattomien täyteainepartikkeleiden (PCC) vaikutus tuhkaprosenttiin täyteaineen määrää kasvatettaessa. /2/



Kuva 3. Esiflokattujen ja tavallisten PCC partikkeleiden määrän vaikutus paperin tuhkaprosenttiin. /2/

2.4.2 Lujuuteen vaikuttaminen

Täyteainepitoisuuden noston negatiivisia lujuusvaikutuksia voidaan kompensoida perinteisillä tavoilla. Vahtila *et al.* /7/ tutkivat hienopaperin täyteainepitoisuuden nostamista viidellä prosentilla sekä nostoa seuraavien negatiivisten lujuus ja jäykkyys vaikutusten kompensoimista. Tutkimuksessa lujuus vaikutusten kompensoimisessa esille nousivat jauhatusenergian lisääminen, massatärkkelys, mäntysellun osuuden lisääminen sekä liimapuristin- ja teräkäsittely.

Vahtila *et al.*/7/ mukaan liimapuristin käsittelyllä saadaan lisättyä rainan sisäistä lujuutta, veto- ja palstautumislujuutta, sekä pintalujuutta ja jäykkyyttä. Negatiivisena puolena lujuuksien kannalta on repäisyjuuden lasku pintaliimauksen seurauksena. Pintalujuuden nousun myötä paperin pölyväisyys vähenee. Pintaliimattu paperi myös käpristyy vähemmän ja sen mittapysyvyys on parempi. Teräkäsittely ei vaikuta rainan lujuuteen, koska sideaine jää lähinnä paperin pintaan. Pintalujuuteen ja jäykkyyteen teräkäsittely kuitenkin vaikuttaa positiivisesti. /7/

Jauhatusenergian lisääminen parantaa rainan sisäistä lujuutta, mutta siihen liittyy myös negatiivisia vaikutuksia. Jauhituksen lisääminen tarkoittaa samalla myös energian kulutuksen kasvua. Lisäksi paperikoneen vedenpoisto heikkenee ja liian voimakas jauhatus voi myös vaikuttaa negatiivisesti repäisylujuuteen. Paperin ominaisuuksissa jauhatuksen lisääminen ilmenee bulkin, huokoisuuden ja opasiteetin laskuna sekä tiheyden kasvuna. /2/5/7/

Vahtilan *et al.* /7/ mukaan massatärkkelyksen avulla voidaan kompensoida melko pitkälle täyteaineen aiheuttama lujuuden ja jäykkyyden lasku. Massatärkkelys vahvistaa täyteaineen heikentämiä sidoksia, luo uusia sidoksia ja vaikuttaa sidosten jakaumaan. Sidosten lisääntyminen pienentää valonsirontaa sekä tiivistää paperia. Repäisylujuutta massatärkkelys ei paranna, mutta estää sen laskun. Liian suuri annos massatärkkelystä tai liian kationinen massatärkkelys voi aiheuttaa retentio- ja formaatiovaikeuksia. Massatärkkelyksen tehoon vaikuttavia tekijöitä ovat kuidun ja täyteaineen ominaispinta-alat sekä varauksen voimakkuus. Massatärkkelyksen annostelupaikalla ja annostelujärjestyksellä on merkitystä tärkkelyksen vaikutukseen. Mikäli tärkkelys annostellaan täyte- ja hienoaineksen sekaan, ei sen lujuuksia parantava vaste ole yhtä tehokas, kuin annosteltaessa kuituaineksen joukkoon. Tärkkelyksen annosteleminen sakeanmassan joukkoon nostaa parhaiten lujuusvastetta, koska maksimaalinen adsorptio kuituun vaatii vähintään 10 minuutin adsorptioajan. Vastaavasti annostelu lyhyeen kiertoaikaan vaikuttaa enemmän retentioon. /2/7/18/

Krogeruksen /22/ mukaan heikosti kationinen tärkkelys antaa edellytyksiä suuremmalle adsorptiolle kuin vahvasti kationinen. Lujuus saattaa myös parantua käytettäessä kaksikomponentti systeemiä (Esim. APAM) mikäli tärkkelyksen adsorptio ei ole täydellinen. Sidoslujuuden nousun ohella täyteaineen flokkautuminen on toinen tärkeä mekanismi lujuuksien parantumisessa kationista massatärkkelystä käytettäessä.

Zhao *et al.* /4/ modifioivat PCC partikkeleita päällystämällä ne mekaanisesti tärkkelysgeelillä. Päällystykseen käytettiin modifioitua-, peruna- ja maissitärkkelystä. PCC partikkeleiden päällystäminen paransi selvästi lujuuksia verrattuna perinteiseen massatärkkelyksen flokkaukseen perustuvaan annosteluun eri täyteainepitoisuuksilla. Päällystetyillä PCC partikkeleilla veto- ja repäisylujuuksien lasku täy-

teainepitoisuutta nostettaessa oli selkeästi vähäisempää kuin tavallisilla PCC partikkeleilla. Partikkeleiden päällystykseen käytettyjen tärkkelysten välillä ei ollut vaikutusta paperin lujuuksiin. Kiiltoon tai opasiteettiin ei modifioinnilla ollut juurikaan vaikutusta. Jonesin ja Whiten /8/ mukaan tärkkelyksellä päällystetyillä täyteainepartikkeleilla voidaan nostaa paperin lujuuksia (10 - 15 %) ja parantaa sekä bulkkia että jäykkyyttä verrattuna perinteiseen massatärkkelyksen käyttöön.

PCC partikkeleiden modifioinnin paremman lujuusvasteen voidaan olettaa johtuvan kolmesta eri syystä. Kuitujen ja PCC partikkeleiden välinen kontakti pinta-ala on vähäisempi, koska muodostuvat aggregaatit ovat suurempia kuin alkuperäiset täyteainepartikkelit. Aggregaattien ja kuitujen välissä oleva tärkkelysgeeli mahdollistaa voimakkaampien vetysidosten muodostumisen. Plastisen tärkkelysgeelin paineen alla tapahtuvan muodonmuutoksen seurauksena kuituaineksen ja tärkkelysgeelin välinen kiinnityspinta-ala kasvaa. /2/4/

Yksinkertaisin tapa lisätä paperin lujuutta on nostaa pitkäkuitusellun osuutta. Täyteainepitoisuuden nostamisen syy ja edellytys on kuitenkin kustannusten säästö tai laadun parantaminen. Lisäksi kun huomioidaan heikkenevä rainan lujuus ja prosessin hallittavuuden vaikeutuminen, on jokaisessa tapauksessa erikseen arvioitava, onko saavutettava hyöty riskin arvoinen. Mikäli kaikki täyteainepitoisuuden nostosta saatava kustannushyöty menee lisääntyneeseen kemikaalien kulutukseen, katkoihin tai pitkäkuitusellun osuuden nostoon, ei täyteainepitoisuuden nostamisella saavuteta mitään. /3/7/9/

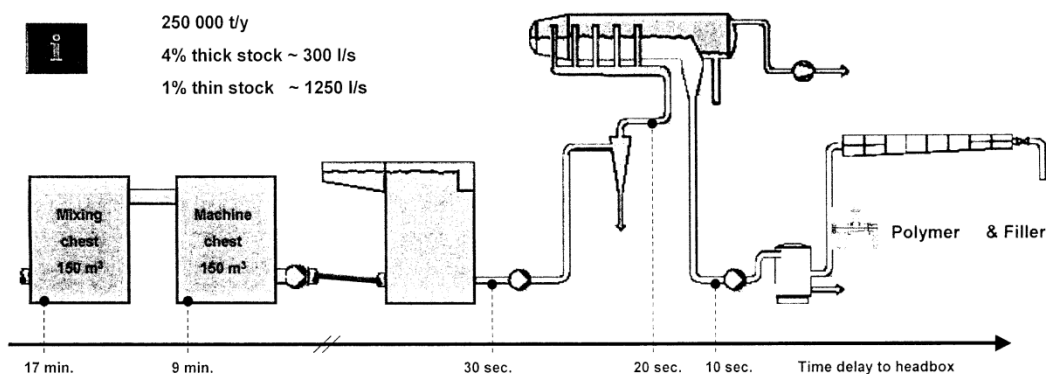
2.4.3 Kalsiumkarbonaatin liukoisuuteen vaikuttaminen

Kalsiumkarbonaatin liukoisuuteen voidaan vaikuttaa erilaisilla keinoilla. Fosfaatti puskurit sekä polyfosfaatti tyyppinen dispergointiaine laskevat liukoisuutta. Polyfosfaattien liukenemista vähentävä vaikutus perustuu niiden reaktioon Ca^{2+} -ionien kanssa kalsiumkarbonaatin rajapinnassa saostaen sen ja kiinnittyen lujasti kalsiumkarbonaatin kidepintaan. Fosfaattipuskuri vähentää liukoisuutta myös happamissa olosuhteissa. Lisäksi liukenemista voidaan vähentää mm. etyleenidiamiinitetraetikkahapolla (EDTA), maleiinihapolla, natriumoksalaatilla, magnesiumkloridilla, sinkkikloridilla tai meripihkahapolla. Kyseisten yhdisteiden käyttöä rajoittavat niiden muodostamat ongelmat pH:n stabiilisuuden hallinnassa sekä taipumuksena saostua muina suoloina. /15/23/

Kalsiumkarbonaatin liukoisuuteen on voitu vaikuttaa myös erilaisilla suojakemikaaleilla. Kalsiumkarbonaatin pintaa on käsitelty kationisella tärkkelyksellä tai sen pintaan on saostettu polymeerejä. Käsittely on suoritettu karbonaatin lieton yhteydessä lisäämällä suojakemikaalit täyteainelietteeseen, jossa ne kiinnitetään alunalla karbonaatin pintaan alle 7 pH:ssa. Karbonaatin liukoisuutta on pystytty vähentämään myös käsittelemällä partikkelin pintaa $ZnCl_2$ liuoksella ja saostamalla $ZnCl_2$:n avulla vesilasia karbonaatin pintaan. /23/

2.5 Täyteaineen annostelu

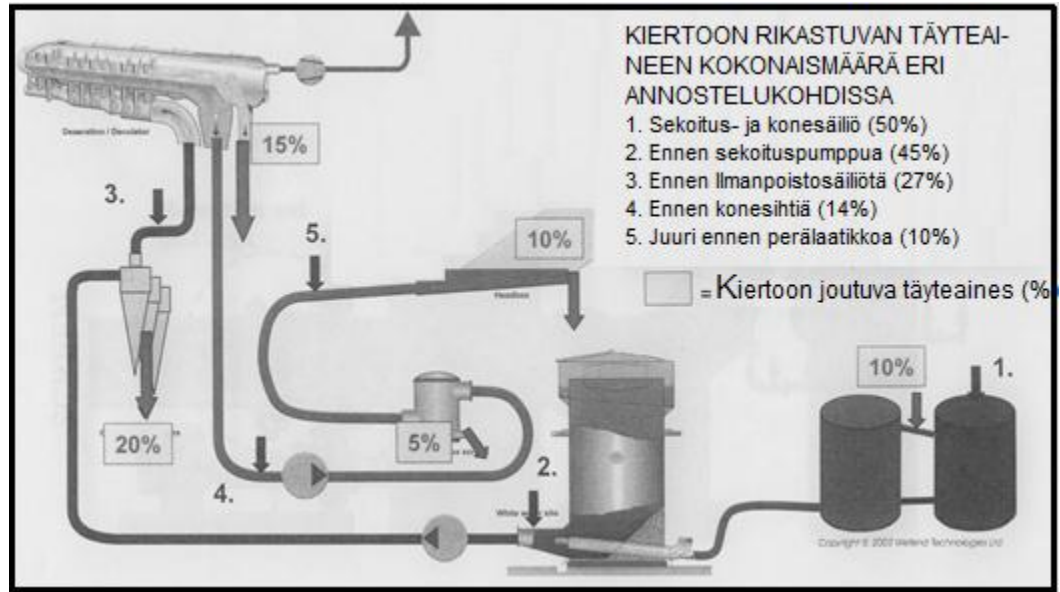
Täyteaineen annostelupaikat vaihtelevat konekohtaisesti. Perinteinen annostelupaikka on täyteaineen annosteleminen viirakaivon jälkeen sekoituspumpun imupuolelle. Sekoituspumpun imupuolelle annosteltaessa pyritään varmistamaan täyteaineen mahdollisimman tehokas sekoittuminen massaan ennen retentiokemikaalien annostelua. Perän pumpun imupuolelle annosteltaessa PP-laitos ohitetaan, jolloin täyteaineen rikastuminen PP-laitoksen rejektiin vähenee. Sekoitus- ja konesäiliöön annostelemista perustellaan täyteaineen riittävällä reagointiajalla kuituaineksen kanssa. Kuvassa 4 on esitetty yleisimmät täyteaineen annostelupaikat ja viiveet eri annostelupaikkojen ja perälaatikon välillä. /11/24/



Kuva 4. Täyteaineen annostelupaikat ja annosteluviiheet ennen perälaatikkoa /24/

Täyteaineen annostelupaikan siirtäminen lähemmäksi rainan muodostusvaihetta vähentää tuoretäyteaineen rikastumista erilaisiin rejekteihin tai kiertoihin. Kuvassa 5 on esitetty eri annostelu paikkojen vaikutus täyteaineen rejektoitumiseen eri vaiheissa ennen rainanmuodostusta. Annosteltaessa sekoitussäiliöön jopa puolet annosteltavasta tuoretäyteaineesta joutuu eri rejektien mukana pois annosteltavas-

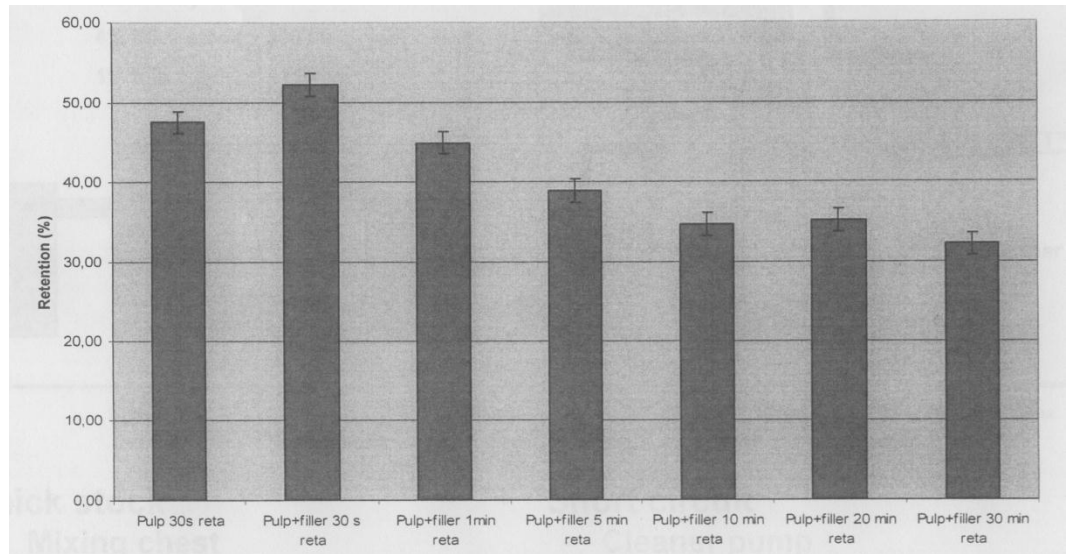
ta massasta. Vastaavasti annosteltaessa konesihdin jälkeen hukkaprosentti on vain 10. /24/



Kuva 5. Täyteaineen annostelupaikan vaikutus kiertoihin päätyvän tuoretäyteai-
neen määrään/24/

Eri rejekteihin joutuva täyteaine joko johdetaan pois systeemistä tai se joutuu eri-
laisiin kiertoihin ympäri prosessia. Tuoretäyteaineen rejektoituminen lisää tuore-
täyteaineen kulutusta, heikentää materiaalitaloutta sekä kasvattaa kustannuksia.
/24/

Prosessissa kiertävän täyteaineen pinnanominaisuudet muuttuvat muiden kompo-
nenttien vaikutuksesta. Pinnanominaisuuksien muutos voidaan todeta täyteaineret-
ention heikentymisenä. Annosteluviiheen kasvu yli 30 sekunnin alentaa täy-
teaineretentiota nopeasti (Kuva 6). Runsas kiertävä täyteaine vuorostaan hanka-
loittaa määränpään hallintaa ja lisää saostumariskiä. /24/



Kuva 6. Täyteaineen annosteluviiveen vaikutus täyteaineretentioon/24/

Sekoitusjärjestelmien kehittyminen on mahdollistanut täyteaineen annostelukohdan siirtämisen lähemmäksi perälaatikkoa. Perälaatikon lähelle tapahtuvassa annostelussa joudutaan kiinnittämään erityistä huomiota täyteaineen riittävän hyvään sekoittumiseen massaan. Uusilla sekoitusjärjestelmillä täyteaine saadaan sekoitettua homogeeniseksi massan sekaan hyvin nopeasti. Uudet täyteaineen annostelujärjestelmät perustuvat täyteaineen ja retentioaineen peränputkeen tapahtuvaan annosteluun. /25/

3. RETENTIO

3.1 Retention määritelmä ja merkitys

Retentionio kuvaa paperinvalmistusprosessin hyötysuhdetta. Paperikoneen määrän kannalta tärkein on ns. viiraretentionio. Viiraretentionio kuvaa perälaatikosta viiralle suihkutettavan massan osuutta, joka jää viiralle suotautumisen jälkeen. Viiraretentioniosta käytetään myös usein nimeä kokonaisretentionio, jota todellisuudessa voidaan pitää paperikoneeseen syötettävästä raaka-aineesta lopputuotteeseen jäävää osuutta (yhtälö 1). Viiraretentionio muuttuu rainan muodostumisen edetessä, joten viiraretentioniolla ei ole vakioarvoa viiraosan koko pituudella. Niinpä puhutaan myös ns. kertaretentioniosta eli viiraretentioniosta alkuosalla, missä suotautumiskykyinen kuitukerros ei ole vielä muodostunut. Retentioniota voidaan määrittää myös eri lisäaineille, täyteaineelle ja hienoaineelle. /11/13/18/

$$R_{kok} = \frac{A}{B} * 100\% \quad (1)$$

jossa A on paperiin jäänyt ainesosa ja B annosteltu ainemäärä. /18/

Viiraretentioniota määritetään paperikoneella perälaatikkosakeuden ja viiravedensakeuden avulla jatkuvatoimisilla on-line mittareilla. Yleensä täyteaineretentioniota mitataan myös jatkuvatoimisesti perälaatikon ja viiraveden tuhkapitoisuuksien avulla. Määrittäminen perustuu seuraavaan likimääräiseen kaavaan (2), joka ei huomioi pitkää kiertoa eikä häviöitä paperikoneen puristin- ja kuivatusosalla. /18/

$$R_{viira} = \left(1 - \frac{C_v}{C_p}\right) * 100\% \quad (2)$$

,jossa C_v viiraveden sakeus ja C_p perälaatikon sakeus. /18/

Retentionin merkitys paperin valmistuksessa on erittäin suuri. Tavoitteena on saada mahdollisimman suuri osa eri komponenteista kiinnitettyä paperirainaan, jolloin saavutetaan maksimaalinen kustannushyöty ja tasainen laatu. Hyvän retention seurauksena prosessissa kiertää vähemmän hieno- ja täyteainesta. Vähän kiintoainetta sisältävät kiertovedet ovat prosessin hallinnan kannalta helpommat ja vä-

hentävät samalla jäteveden kiintoainekuormaa. Suuri jäteveden kiintoainekuorma vaikeuttaa jäteveden puhdistusprosessia ja lisää kustannuksia. /10/18/26/27/

Korkea hieno- ja täyteaineen määrä prosessissa lisää myös eri kemikaalien kulu- tusta. Eri apuaineet kiinnittyvät helpommin suuren ominaispinta-alan omaaviin hieno- ja täyteainepartikkeleihin. Mikäli partikkelit eivät jää viiralla paperirai- naan, ei paperiin kiinnity haluttuja kemikaaleja, kuten esim. hydrofobiliimoja. Huonon retention seurauksena kemian hallinta vaikeutuu suuren retentoitumatto- man kemikaalikuorman ja korkean kiintoainepitoisuuden seurauksena kiertoovesis- sä. Tästä seuraa herkästi erilaisia saostumaongelmia, limoittumista ja prosessin likaantumista. Em. ongelmien ratkaisemiseksi lisätään herkästi uusia kemikaaleja, vaikka ongelmien taustalla on huono retentio. /10/18/26/27/

3.2 Retentiomekanismit

3.2.1 Mekaaninen ja kemiallinen retentio

Paperin valmistuksessa tapahtuva retentoituminen voidaan jaotella mekaaniseen ja kemialliseen retentioon. Mekaanisella retentiolla tarkoitetaan kuitujen ja muun viiranaukkoja suuremman materiaalin jäämistä viiralle muodostuneeseen kuitu- kerrokseen. Mekaaninen retentio lisääntyy, kun neliömassaa nostetaan, viirojen kudontaa tihennetään, käytetään pidempää kuituainesta ja vedenpoistoa muutetaan rauhallisemmaksi. /28/29/

Kemiallinen retentoituminen perustuu kemiallisten retentioaineiden käyttöön. Re- tentioaineiden avulla muutetaan massasulpuissa olevien komponenttien varausta tai pinnanominaisuuksia, jonka seurauksena partikkelit kiinnittyvät toisiinsa. Ny- kyaikaisilla paperikoneilla käytetään lähes aina useampia eri retentioaineita. Ke- mialliset retentiomekanismit voidaan jaotella varauksen neutralointiin, mosaii- kinmuodostukseen, sillanmuodostukseen ja kompleksinmuodostukseen. Komp- leksinmuodostus mekanismeja ovat dual-polymeerisysteemit, mikropartikkelijär- jestelmät sekä verkostonmuodostus. Taulukossa 2 on vertailtu kemiallisia reten- tiomekanismeja. /2/28/29/

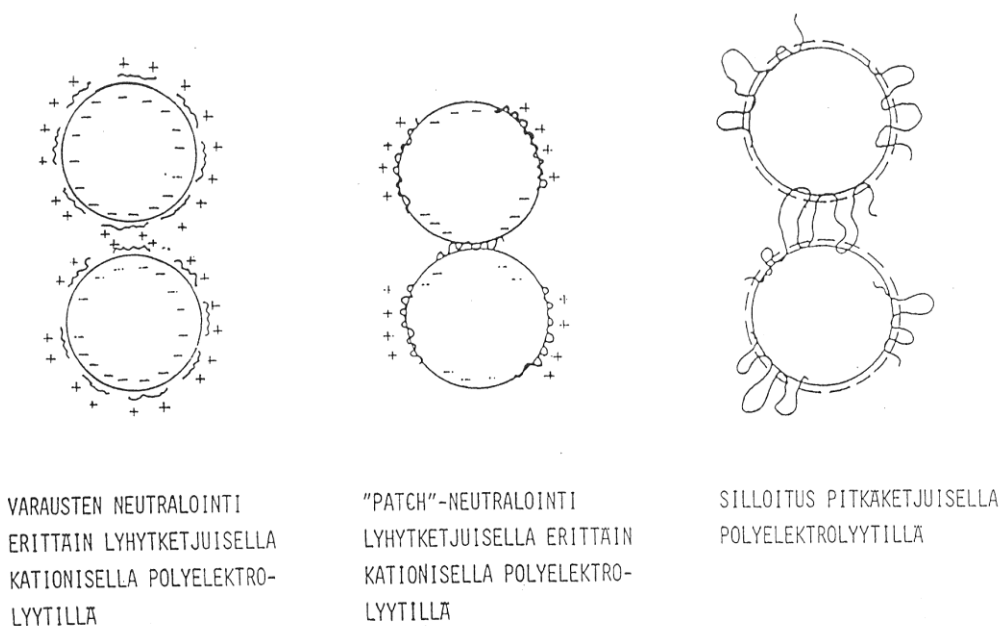
Taulukko 2. Retentiomekanismien vertailu /18/

	Varausten neutralointi	Mosaiikin- muodostus	Sillanmuodostus
Tyypillinen reten- tioaine	Aluna	PEI	PAM
Molekyylipaino	10 000	100 000	1 000 000 tai yli
Vaikutus:			
Retentioon	Heikko	Hyvä	Erinomainen
Vedenpoistoon	Heikko	Hyvä	Tyydyttävä
Formaatioon	Hyvä	Hyvä	Tyydyttävä
Flokkikoko	Pieni	Keskisuuri	Suuri
Flokkien leikkaus- voimien kesto	Heikko	Tyydyttävä	Hyvä
Uudelleen flokkau- tumiskyky	Hyvä	Hyvä	Heikko

Varauksen neutralointi perustuu massasulpuissa esiintyvien anionisten partikkeleiden varausten neutralointiin. Partikkeleiden pintavaraus laskee nollaan tai lähelle nollaa, jolloin partikkeleiden väliset repulsiovoimat kumoutuvat ja flokin muodostus mahdollistuu. Varausten neutralointiin käytetään kationisia lyhytketjuisia retentioaineita, kuten alunaa, natriumaluminaattia, polyamiinia ja poly-DADMAC:a. /2/18/28/30/

Mosaiikinmuodostus eroaa varausten neutraloinnista siten, että siinä partikkelin pintavaraus neutraloituu tai muuttuu kationiseksi vain paikallisesti. Partikkeleiden kationisiksi muuttuneet kohdat voivat kiinnittyä toisten partikkeleiden negatiivisiin kohtiin ja muodostaa flokkeja. Varauksen neutraloinnin ja mosaiikinmuodostuksen välinen suhde on häilyvä. On usein vaikea määrittää kumpi mekanismi on kyseessä. Molemmilla mekanismeilla syntyvät flokit ovat ns. pehmeitä flokkeja, jotka hajoavat herkästi hydrodynaamisten leikkausvoimien vaikutuksesta. Tyypillinen mosaiikinmuodostusmekanismilla toimiva retentioaine on kationinen polyetyleneimiini. /2/18/28/30/31/

Sillanmuodostuksessa ei tapahdu varsinaista partikkeleiden varausten neutraloitumista. Varautunut, pitkäketjuinen ja usein lineaarinen polymeeri muodostaa sillan kahden partikkelin välille. Silloittumisen edellytyksenä on silloittavan partikkelin riittävä pituus, jonka on oltava vähintään kahden silloitettavan partikkelin kaksoiskerrosten suuruinen. Kationinen polyakryyliamidi on yleisin käytössä oleva retentioaine, joka toimii silloitusmekanismilla (kuva 7). Sillanmuodostuksen kautta syntyneet ns. kovat flokit kestävät hyvin lyhytaikaista ja voimakasta turbulenssia. /18/28/29/ 30/31/32/



Kuva 7. Retentioaineiden toimintamekanismit /18/

3.3 Retention hallinta ja säätö

Retention hallinta ja säätö suoritetaan siis pääasiassa kemiallisten retentioaineiden avulla. Retentioaineiden annosta nostamalla ei kuitenkaan voida rajattomasti lisätä massakomponenttien kiinnittymistä rainaan. Retention lisäksi on huomioitava vedenpoisto ja formaatio. Retentioaineiden lisäys flokkaa kuituja ja muodostaa kolloideista aggregaatteja, jotka heikentävät formaatiota. Erityisesti pitkäketjuisia retentioaineita käytettäessä retentio-formaatoriippuvuus korostuu. Retentioaineiden yliannostelu voi myös heikentää vedenpoistoa. Suuria flokkeja muodostava retentioaine nopeuttaa vedenpoistoa koneen alkupäässä, kun ns. vapaa vesi pääsee poistumaan flokkien välistä. Suuret ja vetelät flokit kuitenkin sisältävät paljon

vettä, joka ei poistu helposti flokkien sisältä. Seurauksena on ns. pilvinen raina, koska flokkien välistä raina on ohuempi. Ohuet kohdat vuotavat läpi alentaen imulaatikoiden tyhjiötä ja samalla heikentävät vedenpoistoa. Puristinosalla isoista flokeista puristuu vesi hetkellisesti pois, mutta flokit toimivat pesusienen tavoin paineen hellittäessä. /18/29/31/32/

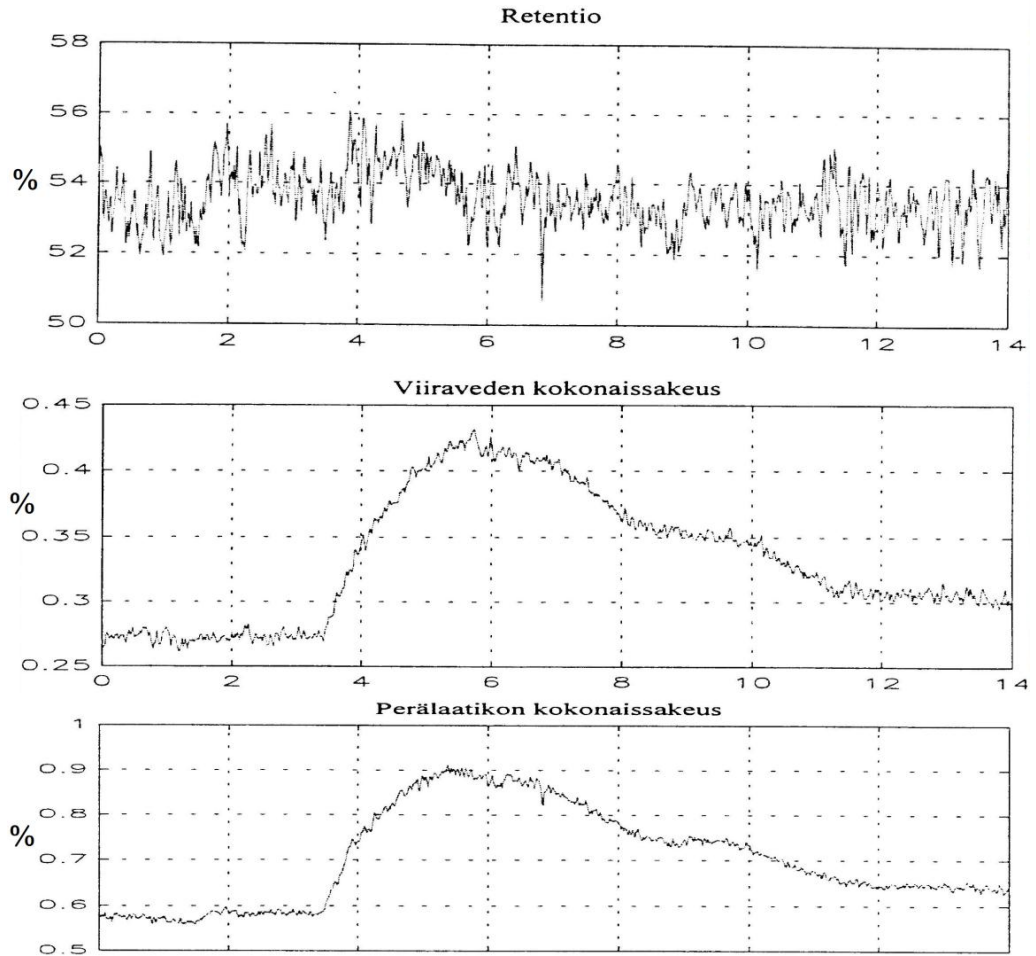
Vedenpoisto on tärkeä koneen tehokkuuden ja nopeuden kannalta. Vastaavasti formaatio on tärkeä paperin laatuominaisuus, jonka heikkeneminen huonontaa painatus- ja lujuusominaisuuksia.. Retention, formaation ja vedenpoiston kesken on tehtävä tiettyjä kompromisseja, sillä kaikkia on samanaikaisesti käytännössä mahdoton optimoida. /10/18/32/

Paperikoneella retentiota säädetään joko retentiotason tai alaviiraveden sakeuden perusteella. Sääto suoritetaan joko manuaalisesti tai tietokoneen säätämänä jatkuvatoimisten sakeusmittareiden avulla. Retention perusteella säädettäessä ei välttämättä pystytä hallitsemaan lyhyen kierron stabiilisuutta yhtä hyvin kuin alaviiraveden sakeusmittaukseen perustuvalla automaattisäädöllä (kuva 8). /33/34/

Perälaatikkoon tulevan sakeusmuutoksen seurauksena osa partikkeleista joutuu myös viiraveteen, jolloin myös viiravedensakeus nousee. Tällöin ei perälaatikon ja viiraveden sakeuksien suhde välttämättä juurikaan muutu, minkä seurauksena retention muutos saattaa olla selkeästi maltillisempi, kuin sakeuksien todellinen muutos oli. Kuvassa 8 nähdään em. tilanne, kun perälaatikon ja viiraveden sakeudet muuttuvat sopivassa suhteessa, ei sakeuksien suuresta muutoksesta huolimatta retentio juurikaan muutu. /33/34/35/

Genestin /35/ mukaan oikeaoppinen retention hallinta pitäisi perustua sekä perälaatikonsakeuden että viiravedensakeuden hallintaan, ei suoraan retention perusteella tehtävään säätöön.

Käytännössä automaattinen retention hallinta perustuu nykyään viiraveden kokonaissakeuden mittaamiseen viirarännistä. Mittaustulosten avulla PI säädin ohjaa retentioaineen virtausta. Sakeuden noustessa säädin kasvattaa retentioaineen virtausta ja vastaavasti sakeuden laskiessa vähenee retentioaineen virtaus. /33/34/35/



Kuva 8. Perälaatikon ja viiraveden sakeuksien muutoksen vaikutus retentioon /33/

3.4 Retentioon vaikuttavat tekijät

Paperiprosessissa on useita retentioon vaikuttavia tekijöitä, seuraavana merkittävimpiä:

1. Paperikoneen rakenne ja laitetekniset ratkaisut. Voimakkaasti pulseeraavilla kaksoisviirakoneilla on selkeästi alhaisempi retentio kuin tasoviirakoneilla. Kitaformereilla retentiotasot ovat noin 40-65 %, kaksoisviiraosilla 55-70 % ja tasoviiraosilla 60-80 %. Märkäviirujen tiheydellä ja kunnolla voidaan vaikuttaa muodostuvaan retentioon. Vedenpoistoelimen, kuten foilien, imulaatikoiden ja imutelojen ominaisuuksilla sekä säädöllä voidaan vaikuttaa retentioon. /11/18/27/30/36/
2. Paperin ja massan laatuominaisuudet. Massan ominaisuudet ja jauhatuksen voimakkuus vaikuttavat retentioon. Jauhatuksen lisäämisellä on positiivinen vaikutus retentioon lisääntyneen hienoaineen määrän seuraukse-

- na. Hienoaineen positiivinen vaikutus perustuu tiiviimmän kuitumaton mekaaniseen retentioon. Toisaalta korkea hienoaineen osuus lisää yleensä retentioaineen annostelu tarvetta, jotta hienoaines saadaan kiinnittymään rainaan. Kuituaines lyhenee jauhatuksessa, joten osa tiiviimmän kuiturainan retentio hyödystä menetetään lyhyemmän kuituaineksen heikompana retentiona verrattuna pitkäkuitujakeeseen. /13/18/36/
3. Täyteaineen ominaisuudet ja paperin tuhkapitoisuus. Täyteaineen pieni partikkelikoko ja korkea tiheys tekevät siitä retention kannalta haastavan komponentin. Täyteainepitoisuutta lisättäessä retentio laskee aina. Retention lasku kasvaa partikkelikoon pienentyessä ja tiheyden kasvaessa. Pyöreät partikkelit retentioituvat levymäisiä heikommin. /13/18/36/
 4. Retentioainesysteemin rakenne. Nykyaikaiset retentioainesysteemit ovat usean eri komponentin yhdistelmiä. Eri koneille ei voida antaa mitään nyrkkisääntöä minkälainen systeemi tai mitkä annostelupaikat ja millaiset aineet toimivat missäkin parhaiten. Laboratoriotestien ja koeajojen avulla etsitään paras mahdollinen järjestelmä kustannukset huomioiden. /11/18/
 5. Retentioaineen ominaisuudet. Retentioaineen ominaisuudet, kuten ketjunpituus, tyyppi ja varaus vaikuttavat retentioon. /10/18/30/
 6. Koneen nopeuden kasvun myötä myös retentio laskee, koska muodostuvaan rainaan kohdistuvat paineiskut ja turbulenssi voimistuvat. /18/36/
 7. Neliöpainon nousun myötä muodostuva kuitumatto on paksumpi, jolloin mekaaninen retentio paranee. /36/
 8. Kemiallinen tila. Eri kemian tilaa kuvaavien tekijöiden vaikutus ja muutokset näkyvät myös retentiassa. Varaustilan ja zeta-potentiaalin avulla saadaan tietoa eri partikkeleiden repulsio- ja attraktiivoimista. pH vaikuttaa lähes kaikkien paperivalmistuskomponenttien varauksiin. Johtokyvyn kasvu eri suolojen ja monenarvoisten metalli-ionien konsentraation nousun myötä vaikutus näkyy myös retentiassa partikkeleiden kaksoiskerroksen painuessa kasaan. Metallionit voivat viedä myös kationisten polymeerien kiinnityspaikkoja ja vaikeuttaa retentioaineiden toimintaa. /10/11/18/30/36/
 9. Häiriöaineet ja päällystetty hylky. Anioniset häiriöaineet laskevat retentioita ja lisäävät retentioaineen kulutusta. Päällystetty hylky sisältää paljon

häiriöainesta, minkä seurauksena hylyn annostelun lisääminen johtaa usein retention laskuun. /13/36/

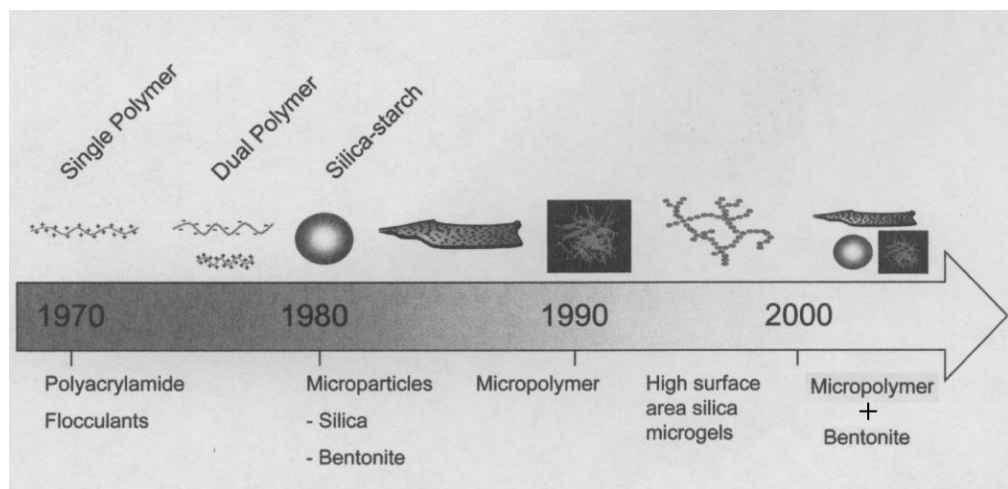
10. Prosessiin annosteltavat apukemikaalit. Retentioaineiden lisäksi prosessiin annosteltavat anioniset ja kationiset apukemikaalit voivat muuttaa prosessin varaustilaa ja retentiota. /11/18/36/

4. RETENTIOAINESYSTEEMIT

4.1 Retentioainesysteemien kehitys

Varhaisimmat retentioainesysteemit perustuivat yhden retentioaineen käyttöön. Aluna on vanhin ja kenties tunnetuin käytetty retentioaine. Alunaa seurasivat muut lyhytketjuiset korkean kationisuuden omaavat retentioaineet, sekä korkean moolimassan omaavat synteettiset lineaariset polymeerit. Polymeerien käyttö osoittautui tehokkaaksi keinoksi parantaa retentiota. Polymeerit ovat pienistä monomeereista koostuvia pitkiä molekyyliketjuja. /11/30/37/

Retentiosysteemien seuraava vaihe oli kahden polymeerin yhtäaikainen käyttö. Ns. dual-systeemeillä saavutettiin huomattavia etuja yhdenkomponentinsysteemeihin verrattuna. Dual-systeemejä seurasi mikropartikkelitekniikka, joka on vielä tänä päivänäkin käytössä yleisesti. Retentioainesysteemien kehitys on edelleen käynnissä ja retentioaineita ja retentioainesysteemejä kehitetään jatkuvasti. Nykyaikajan retentioainesysteemit ovat usein monesta eri komponentista koostuvia kokonaisuuksia. Retentioainesysteemit ovat aina konekohtaisia. Samaa paperia valmistavilla koneilla ei välttämättä toimi samat retentioainesysteemit. Toimivat retentioaineet haetaan laboratoriokokeiden ja koeajojen avulla. Kuvassa 9 on esitetty retentioainesysteemien kehitys ensimmäisistä retentioaineista aina tähän päivään asti. /2/30/37/38/39/



Kuva 9. Retentioainesysteemien kehitys /37/

4.2 Polyelektrolyytit

Yksikomponenttisysteemit koostuvat yhdestä retentioainekomponentista. Käytettävä komponentti on joko lyhytketjuinen tai pitkäketjuinen polymeeri. Kationista lyhytketjuista polymeeriä käytettäessä saavutetaan hyvä hieno- ja täyteraineretentio, sekä tiiviit flokit. Flokit ovat kuitenkin hyvin herkkiä hydrodynaamisille leikkausvoimille. Leikkausvoimien vaikutuksesta flokit hajoavat, jolloin retentio heikkenee merkittävästi. /11/27/30/37/

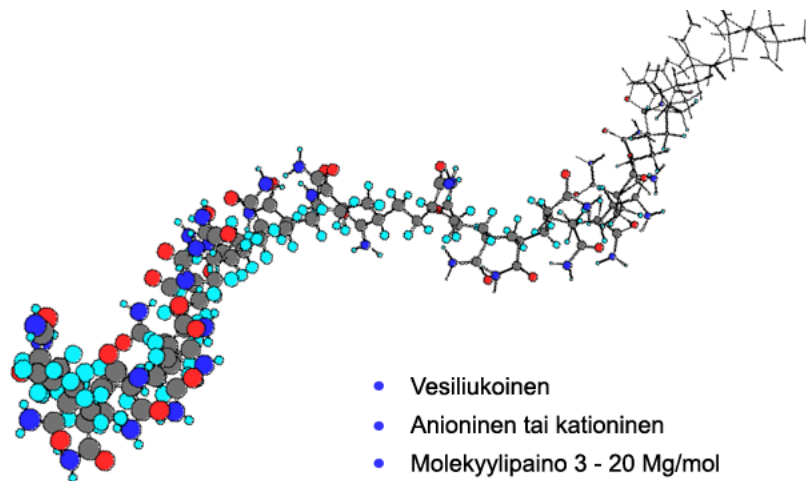
Pitkäketjuisia polymeerejä käytettäessä saavutetaan hyvä retentio ja leikkausvoimia kestävä flokit. Muodostuneet flokit ovat kuitenkin suuria ja löyhiä, joista seuraa huono formaatio ja vedenpoisto. Yksikomponenttisysteemejä ei enää juurikaan ole käytössä. Seuraavassa on esitetty eri yksikomponenttisysteemeissä käytettyjä retentioaineita, jotka ovat osana myös eri monikomponenttisysteemeissä. /2/11/37/

Synteettinen *pitkäketjuinen polyakryyliamidi (PAM)* on paperiteollisuuden yleisimmin käytetty retentioaine, joka polymeroituu voimakkaasti antaen korkeita molykyyliainoja. Funktionaalinen ryhmä antaa polyelektrolyyttille varauksen ja vaikuttaa sen adsorptio-ominaisuuksiin. Funktionaalinen ryhmä voi olla kationinen, anioninen tai non-ioninen. Kationiset PAM:it (CPAM) ovat akryyliamidien ja yleensä kvaternäärisen ammoniumryhmän sisältävän monomeerin kopolymeerejä, jotka sisältävät kationista monomeeria 1,5 - 10 %. /11/13/30/

Anioniset PAM:it (APAM) sisältävät tavallisesti Na-akrylaattia n. 5 – 20 p%. Dual-systeemeihin käytettävä anioninen PAM voi sisältää jopa 50 p% Na-akrylaattia, joka tarkoittaa anionisuutena noin 0,5 – 2 mekv/g. Non-ionisia PAM:ia ei juurikaan käytetä retentioaineina eikä APAM:a käytetä yksistään, koska niiden kiinnittyminen anioniseen kuituainekseen on heikko. /13/18/30/

APAM:t omaavat saman nettovarauksen kuin kuitu- ja täyteaines. APAM retentioteho perustuu sen silloittamien partikkeleiden paikallisiin positiivisiin kohtiin, jotka ovat peräsin lyhytketjuisten kationisten retentioaineiden käytöstä, eri täyteaineiden amfoteerisesta luonteesta tai moniarvoisten ionien muodostamista satunnaisista varautuneista pisteistä. /27/

Polyakryyliamideille tärkeitä ominaisuuksia ovat varaustiheys ja moolimassa. Moolimassa tarkoittaa käytännössä polymeerin ketjunpituutta. Moolimassan kasvaessa kasvaa myös polymeerin ulottuvuus ja samalla retentioteho paranee. Silloitusmekanismilla toimivien CPAM:ien ketjunpituuden pitää olla vähintään kahden silloitettavan partikkelin kaksoiskerrostun mittainen. Varaustiheydellä on vaikutusta polymeerin ja silloitettavien partikkelin vuorovaikutukseen. Mikäli varaustiheys on liian alhainen, ei polymeeri adsorboitu kunnolla silloitettavaan partikkeliin, jolloin retentoitumista ei tapahdu. Vastaavasti liian suuren varaustiheyden omaava polymeeri adsorboituu liian voimakkaasti partikkelin pintaan, jolloin varsinaista silloittumista eri partikkeleiden välillä ei tapahdu. Kuvassa 10 on esitetty kationisen polymeerin rakenne ja kuvassa 11 varaustiheyden merkitys. /10/11/27/30/



Kuva 10. Polyakryyliamidin rakenne /13/

Neimon /18/ mukaan liian tehokkaat ja suuren moolimassan omaavat polymeerit voivat aiheuttaa makroflokkautumista, joka on haitallista formaation kannalta. Käytettävä polymeeri tulisi valita niin, että leikkausvoimat olisivat riittäviä rikkoa makroflokkeja.



Kuva 11. Varaustiheyden vaikutus partikkeleiden ja kationisen polymeerin vuorovaikutuksiin /11/

Kationisen massatärkkelyksen käyttö määrässä päässä ei perustu pelkkään retenti-
on parantamiseen. Tärkeämpi käyttötarkoitus on paperin kuivaluuden lisäämi-
nen ja hydrofobiliimojen suojakolloidina toimiminen. Tärkkelys täyttää kuitujen
pinnassa olevia karheita kohtia, jolloin uusien vetysidosten syntyminen mahdollis-
tuu. Toinen esitetty mekanismi on tärkkelyksen kasvattama sidospinta-ala, joka
mahdollistuu tärkkelyksen aiheuttaman flokkauksen seurauksena. Esimerkiksi
täyteainepartikkeleiden flokkautuessa kuitu-kuitusidoksia häiritsevien partikkelien
lukumäärä vähenee sulpussa. /2/6/11/13/22/

Massatärkkelys lisää selvästi z-suuntaista lujuutta. Vetolujuuteen massatärkkelys
vaikuttaa vähemmän ja repäisyjujuuteen vaikutus voi olla negatiivinen, joka joh-
tuu paperin kovuuden ja tiiveyden kasvusta. Märkälujuus kasvaa hieman sidoksi-
en lisääntyessä jo massassa ja määrässä rainassa. /11/

Kationista massatärkkelystä valmistetaan kiinnittämällä osaan tärkkelysketjun
glukoosiryhmistä sivuketju, joka sisältää kationisen ryhmän. Kationinen ryhmä
on yleensä kvarternäärinen ammoniumryhmä. Tärkkelyksen kationisuutta voidaan
säätää valmistus reaktiossa. Glukoosiryhmien osuus (substituutioaste), johon ka-
tioninen ryhmä liittyy, vaihtelee alueella 0,5 – 9 %. Alle 2,5 % substituutioasteen
omaavilla kationisilla tärkkelyksillä ei ole juurikaan vaikutusta retentioon. Ka-
tionisen tärkkelyksen tehokkuuden kannalta polyelektrolyytti olisi syytä räätälöidä
kationisten ja anionisten varausten suhteen oikeanlaiseksi. Annostelukohdalla on
myös tärkeä merkitys kationisen tärkkelyksen vaikutuksen suhteen. Annostelu
sakeaan massaan lisää kuivaluutta, kun taas lyhyeen kiertoan annostelu vaikut-
taa enemmän retentioon. /2/18/30/40/

Kationisen tärkkelyksen yliannostelua tulee välttää. Massan ominaisuuksista riippuen maksimi annosmäärä kationiselle tärkkelykselle on 5 - 14 kg/t. /55/ Mikäli kuitujen ja muiden kolloidisten partikkeleiden negatiivinen varaus ei ole riittävä tai partikkeleiden pinnan adsorptiokapasiteetti ylittyy, ei kationinen tärkkelys retentoidu. Tästä seuraa kationisen tärkkelyksen rikastumista kiertoveteen, limoitumista, vaahtoamista, COD:n ja BOD:n kasvua, retention ja vedenpoiston heikentymistä. Pahimmillaan yliannostelu saattaa muuttaa prosessin varaustilan kationiseksi. Prosessin varaustilan lasku ja anionisen häiriöaineen lisääntyminen lisäävät kationisen massatärkkelyksen kulutusta. /11/41/

Modgin, *et al.* /42/ tutkivat PCC aggregaattien muodostumista käytettäessä eri kationisuusasteen omaavia perunatärkkelyksiä. Anionista häiriöainesta sisältävässä prosessivedessä alhaisen kationisuusasteen omaava massatärkkelys ei muodostanut lainkaan aggregaatteja. Massatärkkelyksen teho meni pelkästään anionisen häiriöaineen neutralisoimiseen. Korkeamman kationisuusasteen perunatärkkelys reagoi hieman PCC:n kanssa. Samassa tutkimuksessa käytetty tapiokatärkkelys ei reagoanut anionisen häiriöaineen kanssa ollenkaan, vaan muodosti PCC:n kanssa aggregaatteja.

Retentioaineina käytettävistä alumiiniyhdisteistä tunnetaan yleisesti alunan lisäksi **polyalumiinikloridi (PAC)**. Polyalumiinikloridia käytetään neutraalisysteemeissä päällystetyn hylyn fiksatiivina. Toisin kuin aluna, PAC omaa korkean kationisuuden laajalla pH-alueella ja lisäksi sen hajoaminen on hidasta. Suurin haitta PAC:in käytöstä aiheutuu lisääntyneestä korroosiosta. /11/18/

Modgin, *et al.* /42/ tutkimuksessa tuli ilmi, että PAC:n vaikutus PCC:n kanssa on riippuvainen käytetystä vedestä. Puhtaassa ionisoidussa vedessä PAC muodosti aggregaatteja PCC:n kanssa. Vastaavasti anionista häiriöainesta sisältävässä prosessivedessä PAC neutralisoi pelkästään anionista häiriöainesta, eikä muodostanut PCC:n kanssa aggregaatteja.

4.3 Dual-systeemit

Polymeeriset dual-systeemit koostuvat ensimmäisenä annosteltavasta lyhytketjuisesta kationisesta koagulantista ja toisena komponenttina lisättävästä silloittavasta polymeeristä (taulukko 3). Silloittavana polymeerinä käytetään joko APAM:a tai

CPAM:a ja tyypillisiä koagulantteja ovat vahvasti kationiset PEI, Poly-DADMAC, PAC ja polyamiini. Käytettäessä APAM:a ensimmäisenä annosteltava koagulantti muodostaa partikkeleiden pinnoille kationisia kohtia, joihin anioninen polymeeri kiinnittyy ja silloittaa partikkelit. Vastaavasti CPAM:a käytettäessä koagulantti toimii mosaiikinmuodostusmenetelmällä luoden tiiviitä flokkeja, jotka polymeeri lopuksi silloittaa. Koagulantti neutraloi myös anionista häiriöainesta, jolloin CPAM:n toimintaedellytykset ja tehokkuus paranee. /2/6/10/11/13/27/

Ionisen dual-systeemin avulla voidaan saavuttaa hyvä retentio ja vedenpoisto. Ongelmaksi saattaa muodostua voimakkaasta flokinmuodostuksesta johtuva heikkenevä formaatio. Formaation parantamiseksi on polymeerin ketjunpituus ja varausiheys optimoitava mahdollisimman tarkasti. Dual-systeemin käyttöönotossa joudutaan optimoimaan monia eri tekijöitä, kuten komponenttien kationisuudet ja anionisuudet, annostelupaikat, komponenttien suhteet sekä määrät. /11/13/18/27/

Taulukko 3. Polymeeriset dual-systeemit /11/

Aluna + APAM	Aluna + CPAM
Kationinen tärkkelys + APAM	Kationinen tärkkelys + CPAM
PAC + APAM	PAC + CPAM
Polyamiini + APAM	Polyamiini + CPAM
Poly-DADMAC + APAM	Poly-DADMAC + CPAM
PEI + APAM	PEI + CPAM

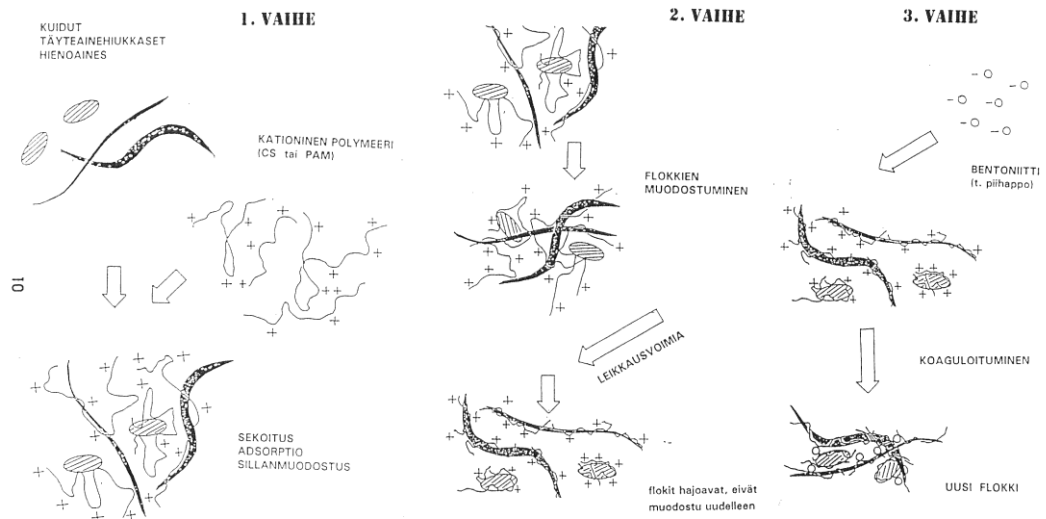
4.4 Mikropartikkelisysteemit

4.4.1 Toimintamekanismi

Ensimmäiset mikropartikkelisysteemit otettiin käyttöön 1980-luvun alussa. Ne perustuvat kationisen komponentin ja anionisen mikropartikkelin käyttöön. Muutama vuosi myöhemmin tuli markkinoille toinen mikropartikkelisysteemi, jossa komponentteina olivat kationinen polymeeri ja bentoniitti. Ensimmäisenä komponenttina lisättävä korkean moolimassan omaava kationinen komponentti aiheuttaa voimakasta flokkautumista. Kationisen komponentin annostelukohta valitaan niin, että muodostuneet flokit hajoavat ennen mikropartikkelin lisäämistä. Flokkeja rik-

kovia leikkausvoimakenttiä lyhyessä kierrossa muodostuu pääasiassa pumpuissa, sihdeissä ja pyörrepuhdistimissa. /27/43/44/

Annostelukohdan lisäksi polymeerin kationisuus ja ketjunpituus ovat tärkeitä tekijöitä optimaalisen flokkikoon kannalta. Flokkien hajoamisen myötä kationinen polymeeri adsorboituu partikkeleiden pintaan muodostaen mikroflokkeja. Konformaation muutoksen seurauksena partikkeleiden pinnalle muodostuu positiivisia kohtia, joihin anioninen mikropartikkeli voi kiinnittyä ja silloittaa mikroflokkeja (kuva 12). Ero tavanomaiseen dual-systeemiin on siinä, että mikropartikkeli on pieni ja jäykkä hiukkanen. Polymeerin muodostama silta on vastaavasti taipuisa ja pidempi. /18/27/45/



Kuva 12. Mikropartikkelitekniikan toimintamekanismi /18/

Mikropartikkelisysteemin muodostamat flokit ovat pienempiä perinteisiin retentioaineisiin ja aineyhdistelmiin verrattuna. Retentiovaikutus tehostuu hyvän uudelleenflokkauksyvyn ansiosta, jossa flokkautumista tapahtuu vielä arkinmuodostuksen jälkeenkin mikroskaalassa. Uudelleen flokkautuminen johtuu mikropartikkelista, joka ei voi katketa kuten silloittava polymeeri. Se voi irrota voimakkaiden leikkausvoimien seurauksena hetkellisesti, mutta adsorboituu uudelleen turbulenssin pienentyessä. Mikroskaalassa tapahtuvasta uudelleen flokkautumisesta seuraa huokoinen raina, jolloin vedenpoisto paranee ja kuivatusenergiaa kuluu vähemmän. Uudelleen flokkautumisen jälkeen muodostuvat flokit ovat pieniä ja tiiviitä. /11/13/18/27/43/45/

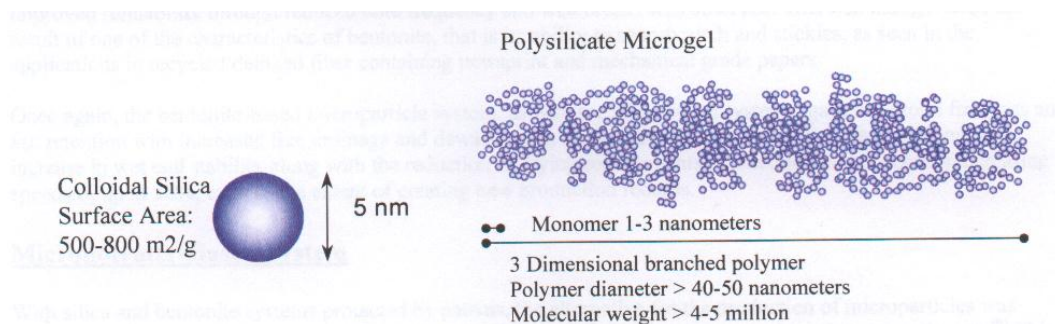
Neimon /18/ mukaan mikropartikkelitekniikan toimivuuden kannalta olennaista on kationisen polymeerin oikeanlainen adsorboituminen, muodostuneiden flokkien perusteellinen hajoaminen ja bentoniitin riittävä määrä.

4.4.2 Silikasysteemi

1980-luvun alussa ensimmäisissä mikropartikkelijärjestelmissä käytettiin kationista tärkkelystä ja kolloidista silikaa. Menetelmän toimintaperiaate perustuu kationisen tärkkelyksen silloittamien hieno- ja täyteainepartikkeleiden varausten neutraalittamiseen, jonka seurauksena repulsiivoimat partikkeleiden välillä vähenevät. Silikan lisäys rikkoo flokkeja pienemmiksi muodostaen mikroflokkeja, jonka jälkeen mikroflokkit kiinnittyivät van der Waals voimilla kuituihin. Oikeanlainen varaustasapaino kationisen tärkkelyksen ja silikan välillä on tärkeää, jotta systeemin vaikutus vedenpoistoon, retentioon ja formaatioon olisi optimaalinen. Paras vaste saadaan, kun silikan anioninen varaus on lähes yhtä suuri kuin kationinen varaus massatärkkelyksellä. /2/38/44/

Kationisen tärkkelyksen ja kolloidisen silikan avulla saavutetaan korkea kokonais- ja täyteaineretentio ja merkittävästi parempi vedenpoisto verrattuna dual- ja yksikomponenttijärjestelmiin, jonka seurauksena koneiden nopeuden nosto oli aikanaan mahdollista. Massatärkkelyksen käyttö ensimmäisenä komponenttina parantaa paperin lujuuksia ja mahdollistaa korkeamman täyteainepitoisuuden käytön lujuuksien heikentymättä. Lisäksi massatärkkelyksen ja silikan yhteisvaikutuksesta muodostuu avoin verkosto ja pienet flokit. Avoimen rakenteen ansiosta raihan vedenpoisto paranee ja pienet flokit mahdollistavat hyvän formaation. /11/38/

Silikapartikkelit ovat pallonmuotoisia (halkaisija 5 nm), voimakkaasti anionisia ja ominaispinta-alaltaan noin 500 - 800 m²/g. Viimeisimpiä silikapartikkeleiden kehitysmuotoja ovat polysilikaattimikrogeelit. Ne muodostuvat yhtenäiseksi ketjuksi liittyneistä, normaaleja silikapartikkeleita pienemmistä (1 nm), geelimäisistä verkostorakenteista. Polysilikaattimikrogeelit omaavat suuremman (1200 - 1400 g/m²) ominaispinta-alan, mikä tehostaa niiden toimivuutta verrattuna yksittäisiin silikapartikkeihin. Käytännössä tehokkuus tarkoittaa pienempiä annostelumääriä saman vasteen saavuttamiseksi. Kuvassa 13 on esitetty kolloidisen silikan ja polysilikaattimikrogeelin rakenne. /2/38/

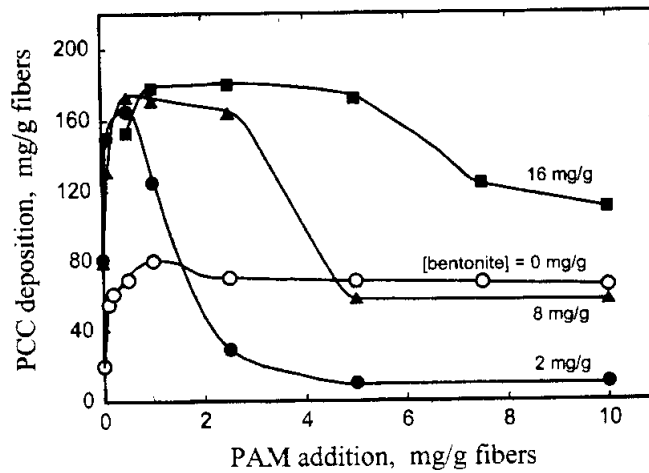


Kuva 13. Silika- ja polysilikaattimikrogeeli /38/

4.4.3 Bentoniittisysteemi

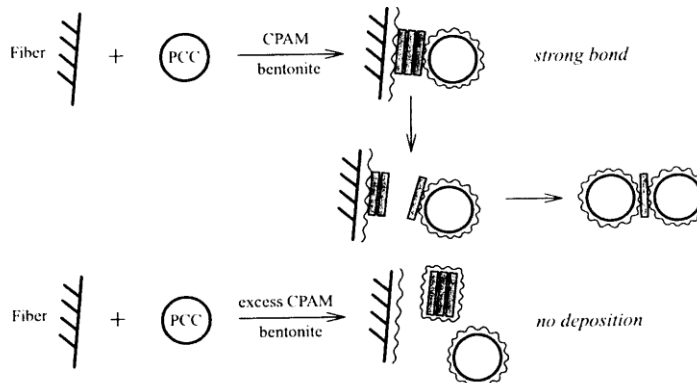
Bentoniittisysteemiä käytettäessä tyypillinen retention säätö tehdään kationisella polymeerillä, bentoniittiannoksen ollessa vakio. Bentoniitti on kerrostunut savi-materiaali, joka turpoaa voimakkaasti veden vaikutuksesta. Bentoniitti (montmorilloniitti) omaakin vedessä suuren ominaispinta-alan (jopa 800 m²/g) ja korkean pintavarauksen. Suuresta ominaispinta-alasta johtuen bentoniitti adsorboi erilaisia anionisia ja non-ionisia häiriöaineita, joka näkyy COD:n ja TOC:n laskuna. /13/30/38/

Alinec *et al.* /45/ tutkivat laboratoriossa bentoniittipohjaisen mikropartikkelisysteemin retentiovaikutusta PCC:hen. Tuloksista kävi ilmi, että kationisen polymeerin ja bentoniitin optimaalisilla annoksilla oli suuri merkitys PCC:n kiinnittymiseen kuituihin. Kuvassa 14 nähdään CPAM:in annoksen noston vaikutus PCC:n kiinnittymiseen kuituihin eri bentoniitti annoksilla. PCC:n annos oli vakioitu 200 mg/g kuituja. Kuvasta nähdään kuinka bentoniitin annoksen ollessa 8 mg/g kuituja ja polymeerin annoksen noustessa yli 2,5 mg/g kuituja, laskee PCC:n kiinnittymisen kuituihin kolmasosaan alkuperäisestä. Bentoniitin annosta lisättäessä PCC:n kiinnittymisen kuituihin ei lisääntynyt, mutta CPAM annoksen nostamisen negatiivinen vaikutus ei näy yhtä radikaalisti. Tutkimuksessa on syytä huomioida huomattavan erilaiset olosuhteet verrattuna paperikoneympäristöön.



Kuva 14. CPAM annoksen vaikutus PCC:n kiinnittymiseen kuituihin eri bentoniitti annoksilla /45/

CPAM:ia yliannostelu johti polymeerin adsorboitumiseen myös bentoniittiin, jolloin bentoniitti menetti sillanmuodostuskykynsä. Kuvassa 15 on esitetty pelkistetysti optimaalisen annoksen ja CPAM:in yliannostelun vaikutukset bentoniittipohjaiseen retentioainesysteemiin. Yliannosteltaessa CPAM:ia kaikista komponenteista tulee kationisia, jolloin PCC ei kiinnity kuituihin. /45/



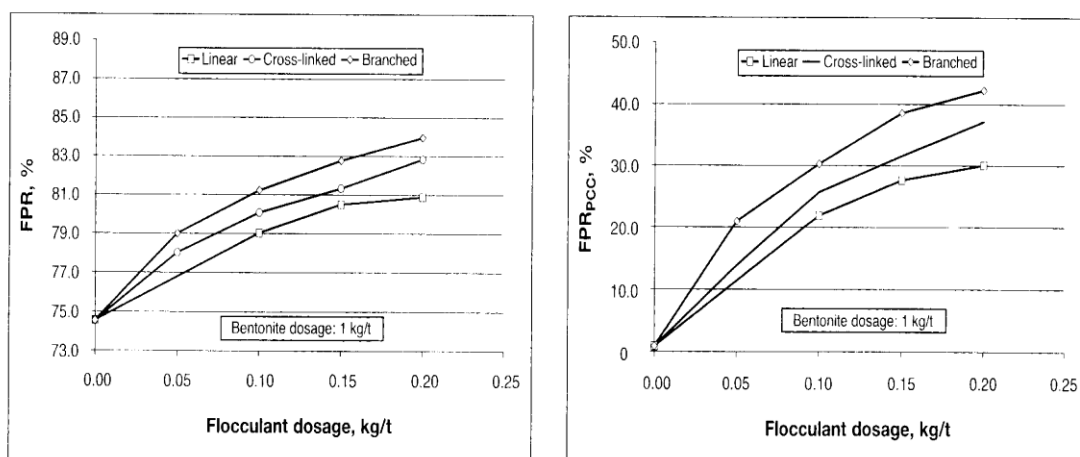
Kuva 15. kationisen polymeerin yliannostelun vaikutus mikropartikkelijärjestelmään /45/

4.4.4 Mikropartikkelisysteemin kehitys

Eräällä itävaltalaisella paperikoneella ongelmaksi muodostuivat varaustila vaihtelut päällystetystä hylystä. Kationisen polymeerin annosta jouduttiin nostamaan niin paljon, että vedenpoisto ja paperin laatu heikkenivät. Koneella otettiin käyt-

töön koagulantti, jolla säädettiin hyllyn varaustilaa. Mikropartikkelisysteemejä voidaan kehittää lisäämällä lyhyempi ketjuista kationista retentioainetta ennen varsinaista polymeeriä. Kationisen koagulantin käyttöönoton jälkeen paperissa tapahtuneet vaihtelut vähenivät ja kationisen polymeerin kulutus laski. Kyseistä systeemiä voidaan kutsua kolmikomponenttisysteemiksi. /35/

Brouillette *et al.* /31/ vertasivat kahta uutta rakennepolymeeriä perinteiseen lineaariseen kationiseen polymeeriin. Haaroittunutta ja verkottunutta polymeeriä verrattiin perinteiseen lineaariseen deionisoidussa vedessä bentoniitin kanssa. Tuloksista kävi ilmi, että haaroittuneella CPAM:lla saavutettiin korkein kokonais- ja täyteaineretentio (kuva 16) Tyypillisesti käytössä olevalla lineaarisilla polymeereillä retentiovaste oli alhaisin. /31/



Kuva 16. Erilaisen rakenteen omaavien kationisten polymeerien vaikutus kokonais- ja täyteaineretentioon mikropartikkelisysteemeissä. /31/

Mikropartikkelisysteemit perustuvat pääasiassa anionisen mikropartikkelin käyttöön. Mirza, *et al.* /43/ mukaan kationisen mikropartikkelin käyttöön perustuva systeemi on erityisen toimiva korkean anionisuuden omaavissa prosesseissa.

Mikropartikkelitekniikkaa on kehitetty korvaamalla mikropartikkelit pienemmillä nanopartikkeleilla. Carrin ja Tokarzin /44/ mukaan silikananopartikkeleilla muodostuvat pienemmät ja tiiviimmät flokit, jotka kestävät paremmin leikkausvoimia. Nanopartikkelilla saavutettava parempi hieno- ja täyteaineretentio on seurausta nanosilloittumisen ja varausten neutraloinnin yhteisvaikutuksesta. Uudelleen flokkautuminen leikkausvoimien jälkeen on myös mikropartikkeleita voimak-

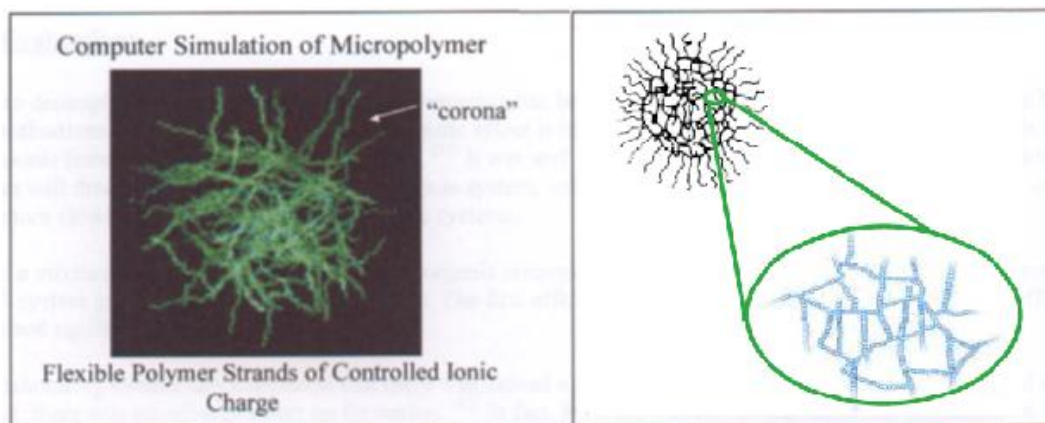
kaampaa. Paperikoneella (kationinen tärkkelys + CPAM) kationisen polymeerin korvaaminen silikananopartikkelilla laski tuoretäyteaineen virtausta 30 %. Toisella koneella bentoniitin korvaaminen silikananopartikkelilla näkyi liuenneen tärkkelyksen määrän laskuna lyhyessä kierrossa lähes puolella samalla retentiotasolla./44/

Mikropartikkelijärjestelmää on modifioitu myös käänteisellä annostelujärjestyksellä, jossa bentoniitti lisätään ensimmäisenä komponenttina. Lindeman /46/ testasi käänteistä annostelujärjestystä DI-työssään päällystävällä hienopaperikoneella. Kokeilu ei tuottanut toivottua tulosta. Retentio parani hieman, mutta formaatio vastaavasti romahti. CPAM:n muodostamat flokit eivät ehtineet hajota ennen perälaatikkoa.

4.5 Mikropolymeerisysteemit

Mikropolymeerisysteemin rakenne on periaatteessa samanlainen kuin silika- ja bentoniittipohjaisella mikropartikkelijärjestelmällä. Ensimmäisenä annosteltavan kationisen komponentin jälkeen lisätään anioninen mikropolymeeri. Toisin kuin bentoniittia käytettäessä, voi kationinen komponentti olla myös jokin muu kuin CPAM. Mikropolymeerijärjestelmässä kationisena komponenttina voidaan käyttää alunaa, PAC:a tai massatärkkelystä. Mikropolymeerisysteemillä saavutettavia etuja ovat korkea kokonais- ja täyteaineretentio, mutta ongelmana on mikropartikkelisysteemejä heikompi vedenpoisto. /37/38/

Mikropolymeeriä kehitettäessä on pyritty yhdistämään sekä epäorgaanisten mikropartikkeleiden että kationisten polymeerien tärkeimmät ominaisuudet. Tavoitteena oli saada yhdistettyä mikropartikkeleiden ioni-pinta ja kolmiulotteinen hallittu rakenne sekä polymeerien joustavat polymeeriketjut että hallittu pintavara. Kolmiulotteinen mikropolymeeri muodostuu anionisesta mikroverkostosta ja sen partikkelikoko on kuivana noin 50 - 80 nm ja emulsiossa 130 nm. Rakenteen on todettu suosivan täyteaineen retentoitumista. Kuvassa 17 on esitetty tietokone simulaatio ja kuva mikropolymeerin rakenteesta. /2/38/47/



Kuva 17. Mikropolymeerin rakenne/38/47/

Honig *et al.* /48/ vertasivat mikropartikkeli- ja mikropolymeerisysteemien eroja korkean täyteainepitoisuuden papereissa. Vertailu suoritettiin pilot-koneella 28 – 40 % täyteainepitoisuudessa. Mikropolymeerin ja mikropartikkelin kanssa käytettiin sekä APAM:a että CPAM:a. Mikropolymeeriä annosteltiin 0,6-1,2 kg/t ja bentoniittia 4-7 kg/t. Mikropolymeerisysteemin avulla saavutettiin erinomainen retentio ja vedenpoisto koko täyteainealueella. Mikropolymeeriä tarvitsi lisätä vain pieniä määriä täyteainepitoisuutta nostettaessa ja maksimi (40 %) täyteainepitoisuus saavutettiin helposti. Mikropartikkelisysteemillä saavutettiin hyvä retentio, mutta PCC:tä jouduttiin lisäämään huomattavasti enemmän kuin mikropolymeerisysteemissä. Lisäksi täyteainepitoisuuden noustessa yli 30 %:n, retentio laski huomattavasti. Mikropolymeerisysteemissä ei retention laskua tapahtunut, vaikka täyteainepitoisuus nostettiin aina 40 %:iin. Paperin ominaisuuksiin, kuten formaatioon, vaaleuteen tai opasiteettiin, ei retentioainesysteemien välillä ollut eroa.

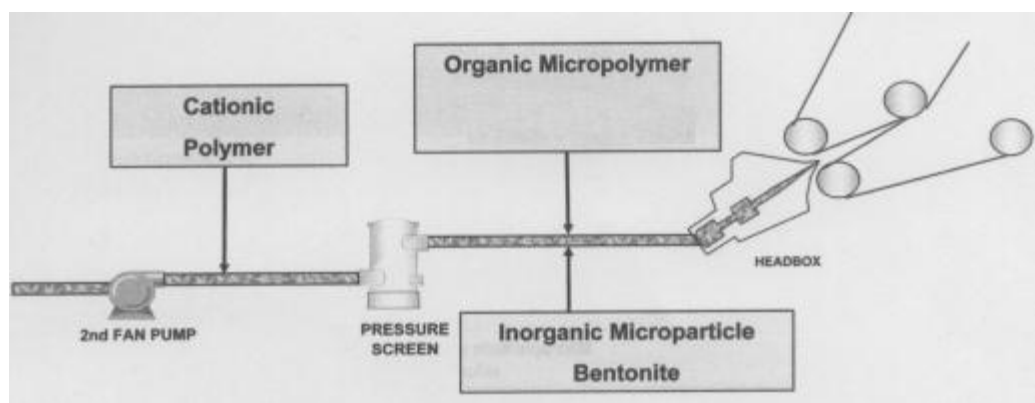
4.6 Mikropolymeeri- ja mikropartikkelisysteemien yhdistelmä

Mikropartikkeli- ja mikropolymeerisysteemien kehittämisen jälkeen paperinvalmistuksen olosuhteet ovat huomattavasti muuttuneet. Molemmat systeemit olivat toimivia tiettyyn pisteeseen asti. Paperikoneiden nopeuksien nousu, voimakkaampi turbulenssi ja suuremmat leikkausvoimat, vesikiertojen sulkeutuminen, häiriöaineksen lisääntyminen vesikiertoissa, neliömassojen lasku sekä täyteainepitoisuuksien nousu ovat tehneet molemmista systeemeistä vanhanaikaisia optimaalisen retention, vedenpoiston ja formaation kannalta. Erityisesti systeemien jälkeensä jääneisyys näkyy siinä, että halutun täyteaineretention saavuttamiseksi joudutaan

annostelemaan suuria määriä pitkäketjuisia retentioaineita, jolloin paperin formaatio ei saavuta laadulle asetettuja vaatimuksia eikä koneen ajettavuus pysy hyvänä vedenpoiston heiketessä. /37/38/43/

Kemikaalivalmistajat ovat pyrkineet etsimään ratkaisuja hyvän retention, vedenpoiston ja formaation saavuttamiseksi. Mikropartikkelipohjaisilla systeemeillä saavutetaan hyvä vedenpoisto, mutta heikompi retentio. Vastaavasti mikropolymerisysteemien etuna on korkea retentio, erityisesti täyteaineeseen, mutta rajoittunut vedenpoisto. Mikropartikkelin ja mikropolymerin yhdistämisellä yhteiseksi retentioainesysteemiksi on saatu molempien aineiden optimaaliset ominaisuudet hyödynnettyä. /2/37/38/

Mikropartikkeli- ja mikropolymerisysteemin yhdistelmä koostuu kationisesta polymeeristä, joka annostellaan yleensä ennen konesihtiä. Orgaaninen mikropolymeri ja mikropartikkeli annostellaan konesihdin jälkeen, joko samaan tai eri kohtaan. Eri kohtaan annosteltaessa on saavutettu parhaat tulokset, mutta ensimmäiseksi annosteltavan aineen valinnassa on ollut konekohtaisia eroja. Joissakin sovelluksissa mikropolymeri tai mikropartikkeli on jopa annosteltu ennen konesihtiä. Erityisesti systeemin käyttöönotto on parantunut tuhkaretentiota ja mahdollistanut kationisen polymeerin annoksen laskun. Kuvassa 18 on esitetty mikropartikkelin ja mikropolymerin yhteiskäyttöön perustuva systeemi. /37/

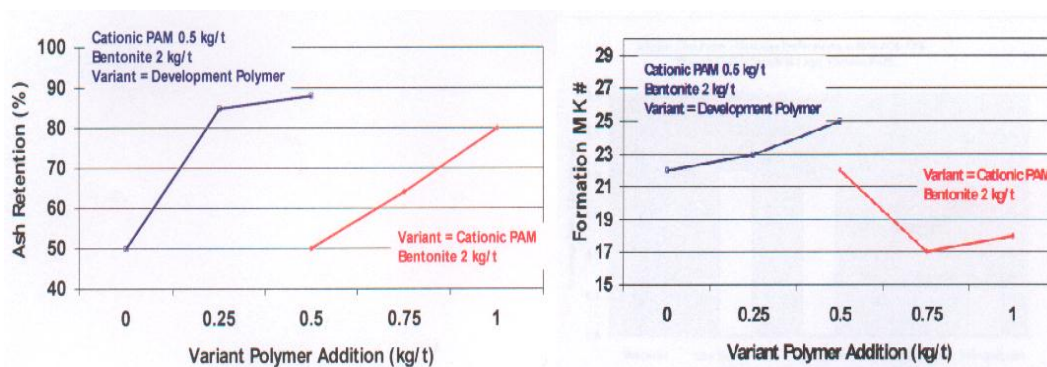


Kuva 18. Mikropolymerin ja mikropartikkelin yhteiskäyttöön perustuva retentiojärjestelmä /37/

Mikropolymeeri- mikropartikkelisysteemi yhdistelmällä saavutettuja etuja:

- parempi formaatio, ajettavuus ja paperin laatu
- lisännyt muiden lisäaineiden tehoa ja mahdollistanut annosten laskemisen
- parempi tuhkaretentio ja puhtaampi viiravesi
- vähentänyt saostumien muodostumista
- stabiilimpi vedenpoisto ja parempi kosteusprofiili
- paperikoneiden tuotanto kasvanut. /37/

Mikropolymeeri- ja mikropartikkelisysteemi yhdistelmän laboratoriotesteissä tuli selkeästi ilmi nopea ja tehokas vaste täyteaineretentioon. Kuvasta 19 nähdään laboratoriotestien tulokset, joissa vertailukohtana on käytetty normaalia bentoniittipohjaista mikropartikkelisysteemiä. Kuvasta nähdään kuinka mikropolymeerin annoslisäyksellä saavutetaan jo suhteellisen alhaisella annoksella (250 g/t) korkeampi täyteaineretentio kuin kationisen polymeerin 1 kg/t annoksella. Mikropolymeerin teho hieman vähenee yli 250 g/t annoksilla. Formaatioon mikropolymeerin annoksen nosto vaikuttaa positiivisesti. Vastaavasti bentoniittipohjaisessa mikropartikkelisysteemissä kationisen polymeerin käyttö heikentää formaatiota. Silika-pohjaisella mikropartikkelisysteemillä tulokset olivat vastaavanlaiset. /38/

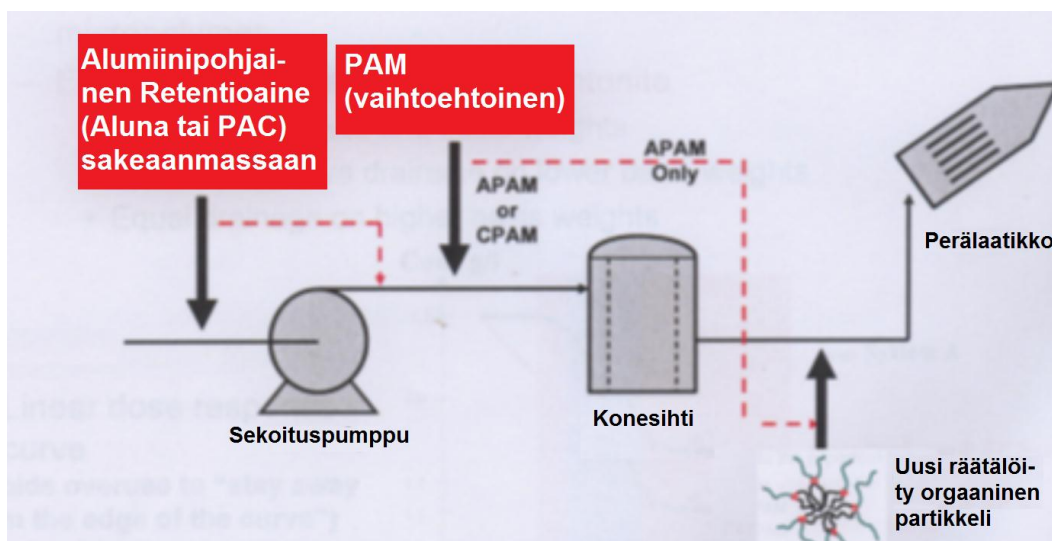


Kuva 19. Mikropolymeeri/mikropartikkelisysteemin vaikutus tuhkaretentioon ja formaatioon tyypilliseen mikropartikkelijärjestelmään verrattuna /38/

Mikropolymeerin ja mikropartikkelin oletetaan reagoivan synergiassa hienoai-
neen, täyteaineen ja kolloidisen aineen kanssa, mutta varsinaista kuitujen flokka-

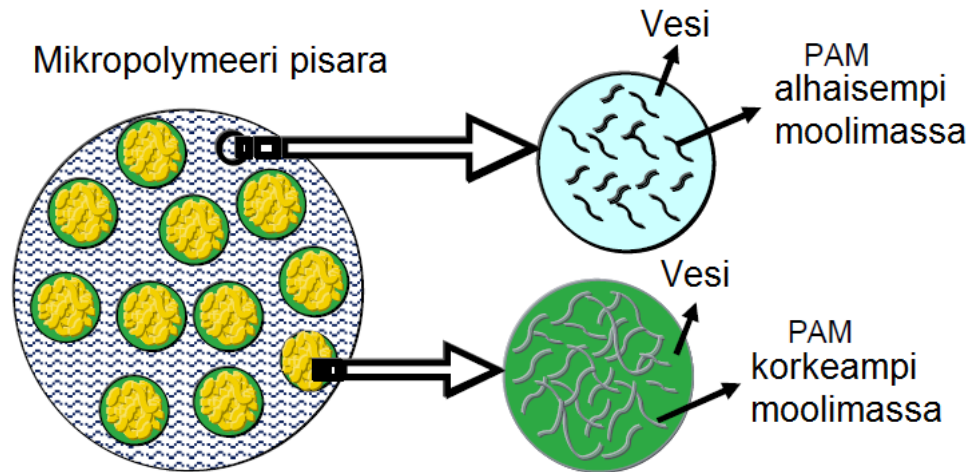
usta ei tapahdu. Eräällä Pohjois-Amerikkalaisella hienopaperikoneella oli käytössä CPAM:n ja mikropolymeerin käyttöön perustuva retentioainesysteemi. Koneella oli alhainen täyteaineretentio, jonka nostaminen CPAM:in ja mikropolymeerin avulla heikensi selvästi formaatiota. Kolloidisen silikan liittäminen retentioainesysteemiin paransi täyteaineretenttiota 10 %-yksiköllä heikentämättä vedenpoistoa tai formaatiota. /38/

Erään kemikaalitoimittajan moderni retentioainesysteemi koostuu anionisesta, orgaanisesta ja kolmiulotteisesta partikkelista, jota käytetään yhdessä lyhytketjuisen kationisen retentioaineen ja kationisen tai anionisen PAM:in kanssa (kuva 20). Lyhytketjuinen retentioaine annostellaan systeemissä ensimmäisenä, APAM tai CPAM yleensä ennen konesihtiä ja räätälöity orgaaninen partikkeli viimeisenä konesihtin jälkeen. Freemannin /39/ mukaan uudella systeemillä saavutetaan mm. kustannusetuja ja parempi täyteaineretentio verrattuna perinteisiin mikropartikkeli- ja mikropolymeerijärjestelmiin. Konemittakaavassa systeemin hyöty tuli esille eräällä pohjoisamerikkalaisella hienopaperikoneella, jossa täyteainepitoisuudessa ei päästy tavoitteeseen (APAM + borosilikaattisysteemi). Viiraveden korkea täyteainepitoisuus muodostui ongelmaksi. Silikaatin korvaaminen em. polymeerillä mahdollisti täyteainepitoisuuden nostamisen tavoitteeseen ja alensi samalla PCC:n sekä muiden kemikaalien kulutusta. /39/



Kuva 20. Erään valmistajan moderni mikropolymeerisysteemi /49/

Erään valmistajan tuotteisiin kuuluu uuden sukupolven anionisen mikropolymerin lisäksi kationinen vaihtoehto (kuva 21). Kyseisten mikropolymerien valmistuksessa ei ole käytetty öljyä eikä helposti haihtuvia orgaanisia komponentteja (VOC) tai APE:a. Öljyttömät dispersiot osoittautuivat selvästi tehokkaammiksi verrattuna öljypohjaisiin mikropolymeriemulsioihin. /47/



Kuva 21. Kationisen mikropolymeritekniiikan periaate /47/

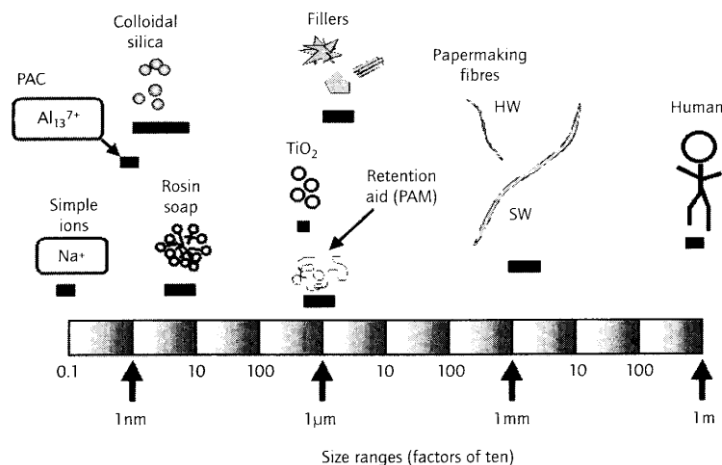
5. PÄÄLLYSTÄVÄN HIENOPAPERIKONEEN LIUENNUT JA KOLLOIDINEN (LK-) HÄIRIÖAINES

5.1 Paperinvalmistuksen kolloidit

Paperin valmistuksessa käytettävät raaka- ja lisäaineet sisältävät erilaisia häiriöaineita (LK-aines, DCS), jotka voivat vaikeuttaa prosessin hallintaa ja aiheuttaa paperikoneen ajettavuutta heikentäviä saostumia. Häiriöaineiden alkuperän, tyyppin ja kemiallisen luonteen tunnistaminen on tärkeässä roolissa häiriöaineiden hallinnan ja prosessiin pääsyn rajoittamiseksi. Käytössä on myös erilaisia kemikaaleja, joilla pyritään joko poistamaan häiriöainetta hallitusti prosessista tai ehkäisemään häiriöaineiden aiheuttamia haittoja. Häiriöaineiden hallitsematon lisääntyminen tai vääränlainen ja riittämätön hallinta johtaa usein saostumien muodostumiseen. /50/

5.1.1 Kolloidin ominaisuudet

Kolloidiset partikkelit ovat kuituihin verrattuna huomattavan pieniä, niiden partikkelidimensiot ovat 0,01-2 µm luokkaa (kuva 22). Kolloidiset partikkelit omaavat erittäin suuren ominaispinta-alan (10 – 200 m²/g), minkä vuoksi pintakemialla on suuri merkitys dispersiofaasin ominaisuuksiin. Koostumukseltaan kolloidisysteemi on pääasiassa kuituaineksesta peräisin olevaa hienoainesta sekä mineraalista alkuperää olevaa täyteainesta. Lisäksi prosessiin annosteltavista muista raaka- ja lisäaineista on peräisin huomattava määrä liuennutta ja kolloidista materiaalia. /10/11/13/



Kuva 22. Massasulpuissa esiintyvien komponenttien kokojakauma /51/

Märkäosan kolloidisysteemi voidaan jakaa kahteen eri osaan: lyofobiseen ja lyofiiliseen. Lyofobinen kolloidisysteemi on hallitseva systeemi märämpään kemian kannalta ja se koostuu mm. veteen liukenemattomista dispergoituneista täyteaine- ja hienoainepartikkeleista. Lyofobiselle kolloidisysteemille on ominaista vähäiset attraktiivoimat liuottimen ja partikkeleiden välillä. Kolloidien hienojakoisuuden kasvu lisää dispersiofaasin ominaispinta-alaa ja samalla kasvattaa systeemin vapaa energiaa. Systeemin vapaa energia vastaavasti pienenee, kun partikkeleiden väliset repulsiivoimat kumoutuvat ja partikkelit agglomeroituvat. Tällaisia kolloideja kutsutaan termodynaamisesti epästabiileiksi. /10/11/28/

Lyofiiliset kolloidit ovat todellisia liuoksia, jotka sisältävät useita molekyyliä tai pienempien molekyylien muodostamia kolloidisia aggregaatteja. Tällaiset termodynaamisesti stabiilit kolloidit sekoittuvat spontaanisti dispersioväliaineeseen. Märämpäässä lyofiilisiä kolloideja ovat esim. veteen liennut tärkkelys, hienoaines ja polymeerit. /10/11/28/

Kolloidisysteemin hajoaminen voi tapahtua joko kahden eri partikkelin agglomeroituessa tai sulautuessa yhdeksi suuremmaksi partikkeliksi. Yhteensulautumisen seurauksena partikkeleiden ominaispinta-ala pienenee, kun taas agglomeroituneet partikkelit pysyvät erillisinä partikkeleina. Paperinvalmistuksen prosessin hallinnassa kolloidisysteemin stabiilius ja hajoaminen ovat erittäin merkittävässä roolissa. Kolloidisysteemin hajoaminen on tarkoituksenmukaista esim. eri komponenttien retentioitumisessa, jonka seurauksena eri komponentit saadaan kiinnitettyä paperirainaan ja luodaan edellytykset toimivalle prosessille. Vastaavasti kolloidisysteemin hajoaminen väärässä tilanteessa voi aiheuttaa erilaisia ongelmia. Tällaisia tilanteita voi syntyä esim. erilaisten saostumien muodostuessa eri puolella prosessia. /11/13/18/

5.1.2 Paperinvalmistuksen LK-aineiden lähteet

Paperikoneen kiertovesijärjestelmän häiriöaineet ovat pääasiassa liuenneita ja kolloidisia aineita (Taulukko 4). /18/

Taulukko 4. Sulpussa esiintyvät liuenneet ja kolloidiset aineet /10/

Tyyppi	Kemiallinen koostumus	Alkuperä
Liuenneet pinta-aktiiviset aineet	Rasvahapot, rasvahapposuolat Hartsihapot ja niiden suolat Ei-ioniset pinta-aktiiviset aineet Alkyylisulfaattit, sulfonaatit, rasva-amiinit	Kemiallinen ja mekaaninen massa Hartsiliimat, DIP, kemiallinen massa Dispergointiaineet päällystetystä hylystä, DIP Päällystetty hylky, vaahdonestoaineet
Liuenneet polymeerit	Hemiselluloosa, pektiinit Ligniinityypiset aineet CMC, PVOH Kationiset polymeerit, kationinen tärkkelys Polyeteenioksidi Silikaatit ("vesilasi")	Mekaaninen ja kemiallinen massa Mekaaninen massa Päällystetty hylky Retentioaineet, konehylky Retentioaineet Peroksidivalkaistu massa, DIP
Dispergoituneet partikkelit	Liukenemattomat rasvahapot, rasvahapposuolat, hartsihapot, neutraaliaineet Kaoliini, kalsiumkarbonaatti, talkki Lateksi (SB,PAA,PVAc) ja muut sideaineet Silikaattipartikkelit, bentoniitti Emulgoitu rasva Emulgoitu öljy "Hienoaines"	Pihka kemiallisesta ja mekaanisesta massassa, liima, DIP Täyteaineet, päällystetty hylky, DIP Päällystetty hylky, DIP Retentioaineet Neutraalit uuteaineet (mekaaninen massa) Vaahdonestoaineet Kemiallinen ja mekaaninen massa
Epäorgaaniset suolat	Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^-	Raakavesi, massa, valkaisu, osittain liukenevia pigmenttejä

LK- aineista pidetään lähes aina negatiivisena paperinvalmistusprosessin kannalta. Poikkeuksena voidaan pitää puusta peräisin olevia hiilihydraatteja, jotka ovat varsinkin hienopaperin valmistuksessa suurimmaksi osaksi hemiselluloosia, ja saattavat vaikuttaa jopa positiivisesti ajettavuuteen. /18/

Häiriöaineksen määrä on suuresti riippuvainen prosessin sulkemisasteesta. Tuoreveden käytön vähentymisen ja vesikiertojen sulkemisen seurauksena on LK-aineksen määrä kiertovesissä lisääntynyt. Toisaalta tuoreveden mukana prosessiin pääsee joitakin aineita, kuten rautaa, mangaania ja humusta. Humus saattaa saostaa kationista retentioainetta, mikä näkyy retentioainesihtien tukkeutumisena. Hienopaperikoneilla käytetään prosessivetenä kemiallisesti puhdistettua vettä, jonka puhtausaste on korkea. /30/52/53/

Epäorgaaniset häiriöaineet ovat pääasiassa kiertoveteen dissosioituneita ioneja. Prosessivesissä voi esiintyä maa-alkali ja alkalimetallien muodostamia suoloja erilaisten anionien kanssa. Yleisimmät kiertovesissä esiintyvät kationit ovat raudan, kalsiumin, rikin, natriumin, kaliumin, mangaanin, ja alumiinin ioneja. Epäorgaanisen aineksen alkuperä on riippuvainen raaka-aineista sekä käytetyistä kemikaaleista. Rauta ja alumiini ovat peräisin eri prosessilaitteista. Alumiinia voi prosessiin päästä myös kiinnityskemikaaleina käytössä olevien alumiiniyhdisteiden mukana. Kalsium-ionit ovat suurimmaksi osaksi peräisin neutraaliprosessissa täyteaineena käytettävästä kalsiumkarbonaatista. Vastaavasti happamissa prosesseissa epäorgaaninen aines koostuu yleensä rikin ja natriumin yhdisteistä. Katioonille tyypillisiä vastaioneja ovat sulfaatti ja kloridi ionit sekä orgaaniset anionit. /50/54/

Orgaaninen häiriöaine on peräisin puun eri komponenteista, kuten hiilihydraateista, uuteaineista ja ligniinin johdannaisista, proteiineista ja puun kuoresta. Valmistettava paperi ja käytetyt massanvalmistusmenetelmät vaikuttavat merkittävästi orgaanisen aineen määrään. Puupitoisissa prosesseissa liuenneen ja dispergoituneen aineen määrä vaihtelee välillä 2-5 %, puulajista ja massanvalmistusprosessista riippuen. Puuvapaissa prosesseissa liuenneen puuaineksen määrä on alle 0,5 %. Hienopaperiprosesseissa liuennet orgaaniset aineet ovat pääasiassa sellusta liuenneita sokereita ja hemiselluloosia, sekä massaliimaukseen käytettävää massatärkkelyksestä. Orgaanisiin häiriöaineisiin katsotaan kuuluvaksi myös eri prosessikemikaalien jäämät. /18/55/

Neutraaliprosessissa prosessikemikaalien jäämiä ovat mm. retentoitumattomat hydrofobiliimat, kuten AKD ja ASA, joiden hydrolyysituotteet saattavat aiheuttaa

saostumia. Retento- ja vaahdonestoaineiden yliannostelu tai väärät annostelupai-
kat voivat lisätä aineiden jäämiä prosessissa. /53/

Kemiallisen massan happivalkaisun jälkeisessä pesussa tapahtuu merkittävä pih-
kan määrän lasku. Valkaistuihin sulfaattimassoisiin jää hyvin vähän pihkaa. Ha-
vupuomassoissa on alle 0,5 % ja koivumassoissa noin 0,1 % pihkaa. Jäännöspihka
koostuu suurimaksi osaksi tyydyttyneistä rasvahapoista ja steroleista./55/

5.1.3 Kolloidisysteemin koostumukseen vaikuttavat tekijät

Paperinvalmistuksessa on tapahtunut suuria muutoksia viimeisen 20 vuoden aika-
na. Nämä muutokset eivät ole tehneet paperin valmistamisesta helpompaa, päin-
vastoin. Muutosten taustalla ovat pääasiassa kustannus- ja ympäristötekijät, jotka
ovat nousseet entistä tärkeämpään rooliin kilpailun kiristyessä ja ympäristöehtojen
tiukentuessa. Paperin valmistuksen perustana toimivat edelleen kuidut, mutta kui-
tuaineen sekaan annosteltavien aineiden määrä on kasvanut merkittävästi. Mas-
sasulppu koostuukin nykypäivänä useista eri komponenteista ja on hyvin moni-
muotoinen. Kuitujen lisäksi massasulpussa on huomattava määrä kolloidista ko-
koa olevaa ainesta, jonka vaikutus paperiprosessin hallittavuuteen on kuituainesta
merkittävämpi. /18/56/

Kolloidien käyttäytymiseen vaikuttavat monet eri tekijät paperin valmistusproses-
sissa. Viime vuosien muutokset ovat tehneet kolloidien ja niiden käyttäytymiseen
läheisesti liittyvän määränpään kemian hallittavuuden entistä mutkikkaammaksi.
Paperikoneiden vesikiertojen sulkeutuminen on lisännyt kiertovesissä kiertävää
kolloidista ja liuennutta ainesta. Kolloidisen ja liuenneen aineen hallitsemiseksi ja
haitallisten vaikutusten vähentämiseksi on jouduttu ottamaan käyttöön erilaisia
lisäaineita, joita ovat esimerkiksi retentio-, vaahdonesto-, dispergointi-, limantor-
junta- ja fiksatiivikemikaalit. Lisäksi eri paperilajeille voidaan joutua käyttämään
erilaisia lopputuotteen ominaisuuksien vaatimia kemikaaleja, kuten hydrofobi-,
väri-, ja märkälujakemikaaleja. Kaikkia näitä kemikaaleja yhdistää niiden käytön
perustuminen suurelta osin pinta- ja kolloidikemiaan. /18/40/56/

Paperin valmistuksen muuttuneet olosuhteet ja valmistettava paperilaatu vaikutta-
vat muodostuvaan kolloidisysteemiin ja siinä tapahtuviin muutoksiin. Korkeam-
mat lämpötilat ja rajummat olosuhteet, niin paperikoneella kuin myös massojen

valmistuksessa, ovat lisänneet liuennon puuaineksen määrää. Nykyaikaisten kaksoisviirakoneiden voimakkaasti pulseeraava vedenpoisto, korkeat nopeudet ja papereiden jatkuvasti alenevat neliöpainot ovat vaikeuttaneet kolloidisen aineksen kiinnittymistä rainaan. Paperikoneen päällystetyn hyllyn lisääntyneen käytön myötä prosessiin kulkeutuu entistä enemmän päällysteessä käytettäviä komponentteja, jotka vaikuttavat kolloidien ominaisuuksiin ja lisäävät kolloidista materiaalia prosessissa. Kierrätyskuidun käytön myötä kuituaineen ominaisuudet ovat muuttuneet sekä paperikoneen vesiin on kulkeutunut siistausprosessissa käytettäviä kemikaaleja ja tahmoja. /18/40/51/

5.1.4 Päällystetty hylky

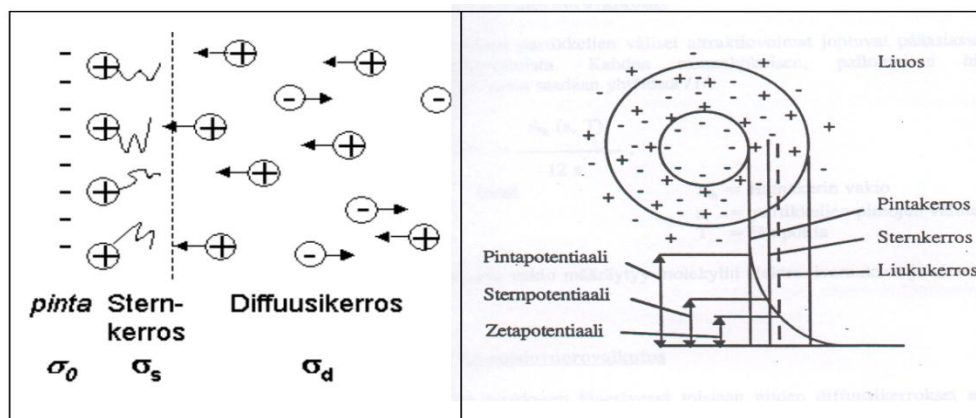
Päällystetty hylky koostuu kaikista paperin valmistukseen käytettävistä komponenteista, joita ovat esim. märkälujia-, kuivaluja- ja hydrofobiliimat, useat erityyppiset retentioaineet, täyteaineet, päällystyspigmentit, sideaineet ja dispergointiaineet. Ongelmallisimmat komponentit ovat kuitenkin peräisin päällystyspastasta. Kyseisillä komponenteilla on pintakemiallisesta rakenteestaan johtuen usein korkea anioninen pintavaraus. Pastan pääkomponentteja ovat pigmentit, joista eniten käytetään anionisesti dispergoituja kalsiumkarbonaatteja ja kaoliinia. Lisäpigmentteinä käytetään muovipigmenttejä, titaanidioksidia, talkkia, alumiinihydroksidia, silikaattia ja satiininvalkoista. Pigmenttien lisäksi pasta sisältää sekä sideaineita että reologian, vesirention ja optisten ominaisuuksien säätöön käytettäviä lisäaineita. Sideaineina käytettävät lateksit muodostavat pastojen suurimman saostumalähteen. Latekseja ovat styreenibutadieeni (SB), polyvinyylisetaatti (PVAc) ja akrylaattipohjaiset lateksit. Muina sideaineina käytetään karboksimeytylliselluloosaa (CMC), PVA:ta ja tärkkelystä. Lisäaineista eniten prosessin hallintaan vaikuttavat dispergointiaineet (polyfosfaatit, polyakrylaatit), vaahdonestoaineet, pH:n säätöaineet ja optiset kirkasteet. /18/30/57/58/

5.2 Kolloidin elektrostaattisen vuorovaikutukset

Paperisulpuissa esiintyvien partikkeleiden pintaan muodostuu aina sähkövaraus, kun ne joutuvat kosketuksiin polaarisen väliaineen, kuten veden kanssa. Paperisulpuissa esiintyvät kolloidit saavat yleensä negatiivisen pintavaruksen. Saman pintavaruksen omaavat partikkelit hylkivät toisiaan. /10/11/59/

5.2.1 Sähköinen kaksoiskerros

Paperin valmistuksessa käytettävien partikkeleiden pintavaraus jakautuu niiden dispergoituessa polaariseen nesteeseen. Muodostuva sähköinen kaksoiskerros koostuu kolmesta eri kerroksesta. Ensimmäinen kerros on partikkelin pintavaraus, joka voi muodostua eri tavoilla. Välittömästi pintakerroksen ulkopuolella on Stern kerros, jota seuraa diffuusikerros (kuva 23). /10/26/59/60/



Kuva 23. Sähköinen kaksoiskerros /11/18/

Stern kerros muodostuu partikkelin varauksen vastaioneista, jotka ovat adsorboituneet partikkelin pinnan päälle kiinteäksi kerrokseksi. Vastaionit kiinnittyvät partikkelin pintaan joko van der Waals- tai sähköisillä voimilla. Stern kerros jakautuu kahteen eri osaan, joista sisempi Helmholtz taso määritellään kulkeväksi ensimmäisen spesifisesti adsorboituneen ioni- tai molekyylikerroksen keskipisteiden kautta. Negatiivisesti varautunut pinta vetää positiivisesti varattuja hydroniumioneja ja hylkii negatiivisia hydroksyyli-ioneja. Positiivisten ionien määrä siis kasvaa lähestyttäessä partikkelin pintaa ja vastaavasti negatiivisten vähenee. Ulompi Helmholtz taso sijaitsee ensimmäisen non-spesifistisesti adsorboituneiden ionien keskipisteiden kautta. /10/26/59/60/

Kolmas ja uloin kerros, diffuusikerros, sijaitsee Stern kerroksen ja liuoksen välissä. Diffuusikerroksessa esiintyy paljon vastaioneja, jotka pääsevät liikkumaan vapaasti kerroksessa ja vaikuttavat samalla partikkelin pintaan. Diffuusikerroksen etäisyyden kasvaessa partikkelin pinnasta, lisääntyy negatiivisten ionien lukumäärä, kunnes saavutetaan neutraalin nesteen ioninen tasapaino. /11/26/59/60/

5.2.2 Zeta-potentiaali

Massasulpun komponenttien elektrostaattisten vuorovaikutusten arvioimiseksi täytyy selvittää partikkelin pintavaraus tai pintapotentialiaali. Pintavaruksen mittaaminen on vaikeaa, joten helpompi keino on selvittää pintapotentialin arvo elektrokineettisen liikkuvuuden avulla. Elektrokineettistä liikkuvuutta määrittäessä verrataan diffuusikerroksen ja ympäröivän neutraalin nesteen välistä potentialieroa mittaamalla partikkeleiden liikkuvuutta sähkökentässä. Potentialieroa nimitetään myös hiukkasen elektrokineettiseksi potentialiksi eli zeta-potentiaaliksi. Zeta-potentiaalin avulla pystytään määrittämään eri partikkeleiden välisten elektrostaattisten repulsiivoimien suuruutta. /18/59/61/62/

Zeta-potentiaalin mittaamenetelmänä käytetään virtauspotentialiaali menetelmää tai mikroelektroforeesia, jossa määritetään partikkelin elektroforeettista liikkuvuutta eli mobiliteettia. Kokeellisesti on osoitettu liikkumatason sijaitsevan heti diffuusikerroksessa ulkopuolella (kuva 23). Zeta-potentiaalin suuruus riippuu pintavaruudesta ja Stern kerrokseen adsorboituneiden ionien konsentraatiosta. Partikkelin pintavaruksen kasvaessa diffuusikerros ulottuu kauemmaksi partikkelin pinnasta ja diffuusikerroksessa olevien partikkeliä seuraavien ionien määrä kasvaa samalla. Vastaavasti Stern kerroksessa olevien kationisten ionien konsentraation kasvu pienentää diffuusikerroksen paksuutta, jolloin zeta-potentiaali laskee. Zeta-potentiaalin laskun myötä partikkeleiden väliset repulsiivoimat laskevat ja agglomeroituminen mahdollistuu. Mikäli suspensio halutaan pitää stabiilina pelkättään sähköisten varausten avulla, on zeta-potentiaalin oltava yli ± 25 mV (Zeta-potentiaalin yksikkö). /10/59/61/62/63/

Zeta-potentiaalin laskiessa nolnaan, ei partikkeli liiku sähkökentässä, eikä sillä ole mobiliteettia. Tällaista tilaa kutsutaan partikkelin isoelektriseksi pisteeksi (IEP), joka voidaan saavuttaa massasulpun partikkeleissa esim. annostelemalla riittävästi kationista tärkkelystä. Partikkelin nollavarauspiste (PZC) on muuten sama tila kuin isoelektrinen piste, paitsi se on saavutettu ilman spesifistä ioniadsorbtiota. /10/59/62/

5.2.3 DLVO-teoria

DLVO-teoria (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek) kuvaa varautuneiden partikkeleiden vuorovaikutuksia nesteissä. Se soveltuu kolloidisten liuosten agglomeroitumisen, stabiiliuden ja faasien välisen vuorovaikutusten tarkasteluun. Kahden partikkelin lähestyessä toisiaan partikkeleiden välille muodostuu tietty kokonaisvuorovaikutusenergia, jonka suuruus ratkaisee pysyvätkö partikkelit stabiileina vai tapahtuuko agglomeroituminen. Partikkeleiden välinen kokonaisvuorovaikutus on riippuvainen partikkeleiden kemiallisesta koostumuksesta ja varauksesta. Samanlaisen kemiallisen koostumuksen omaavilla partikkeleilla esiintyy aina van der Waals tyypisiä attraktiovoimia. Vastaavasti saman varauksen omaavat partikkelit hylkivät toisiaan. DLVO-teorian (yhtälö 3) mukaan kokonaisvuorovaikutusenergia on partikkeleiden välinen van der Waals-energian ja sähköisen repulsioenergian summa. /11/59/64/65/

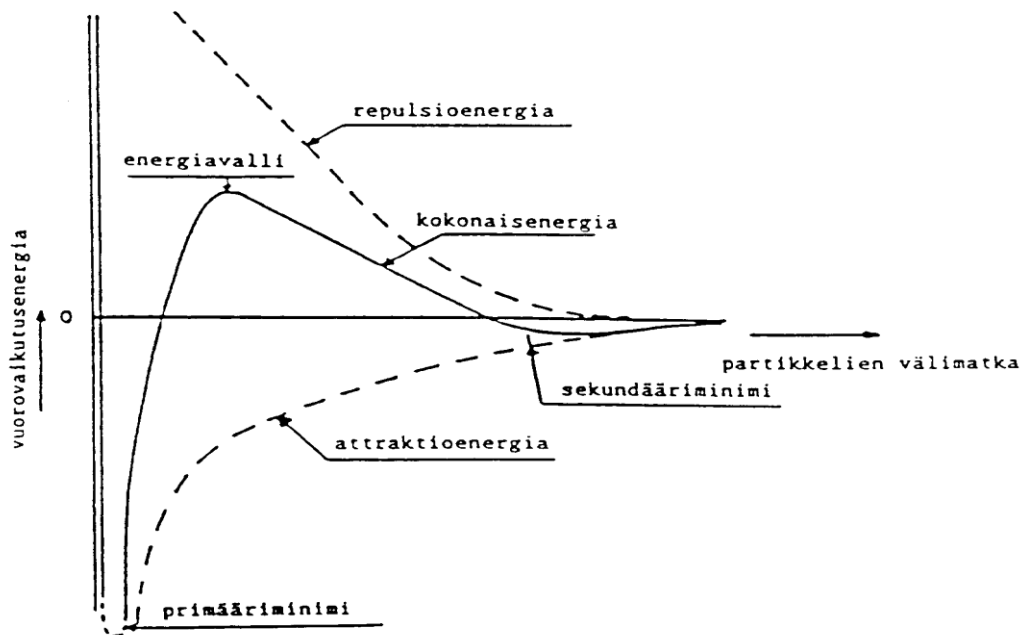
$$V_{\text{tot}} = V_{\text{att}} + V_{\text{rep}} \quad (3)$$

missä V_{att} = van der Waalsin attraktioenergia

V_{rep} = sähköinen repulsioenergia

Attraktioenergia partikkeleiden välillä on kääntäen verrannollinen hiukkasten etäisyyden kuudenteen potenssiin. Repulsioenergia on kääntäen verrannollinen partikkeleiden etäisyyden 12. potenssiin. Attraktioenergian kasvu lyhyillä etäisyyksillä on nopeampaa kuin repulsioenergian. Kuvassa 24 on esitetty kahden kolloidisen partikkelin vuorovaikutus DLVO-teorian mukaan. /11/59/

Kuvasta 24 nähdään, että partikkelit voivat kiinnittyä toisiinsa kokonaisenergia käyrän primääri- tai sekundääriminimissä. Koaguloitumien tapahtuu, kun hiukkaset agglomeroituvat primääriminimissä. Vastaavasti sekundääriminimissä tapahtuvaa agglomeroitumista kutsutaan flokkautumiseksi. /10/11/



Kuva 24. Kahden kolloidisen partikkelin vuorovaikutusenergiat (DLVO-teoria)

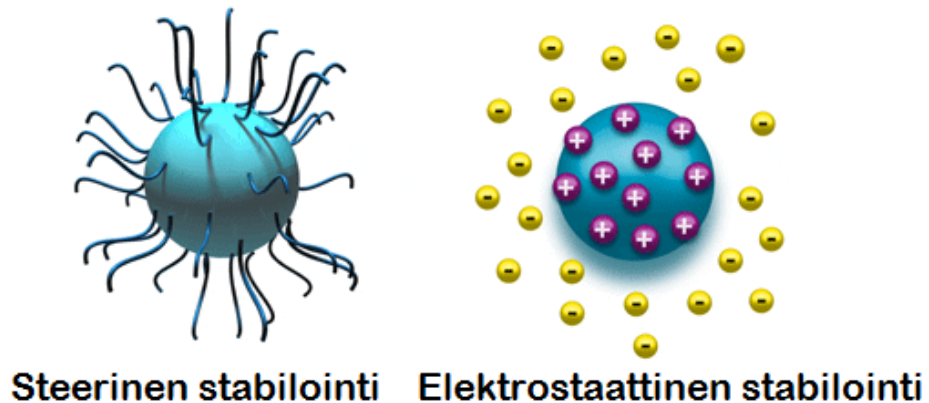
/28/

Partikkeleiden välinen agglomeroituminen lisääntyy, kun hiukkasten välinen kineettinen energia lisääntyy (lämmitys, sekoitus, leikkausvoimat). Kineettisen energian kasvun myötä lisääntyy mahdollisuus, että partikkelit ylittävät energiavallinsa ja koaguloituvat. Yksinkertaisempi tapa edistää partikkeleiden koaguloitumista on vähentää partikkeleiden välisiä repulsiovoimia. Partikkelien väliset repulsiovoimat laskevat systeemin ionivahvuuden kasvaessa tai partikkelin pintavarausta muutettaessa. Ionivahvuutta voidaan muuttaa lisäämällä vastaionien konsentraatiota tai käyttämällä suuremman valenssin omaavia elektrolyytti-ioneja. Ionikonsentraation kasvu näkyy suoraan partikkelin Stern potentiaalilaskun. Kaksoiskerroksen ohentamisen johdosta hiukkaset pääsevät lähemmäksi toisiaan, jolloin attraktiivoimien kasvu tapahtuu repulsiovoimia nopeammin ja partikkeli agglomeroituu. Partikkelin pintavaraukseen voidaan vaikuttaa lisäämällä systeemiin varautunutta ainetta, joka adsorboituu partikkelin pinnalle ja muuttaa varausta. Massasulpun pH vaikuttaa merkittävästi kolloidien zeta-potentiaaliin ja sitä kautta myös niiden stabiliteettiin. Taulukossa 5 on lueteltu muita eri muuttujien vaikutusmekanismeja kolloidien stabiliteettiin. /10/59/63/65/

Taulukko 5. Eri muuttujien vaikutus kolloidien stabiliteettiin /11/

Parametri	Kasvun vaikutus kolloidien stabiliteettiin
Pintavaraus	Lisää
Elektrolyyttikonsentraatio	Vähentää
Vastaionivaraus	Vähentää
Hamakervakio	Vähentää (materiaaliriippuva)
Lämpötila	Vähentää tai lisää
Dielektrisyysvakio	Lisää

Elektrostaattisten vuorovaikutusten lisäksi kolloidien agglomeroitumiseen voidaan vaikuttaa steerisellä stabiloinnilla (kuva 25). Siinä partikkelin pintaan adsorboidaan polymeerejä, jotka estävät mekaanisesti partikkeleita pääsemästä tarpeeksi lähelle toisiaan, jotta van der Waals voimat vaikuttaisivat riittävästi. /65/66/



Kuva 25. Kolloidien stabilointi keinot /66/

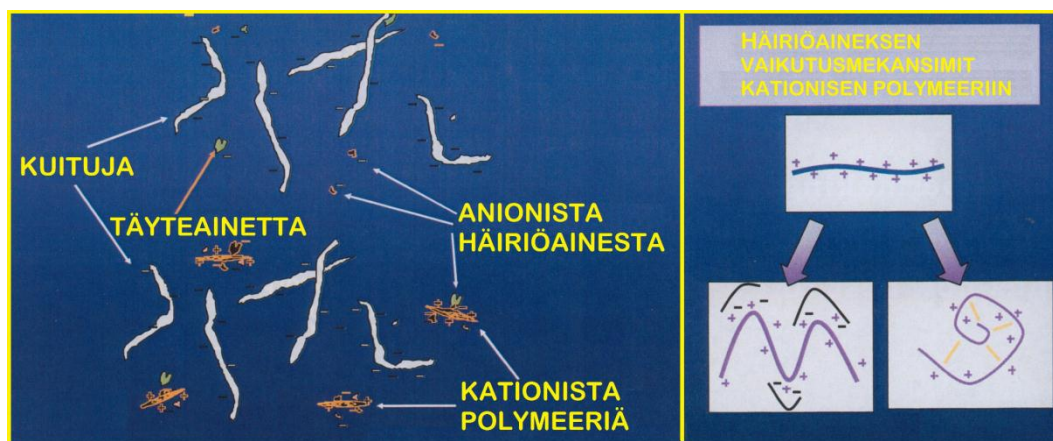
5.3 Häiriöaineiden prosessivaikutukset

Häiriöaineet aiheuttavat prosessissa erilaisia haittavaikutuksia. Yleisimmät ongelmat aiheutuvat LK-aineiden muodostamista saostumista, prosessin likaantumisesta, paperin laadun heikkenemisestä ja eri kemikaalien tehon laskusta. Suuri osa kolloidisista häiriöaineista on luonteeltaan hydrofobisia. Hydrofobiset pihka- ja

valkopiikkakolloidit, täyteaine- ja hydrofobiliimapartikkelit voivat muodostaa suuria agglomeraatteja eli saostumia. Saostumat aiheuttavat katkoja, lisäävät paperikoneen pesutarvetta ja kasvattavat hyllyn määrää paperissa esiintyvien reikien ja likatäplien lisääntymisen seurauksena. Saostumia voi löytyä esimerkiksi puristinosan vedenpoistoelimistä, teloista, viiroista, huovista ja kaavareista. Saostumien ja likaantumisen seurauksena voidaan joutua käyttämään erilaisia puhdistus-, erikoispesu- ja likaantumisenestoaineita, jotka lisäävät kustannuksia. /18/67/68/

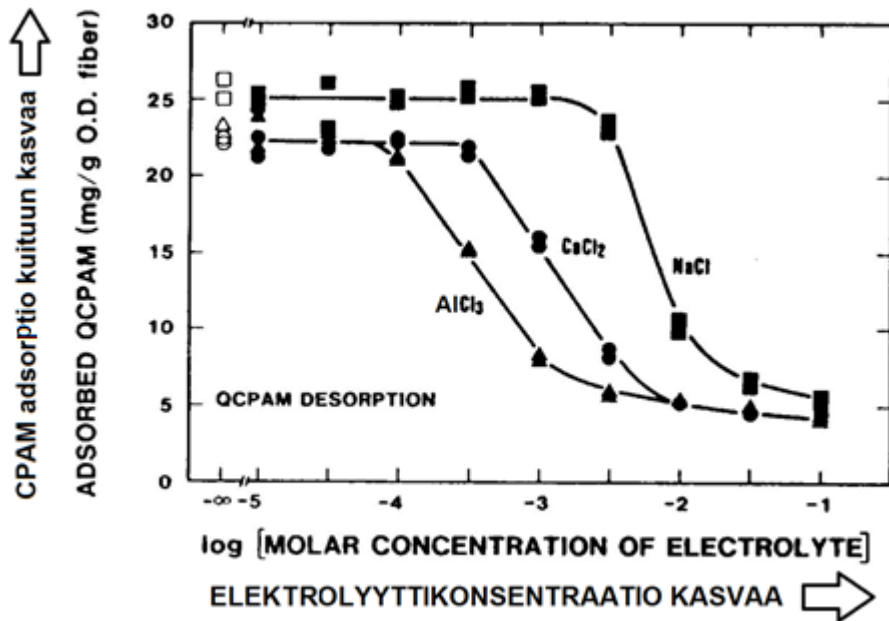
Voimakkaasti anioniset häiriöaineet (anionic trash) esiintyvät prosessissa joko liukoisessa tai kolloidisessa muodossa. Ne haittaavat erityisesti erilaisten kationisten prosessikemikaalien toimintaa. Retentioaineiden, märkälujaliimojen, eräiden täyteaineiden ja massavärien teho laskee voimakkaasti anionisen häiriöaineen vaikutuksesta, mistä seuraa näiden kemikaalien annostelutarpeen kasvua ja retentio ongelmia. Kationinen polymeeri kiinnittyy herkemmin korkeamman anionisuuden omaavaan häiriöaineeseen (kuva 26), jolloin hieno- ja täyteaineen retentio laskee. Varaustilan (cationic demand) hallinta voimakkaasti kationisten kiinnityskemikaalien avulla onkin tärkeää anionisten häiriöaineiden negatiivisten vaikutusten neutraloimisessa. /18/67/68/69/

Saostumien muodostamisen ohella jotkut häiriöaineet, kuten lateksit, voivat aiheuttaa vaahtoamista hyllyssä ja paperikoneella. Hydrofobiset lateksipartikkelit kiinnittyvät herkästi rajapintoihin aiheuttaen sitkeän pinnan ja stabiilin vaahton. Myös lateksin stabilointiin käytettävät pinta-aktiiviset aineet voivat aiheuttaa vaahtoamista. /50/67/



Kuva 26. Häiriöaineen vaikutus kationisen polymeerin toimintaan /68/

Varauksettomat LK-aineet saattavat muodostaa eri partikkeleiden pinnoille suojaavan neutraalin kerroksen, johon retentioaine ei voi kiinnittyä. Korkeat suolapitoisuudet voivat käpristää polymeerejä, jolloin niiden ulottuvuus laskee ja sillanmuodostuskyky heikkenee (kuva 26). Korkea elektrolyyttipitoisuus voi myös viedä kationisen retentioaineen kiinnityspaikat kuiduissa. Kuvasta 27 nähdään kuinka sekä elektrolyyttikonsentraation että metalli-ionien valenssin kasvu vaikuttaa negatiivisesti kationisen polymeerin adsorptioon kuituun. /15/18/32/



Kuva 27. Kationisen polymeerin adsorptio kuituun elektrolyyttikonsentraation funktiona eriarvoisilla metalli-ioneilla. /15/

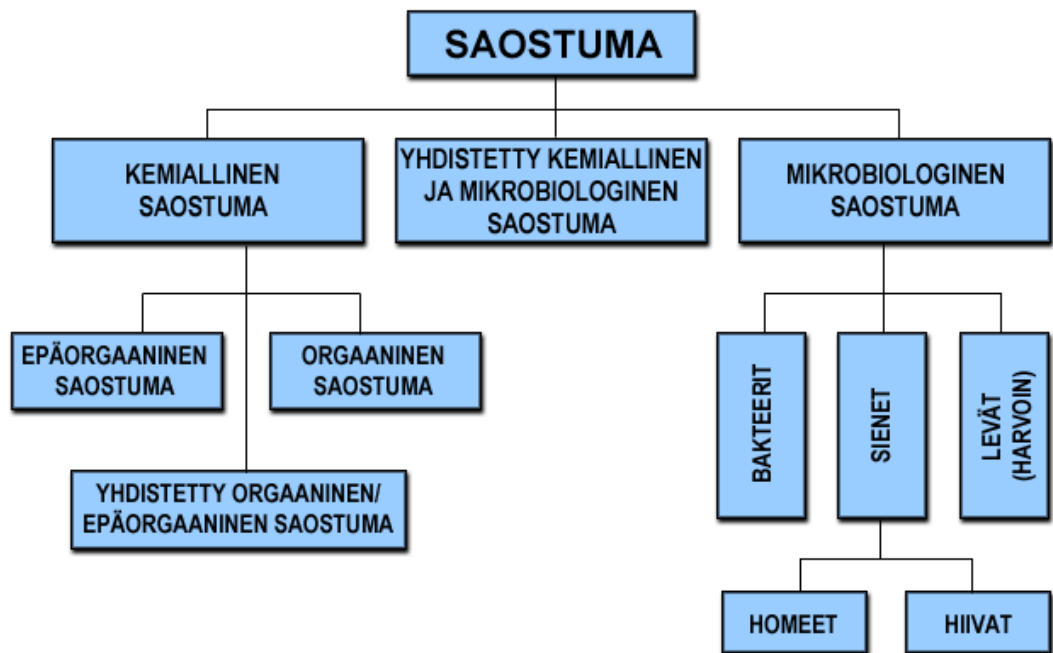
Moniarvoiset metalli-ionit vaikuttavat myös jauhetun massan lujuusominaisuuksiin. Ca²⁺ ja Al³⁺ vähentävät kuidun turpoamista, mikä näkyy heikompina lujuuksina. Käytännössä tämä tarkoittaa sitä, että jauhatukseen käytettävän veden tulisi sisältää mahdollisimman vähän moniarvoisia metalli-ioneja. /15/

6. SAOSTUMAT

6.1 Saostumatyyppit

Teoriassa paperikoneen saostumat voidaan jaotella kemiallisiin (orgaanisiin ja epäorgaanisiin) ja mikrobiologisiin. Käytännössä luokittelu voi kuitenkin olla vaikeaa, koska useasti saostumat ovat näiden yhdistelmiä (kuva 28).

/13/52/53/70/



Kuva 28. Saostumatyyppit /13/

Puhtaat *epäorgaaniset saostumat* ovat yleensä peräisin suolojen saostumisen seurauksena. Puhtaasti epäorgaanisen saostuman laukaisijana toimii usein prosessiin muodostuva epäorgaanisen suolan ylikylläinen tila. Tällainen tila voi olla hyvin paikallinen tai ilmetä koko prosessin mitassa. Paikallisia ylikylläisyys tiloja syntyy herkästi raaka-aine virtojen yhtymäkohtiin sekä eri kemikaalien annostelu kohtiin. Suolojen muodostumiselle erityisen otollisia paikkoja ovat jäähdytys-vesijärjestelmät. /13/70/71/72/

Orgaaniset saostumat ovat peräisin jostakin prosessiin annostellusta lisä- tai raaka-aineesta. Orgaanisten saostumien komponentteja ovat puun hartsit, tärkkelys, liimat, vaahdonestoaineet, värit, lateksit jne. /70/71/72/

Kiertovesi tarjoaa otollisen ympäristön bakteerien, hiivojen ja homeiden **mikrobiologiselle toiminnalle**. Prosessin korkea lämpötila ja ravintorikas kiertovesi luovat perustan mikrobiologiselle toiminnalle, jota syntyy erilaisiin kuolleisiin virtauskohtiin tai karkeille pinnoille. Muodostunut lima alkaa kerätä hieno-, täyte- ja pihkapartikkeleita ja saostuu putken tai säiliön seinämään, kunnes saostuma kasvaa niin suureksi, että sen irtoaminen mahdollistuu. Mikrobiologinen lima voi toimia myös eräänlaisena liimana eri häiriöainekolloidien välillä, jolloin syntyy kemiallisten ja mikrobiologisten saostumien yhdistelmiä. /13/70/

6.2 Saostumien syntyminen

Saostumien syntymekanismien ja alkuperän selvittäminen on usein vaikeaa. Saostumat koostuvat yleensä useista eri komponenteista, jolloin syntypaikan ja saostumisen laukaisumekanismien selvittäminen on vaikeaa. Eri raaka-aineiden kemia, massojen valmistus ja pesu, märkäosan kemia sekä päällystykseen kemia ovat suuressa roolissa saostumien synnyssä. Tärkeää on myös ymmärtää eri komponenttien pinta- ja kolloidikemiaa, orgaanista kemiaa sekä polymeerikemiaa. Epäorgaanisen kemian puolelta vaikuttavat eri metalli-ionit, jotka voivat toimia saostumisen laukaisijoina /50/55/.

6.2.1 Vaikuttavat tekijät

Paperikoneen saostumariskiä vaikuttavia tekijöitä ovat häiriöaineksen määrä, prosessiolosuhteet, kolloidien stabiilisuus ja ”tahmaavuus”. Merkittävin tekijä saostumien synnyssä on saostumia aiheuttavien yhdisteiden määrä. Mikäli pihka-, lateksi-, ja täyteainepartikkeleita ei saada hallitusti retentoitumaan, saostumisriski kasvaa. Vesikiertojen sulkeminen ja korkeammat prosessi lämpötilat lisäävät häiriöaineksen rikastumista ja liukoisuutta. Liuenneiden aineiden tai suolojen ylikylläisyyden seurauksena voi olla hallitsematon faasimuutos. Rikastuminen ja liukeneminen voi jatkua vain tiettyyn pisteeseen, kunnes eri aineiden pitoisuudet nousevat liian korkeiksi ja saostuminen tapahtuu. /13/50/54/

Ylikylläisyystila tai kolloidisen häiriöaineksen suuri määrä ei välttämättä aiheuta välitöntä saostumisreaktiota, mutta mahdollinen muutos prosessin olosuhteissa voi toimia laukaisumekanismina. Saostumisen laukaisumekanismeina voivat toimia muutokset lämpötilassa, pH:ssa, paineessa, suolapitoisuudessa, prosessin värähtelyssä, virtausnopeudessa ja leikkausvoimissa. Kahden virran yhtymäkohdat ovat myös herkkiä saostuman muodostumiselle. Prosessin korkea ilmapitoisuus ja siitä johtuva vaahtoaminen kerää yhteen eri hydrofobisia häiriöaineita ja edesauttaa saostumista. /50/54/

Tahmaavuudella tarkoitetaan saostumien taipumusta tarttua eri pintoihin. Koneenosiin tarttuneet saostumat ovat helpommin havaittavissa ja yleensä saostumaongelma todetaan sitä kautta. Tarttuvuuteen vaikuttavia tekijöitä ovat kemiallinen koostumus ja lämpötilasta riippuva viskositeetti. Esimerkiksi lateksien termoplastinen olemus tekee niistä hyvin tarttuvia pehmenemispisteen (lasisiirtymälämpötila) lähellä /55/54/58/

6.2.2 Syntymekanismit

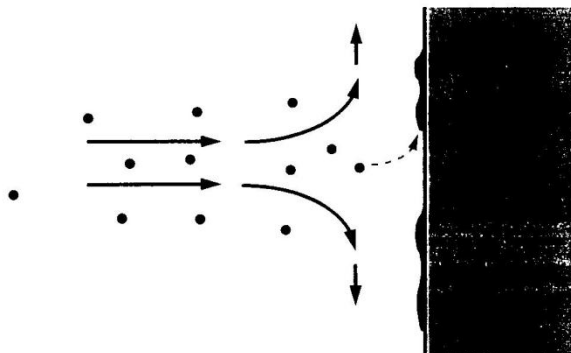
Kolloidin agglomeroitumisella tarkoitetaan kolloidisten partikkeleiden yhteenliittymistä suuriksi kasautumiksi, jolloin agglomeraateista kasvaa huomattavasti kolloidista kokoa suurempia partikkeleja. Tällaisia kasaumia syntyy, kun kolloidit menettävät stabiilisuutensa ja flokkautuvat. Flokkautuminen voi johtua esim. polymeerin vaikutuksesta, partikkelin pintavaruksen muutoksesta tai korkeasta suolapitoisuudesta. Erilaiset kationiset polymeerit adsorboituvat partikkeleiden pinnoille ja flokkaavat suuria pihka-, lateksi- ja täyteaineagglomeraatteja. Saostumat muodostuvat sitä herkemmin mitä korkeammat ovat LK-aineksen anionisuus ja retentioaineen kationisuus /2/. Korkea elektrolyyttikonsentraatio vastaavasti alentaa partikkeleiden diffuusikerrosta, josta seuraa partikkeleiden stabiilisuuden lasku. /68/73/

Liuenneet kationiset ja anioniset yhdisteet voivat **muodostaa liuoksessa liukene mattoman kompleksin tai suolan**. Syntytahtumassa saostumisen edellytyksenä on yleensä jonkinlainen em. muutos prosessin tilassa. Muodostuneet kompleksit voivat esiintyä stabiileina kolloideina, jolloin ne voivat agglomeroitua muiden kompleksien ja partikkeleiden kanssa ja muodostaa saostumia. Kompleksit voivat

olla myös olla epästabiileja, jolloin ne agglomeroituvat LK-aineuksen kanssa tai voivat tarttua eri pinnoille. Kompleksit voivat esiintyä myös geelimäisenä faasina ja olla huomattavasti kolloidista kokoa suurempia. Silloin ne voivat yksinään tarttua eri pintoihin ja muodostaa saostuman. /73/

Kationiset polyelektrolyytit ja anioniset polymeerit tai pinta-aktiiviset aineet voivat muodostaa elektrolyytin muutoksesta johtuvan veteen liukenemattoman suolan. Kationiset polyelektrolyytit ovat yleensä fiksatiiveja ja retentioaineita. Anioniset komponentit ovat esim. hemiselluloosia tai epäorgaanisia yhdisteitä ja pinta-aktiiviset aineet voivat olla liuennetta rasva- ja hartsihappoja. Esimerkkinä liukenevan suolan muutoksesta liukenemattomaan muotoon on rasvahappojen natrium-suolan muuttuminen kalsium-suolaksi. /73/

Saostumat voivat muodostua myös suoraan eri koneenosien pinnoille **liuennneiden ja kolloidisten yhdisteiden adsorption** seurauksena. Pinnoille muodostuu ohuita filmejä, joita ei pysty havaitsemaan paljaalla silmällä. Filmit vaikuttavat kuitenkin pinnan hydrofobisuuteen ja voivat aiheuttaa eri partikkeleiden kiinnittymisen kiertovedestä. Filmin koostumus riippuukin eri aineiden konsentraatiosta kiertovedessä ja adsorptioon johtavista vuorovaikutuksista pinnan kanssa. Filmit voivat kasvaa paksummiksi ja peittää koko pinnan useilla päällekkäisillä kerroksilla. Turbulenssi on yleensä saostumien taustalla, koska normaalisti anionisen pintavarauksen omaavat laiteosien pinnat hylkivät anionista häiriöainesta. Turbulenssin kasvaessa riittävän suureksi, voivat repulsiivoimat ylittyä ja hiukkaset tarttua kohdattessaan pinnan (kuva 29). /50/73/74/



Kuva 29. Saostuman muodostuminen suoraan pintaan turbulenssin avulla. /50/

Kiertovedessä olevat ilmakuplat voivat kerätä erilaisia hydrofobisia LK-aineita pinnoilleen. Kuplien mukana LK-aines siirtyy veden mukana ylöspäin ja aiheuttaa *vaahtoamista* eri säiliöiden pinnoilla. Vaahtoaminen kerää yhteen eri kolloideja, jolloin hydrofobisten kolloidien pitoisuus vaahdossa voi olla huomattavan korkea. Kolloidien konsentraation kasvaessa kerrostuma kulkeutuu massan mukana prosessiin ja lopulta paperikoneelle. Vaahdon hajotessa tai kuivuessa agglomeroitunut LK- aines tarttuukin herkästi kiinteisiin pintoihin, kuten säiliön seinämiin. /50/73/

6.3 Valkopihka

Päällystävällä hienopaperikoneella on selkeästi vähemmän pihkasta peräisin olevia saostumia verrattuna mekaanisesta massasta valmistettaviin papereihin. Selumassat, erityisesti havupuumassat, sisältävät hyvin vähän pihkaa. Sen sijaan saostumien pääasiallisena lähteenä on päällystetty hylky ja siitä peräisin olevat päällysteen komponentit. Päällysteen sideaineet, joista yleisin on lateksi, ovat hyvin yleinen komponentti erilaisissa saostumissa päällystävillä koneilla /52/55/ .

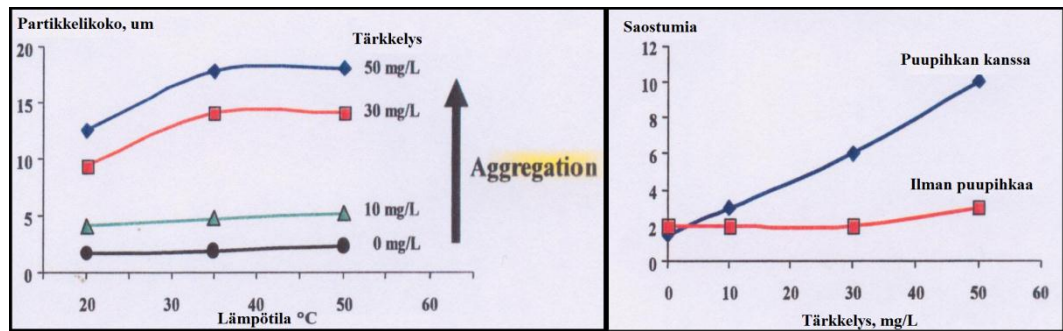
Päällystetystä hylystä peräisin olevista lateksisaostumista käytetään useita eri nimityksiä, kuten white pitch, pihkalateksi ja valkopihka. Nimi juontuu saostumien vaaleasta tai vaalean harmaasta väristä. Koostumukseltaan valkopihkasaostumat ovat usein hyvin monimuotoisia ja voivat sisältää useita eri komponentteja, kuten pigmenttejä, uuteaineita, lateksipolymeerejä, vaahdonestoaineita ja retentiopolymeerejä. Suurin yhdistävä tekijä valkopihkasaostumille on kuitenkin lateksi, jonka osuus saostumista on yleensä noin 35 - 45 %. Lateksi on anionisesti stabiloitu happoryhmillä tai pinta-aktiivisilla aineilla, jolloin se lisää päällystetyn hyllyn anionista kuormaa. Korkea anionisuus vaikeuttaa eri retentioaineiden ja funktionaalisten lisäaineiden toimintaa. Eräässä tutkimuksessa /74/ tuli ilmi, että anionisuuden kasvu ja lateksisaostumien määrä eivät kuitenkaan korreloi keskenään.

Kiertovesisysteemissä olevat lateksipartikkelit ovat yleensä hydrofobisia, jolloin ne herkästi muodostavat saostumia muiden hydrofobisten aineiden kanssa, kuten orgaanisen pihkan kanssa. Lateksit ovat kiertovesisysteemissä pehmeässä, sitkeässä ja tahmeassa olomuodossa, mikä tekee niistä vaikeasti dispergoitavia pienemmiksi partikkeleiksi. Pulperoitessa hylkyä osa lateksipartikkeleista irtoaa pig-

menteistä ja muodostaa kolloidikokoisia tai geelimäisiä hiukkasia. Irtoavien lateksipartikkeleiden määrä riippuu lähinnä pastakoostumuksesta, sideainetyypistä, sideaineen määrästä, pigmentin ominaispinta-alasta ja pintavarauksesta. /74/75/

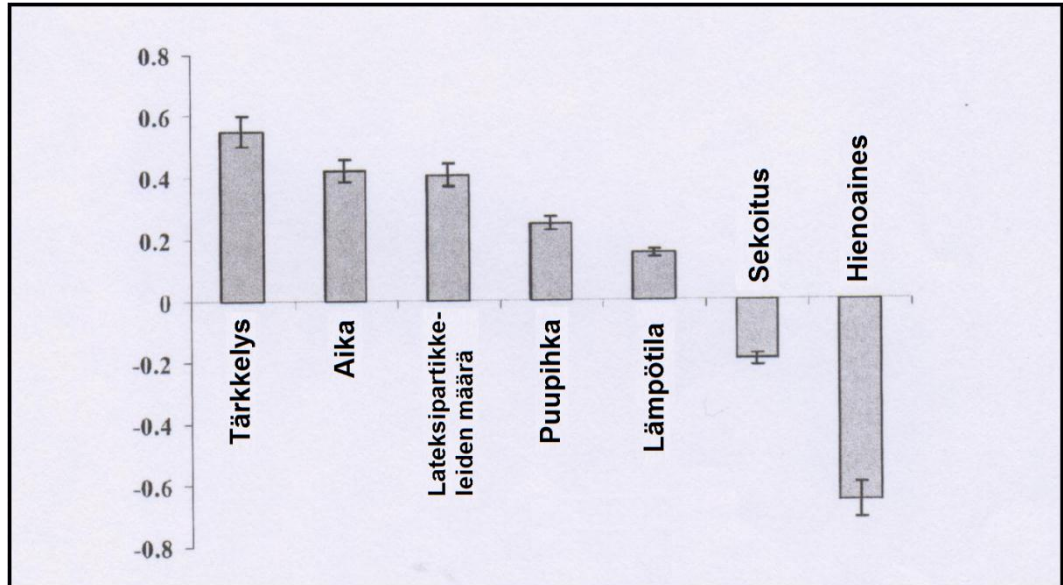
Valkopihkan muodostumisen mahdollistavat hylyn pulpperoinnissa esiintyvät suuret leikkausvoimat. Pitkäaikainen mekaaninen rasitus ja korkeat lämpötilat lisäävät myös sideaineen liukoisuutta pigmentistä. Saostumien muodostumiseen vaikuttavat sideaine lateksin tahmaavuus vallitsevassa lämpötilassa sekä lateksin määrä. Korkeassa pH:ssa valkopiikkaosaostumia esiintyy enemmän ja ne ovat tarttuvampia ja pienempiä kuin neutraalissa tai happamassa ympäristössä. Syynä tähän voidaan olettaa olevan joidenkin lateksien korkeampi anioninen pintavaraus karboksyyliyhmiin dissosioitumisen vuoksi. /74/

Vähäsalo /75/ tutki saostumatesterillä eri tekijöiden vaikutusta valkopiikkaosaostumien muodostumiseen. Tuloksista kävi ilmi, että päällysteessä esiintyvien partikkeleiden agglomeroituminen on pääsyy valkopiikkaosaostumien muodostumisessa. Agglomeroitumista ja saostumia lisäsi voimakkaimmin tärkkelyksen määrä. (kuva 30)



Kuva 30. Tärkkelyksen ja puupihkan vaikutus valkopiikkaosaostumien muodostumiseen. /75/

Tutkimuksessa todettiin myös lämpötilan nousun (25 → 45 °C) lisäävän lateksisaostumien määrää. Partikkeleiden tahmaavuus oli korkeimmillaan 45 °C asteessa. Korkean hienoaineksen määrän sen sijaan todettiin laskevan saostumien määrää. Muita valkopiikkaosaostumien muodostumiseen vaikuttavia tekijöitä on vertailtu kuvassa 31. /75/



Kuva 31. Ennustava malli eri tekijöiden vaikutuksesta valkopiikasaostumien muodostumiseen. /75/

6.4 Kalsiumsaostumat

Kalsium voi olla osallisena useissa eri saostumissa. Kahdenarvoinen kalsium-ioni voi saostua kalsiumsulfaatiksi, kalsiumoksalaatiksi tai uuteaine- eli metallisaippuasaostumaksi. Kalsiumsaostumien syitä voi olla useita, mutta yleensä taustalla ovat prosessissa tapahtuvat pH:n muutokset tai massan laadun vaihtelut. Kalsiumsulfaatti muodostuu, kun liuennut kalsium reagoi alunan tai rikkihapon kanssa. Saostuminen tapahtuu, kun kalsiumin tai sulfaatin ionitulo ylittää liukoisuustulon. Kalsiumoksalaattia muodostuu, kun kalsium reagoi massan tai prosessiveden mukana tulleen oksalaatin kanssa muodostaen erittäin kovia saostumia. Kalsiumin reagoi uuteaineiden rasva- ja hartsihappojen anionien kanssa muodostuu metallisaippuista. /16/

7. HÄIRIÖAINEKSEN JA SAOSTUMIEN HALLINTA

Häiriöaineiden aiheuttamia ongelmia voidaan ehkäistä joko rajoittamalla niiden pääsyä prosessiin tai poistamalla ne hallitusti prosessista. Suljetuissa vesikiertoisissa häiriöaineiden vaikutus korostuu. Helpoin tapa häiriöaineiden eliminointiin olisi vesikiertojen avaaminen, mikä ei modernissa paperinvalmistuksessa ole vaihtoehto. Massan valmistuksessa muodostuvien häiriöaineiden kulkeutumista paperikoneelle voidaan tehokkaasti ehkäistä pitämällä massanvalmistuksen ja paperikoneen vedet erillään. Tämä voidaan toteuttaa saostamalla massa mahdollisimman pitkälle ennen siirtoa paperikoneelle tai erillisellä vastavirtapesulla. Saostetun massan hakuvetenä käytetään paperikoneen vesiä, jolloin vedet eivät pääse sekoittumaan. Eräs mahdollisuus on käsitellä herkästi likaantuvia pintoja erilaisilla kemikaaleilla, jolloin häiriöaines ei pääse kiinnittymään. Tyypillisiä kohteita ovat viirat, huovat ja telat, joiden pintaan muodostuu suojaava filmi. /18/30/50/

Erilaisilla mekanismeilla toimivilla kemikaaleilla pyritään poistamaan häiriöaines prosessista hallitusti. Käsittelyt voidaan jaotella dispergointiin, flokkaukseen kationisilla kemikaaleilla sekä adsorbointiin hydrofobisiin ja suuren ominaispinnan omaaviin partikkeleihin. Käsittelyiden tavoitteena on muuttaa häiriöaineen ominaisuuksia niin, että ne kiinnittyisivät kuituihin ja poistuisivat paperirainan mukana prosessista. Oikeanlainen retention ja varaustilan hallinta on avainasemassa, jotta häiriöainepartikkelit saadaan retentoitumaan täyte- ja hienoaineretentiota heikentämättä. /18/30/50/58/

7.1 Dispergointi

Dispergointiaineiden käyttö perustuu häiriöainepartikkeleiden pintaan dispergointitavahan kationiseen, anioniseen tai nonioniseen aineeseen. Anioniset dispergointiaineet kasvattavat partikkelin anionisuutta, jolloin häiriöainepartikkeleiden välinen elektrostaattinen repulsio kasvaa ja samalla stabiilisuus paranee. Anionisen dispergointiaineen käytöllä on kuitenkin myös haittapuolensa, minkä vuoksi sen käyttö on kyseenalaista. Kasvanut anionisuus mahdollistaa häiriöainepartikkeleiden kiertämisen vesijärjestelmissä pitkään ja voi lopulta vain lisätä häiriöaineen rikastumista kiertovesiin. Anioniset partikkelit laskevat myös kationisten reten-

tiokemikaalien tehoa, mikä heikentää retentiota ja formaatiota sekä lisää kationisten retentioaineiden kulutusta. Dispergoituvat häiriöaineet tarvitsevatkin toimiakseen kaksivaiheisen systeemin, jossa partikkelit kiinnitetään kuituihin toisella kemikaalilla. Toinen mahdollisuus on pitää systeemiä riittävän avoimena, jolloin dispergoituvat partikkelit poistuvat systeemistä. /50/58/76/

Dispergointi nonionisilla aineilla perustuu niiden pinta-aktiivisiin ominaisuuksiin. Nonioniset dispergointiaineet koostuvat hydrofiilisestä ja hydrofobisesta osasta. Hydrofobiset lateksit ja pihkapartikkelit kiinnittyvät dispergointiaineen hydrofobiseen osaan ja hydrofiilinen osa kääntyy partikkelista vesifaasiin päin. Hydrofiilinen osan ympärille syntyy suojaava vesikerros, joka estää partikkeleiden agglomeroitumisen. /18/50/58/

Mekanismi on todennäköisesti sama kuin tiettyjen hemiselluloosien steerisesti stabiloiva vaikutus pihkapartikkeleihin, jossa estetään mekaanisesti partikkeleita kiinnittymästä toisiinsa. Kationisen polymeerin yliannostelu voi johtaa tilanteeseen, jossa kationiset polymeerit toimivat steerisinä stabilaattoreina eri partikkeleiden pinnoilla. /11/50/

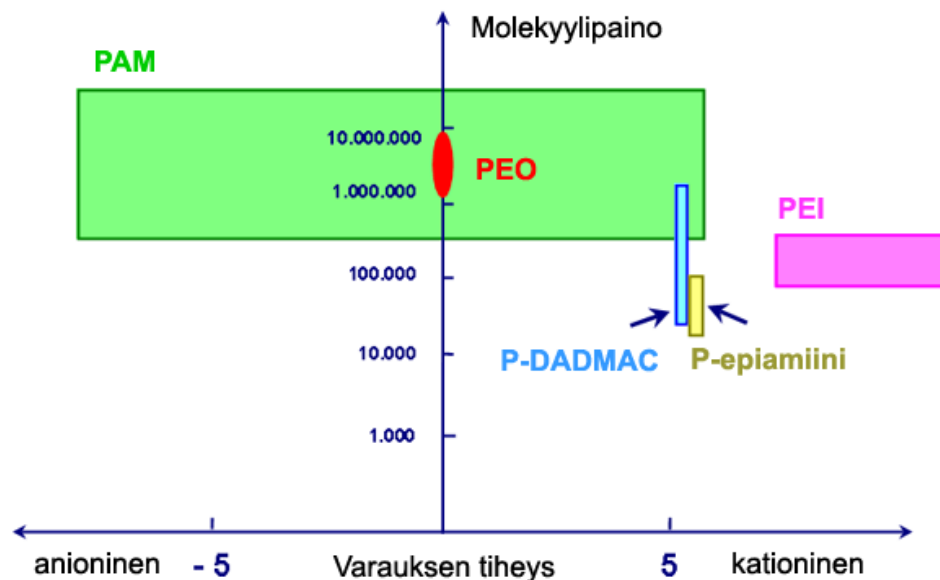
7.2 Kationiset kiinnitysaineet (fiksatiivit)

7.2.1 Käytetyt kemikaalit

Voimakkaasti kationisia lyhytketjuisia kemikaaleja (fiksatiivit) käytetään häiriöainepartikkeleiden kiinnittämiseen kuituainekseen. Kationiset kiinnittimet laskevat anionisten häiriöaineiden negatiivista pintavarausta, jolloin niiden kiinnittyminen kuituun mahdollistuu. Toinen mahdollinen toimintamekanismi on mosaiikin muodostus. Fiksatiivien teho ja käyttötarkoitus määräytyvät aineiden kemian, ketjunpituuden, varaustiheyden ja molekyyliarakenteen perusteella. Ketjunpituuden optimointi on tärkeää, sillä liian pitkäketjuinen fiksatiivi saattaa muodostaa liian isoja häiriöaineflokkeja, jotka näkyvät paperissa tummina pilkkuina. /30/58/67/76/

Fiksatiiveina käytetään perinteisiä alumiinipohjaisia kemikaaleja, kuten alunaa ja polyalumiinikloridia. Lisäksi yleisesti käytössä on lyhytketjuisia voimakkaasti varautuneita polymeerejä, kuten polyetyleni-imiiniä (PEI), poly-DADMAC:a ja polyamiineja. Fiksatiivien moolimassat ovat suuruusluokkaa 10 000-100 000, kun

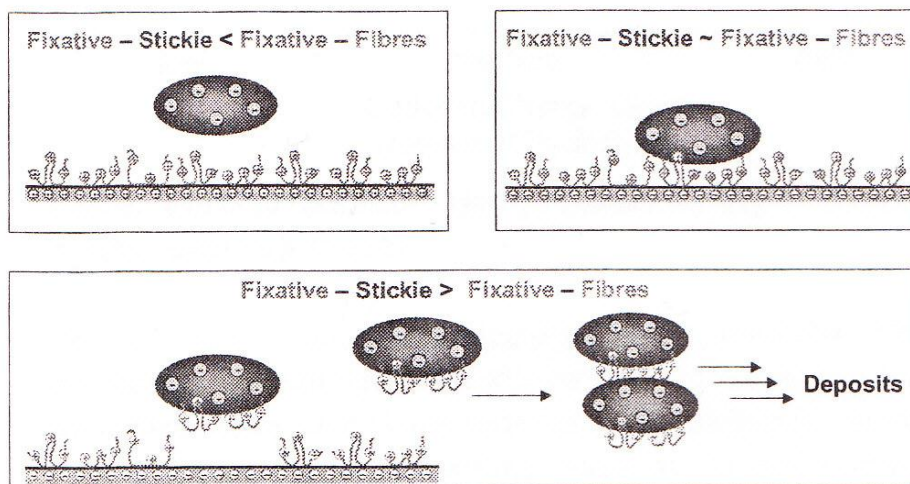
perinteisten PAM:ien moolimassa on miljoonien luokkaa. Vastaavasti varaustiheydet ovat CPAM:a korkeammat (kuva 32). Leduc /69/ *et al.* mukaan polyvinyyliamiini (PVAm) toimii erittäin hyvin päällystetyn hylyn fiksatiivina. /11/13/50/58/



Kuva 32. Fiksatiivien molekyylipainot ja varaustiheydet /13/

7.2.2 Fiksatiivien toimintamekanismit

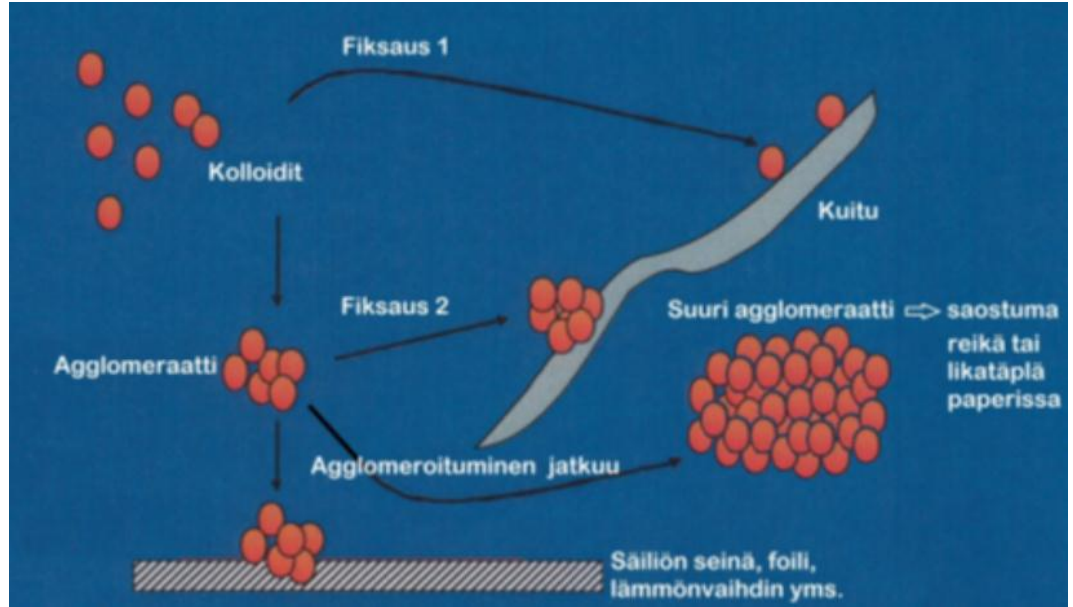
Fiksatiivien toiminnan kannalta on olennaista häiriöainepartikkelin vuorovaikutus kuidun kanssa. Mikäli fiksatiivi kiinnittyy voimakkaammin häiriöainepartikkeleihin kuin kuituihin, se saattaa johtaa häiriöaineagglomeraattien muodostumiseen. Agglomeraatit eivät poistu prosessista kuitujen ja fiksatiivien heikkojen vuorovaikutusvoimien seurauksena. Toivottavaa olisikin, että kolloidit kiinnittyisivät yksittäin tai pieninä agglomeraatteina kuituihin. Tämä on tärkeää, koska suurten agglomeraattien ja kuitujen väliset sidokset eivät kestä voimakkaita leikkausvoimia. Leikkausvoimat irrottavat häiriöaineagglomeraatit kuiduista, jolloin ne jatkavat kiertoaan systeemissä ja agglomerovat herkästi lisää yksittäisiä kolloideja. Lopulta tämä johtaa häiriöainepartikkeleista muodostuviin suuriin agglomeraatteihin eli saostumiin. (kuva 33 ja kuva 34) /58/67/68/



Kuva 33. Liukenemattomien kolloidien, fiksatiivien ja kuitujen vuorovaikutukset /68/

Fiksatiivien tehoa ja niiden käyttötarkoitusta voidaan arvioida erilaisin menetelmin. Yleisimmät menetelmät ovat sameuden, varaustilan ja COD:n määrittäykset. Varaustilan hallintaan tarkoitetuilla aineilla on tavoitteena pyrkiä laskemaan hallitusti kationisten aineiden tarvetta eli toisin sanottuna varaustilaa. Varaustilan säätöön käytettävien kemikaalien ei pitäisi aiheuttaa merkittävää kolloidien agglomeroitumista. Vastaavasti varsinaisilla kiinnityskemikaaleilla ei vaikuteta varaustilaan, vaan niiden käytöllä pyritään kolloidien agglomeroitumiseen, jota voidaan vastaavasti tarkastella sameuden ja COD:n avulla. /67/

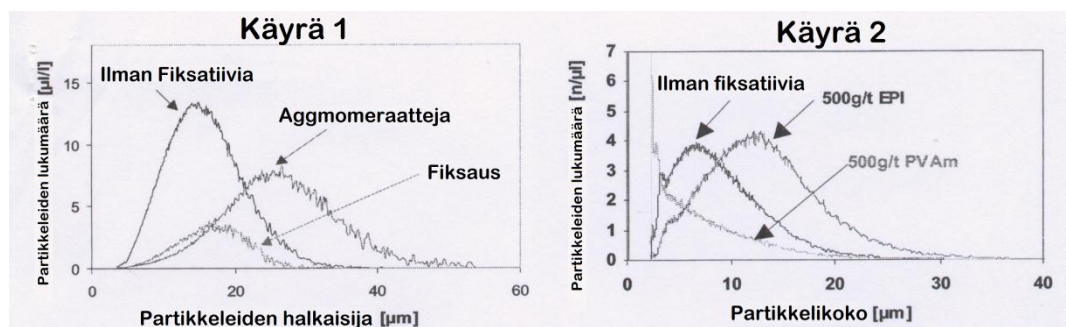
Sameuden (käsitelty tarkemmin seuraavassa luvussa) lasku eli kolloidisen materiaalin kokonaismäärän lasku voi tarkoittaa kahta eri asiaa. Joko kolloidinen materiaali kiinnittyy kuituihin tai hienoainekseen ja poistuu paperiradan mukana prosessista tai sitten se muodostaa suuria aggregaatteja. Kummassakin tapauksessa sameus laskee, mutta vaikutukset prosessiin ovat täysin päinvastaiset. Kuvassa 34 on esitetty fiksausmekanismeja, joista 1 malli on toivottavin vaihto em. syistä, mutta käytännössä tapahtuu aina myös agglomeroitumista. /55/58/67/



Kuva 34. Fiksausmekanismit ja kolloidien eri käyttäytymismalleja prosessissa /68/

7.2.3 Fiksatiivien toimivuuden arvioiminen

Pihkapatikkeleiden ja kolloidisen materiaalin tutkintaan on kehitetty eri valmistajien toimesta optisia laserlaskureita, joilla voidaan laskea näytteen sisältämien kolloidien kokoa ja määrää. Hydrofobisten kolloidien koon ja lukumäärän määrittäminen ennen fiksatiivin annostelua ja sen jälkeen luo mahdollisuuden vertailla eri fiksatiivien tehoa. Mikäli fiksatiivi toimii oikein, kolloidisten partikkeleiden lukumäärä laskee. Vastaavasti mikäli kolloidit koaguloituvat keskenään, muodostuu suurempia partikkeleita. Kuvan 35 ensimmäisessä käyrässä on esitetty tyypillinen optisen laserlaskurin muodostama käyrä. /68/

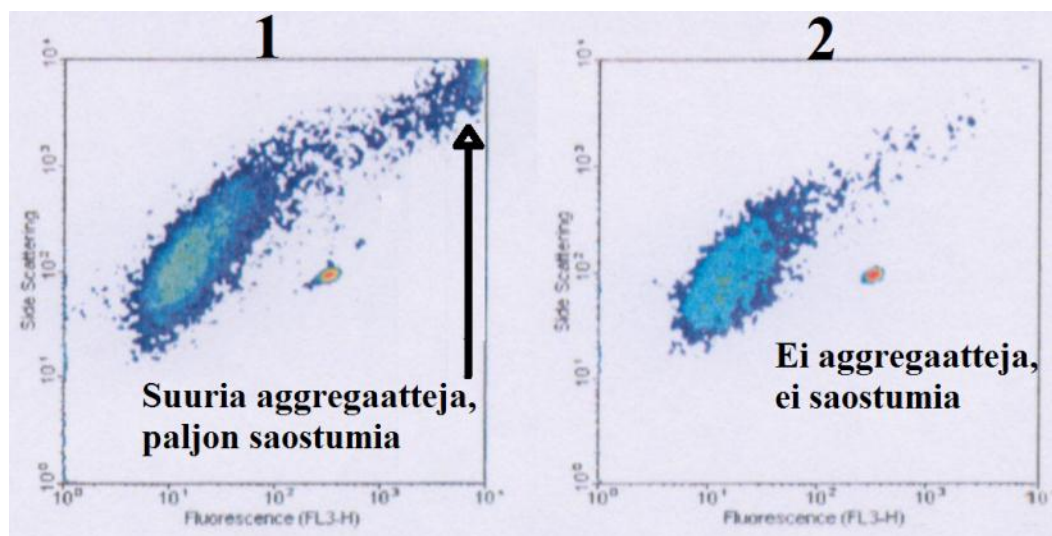


Kuva 35. Optisen laser pihkalaskurin tyypillinen käyrä (käyrä 1) ja tehdas esimerkki (käyrä 2) /68/

Kuvan 35 käyrästä 1 nähdään kuinka oikein toimivan fiksauksen jälkeen kolloidien määrä on selkeästi laskenut eikä halkaisija ole juurikaan kasvanut. Vastaavasti kun fiksatiivi on vääränlainen tai ei toimi oikein, muodostuu agglomeraatteja, jolloin partikkeleiden määrä vähenee hiukan, mutta samalla kasvaa myös partikkelikoko. /68/

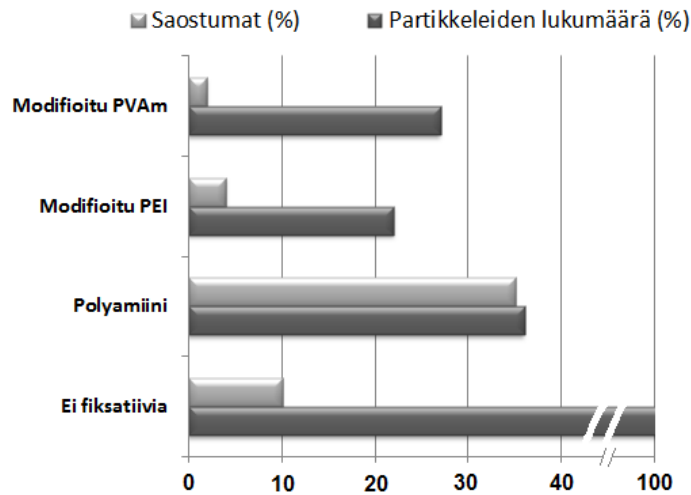
Käyrässä 2 on tehdas esimerkki eräältä kanadalaiselta tarrapaperikoneelta, jossa heikosti toimiva fiksatiivi (EPI) korvattiin toisella kemikaalilla (PVAm). Polyvinylamiinin käyttöönoton myötä fiksaus parantui, josta seurasi paperin reikätasojen lasku puoleen ja koneen likaantumisen ja pesutarpeen väheneminen. /68/

Kuvassa 36 on esitetty toisenlaisen kolloidien ja saostumien tutkintaan käytetyn laitteen, virtaussytometrin (Flow cytometry), käyrä. Siinä y-akseli (side scattering) vastaa partikkeleiden kokoa ja x-akselin (red fluorescence) viittaa partikkelin hydrofobisuuteen. Jokainen piste vastaa ainakin yhtä partikkelia. Fotosytometri eroaa em. pihkalaskurista siinä, että sillä pystytään tutkimaan myös partikkeleiden ja agglomeraattien hydrofobisuutta. /74/75/



Kuva 36. Virtaussytometrin käyriä. /75/

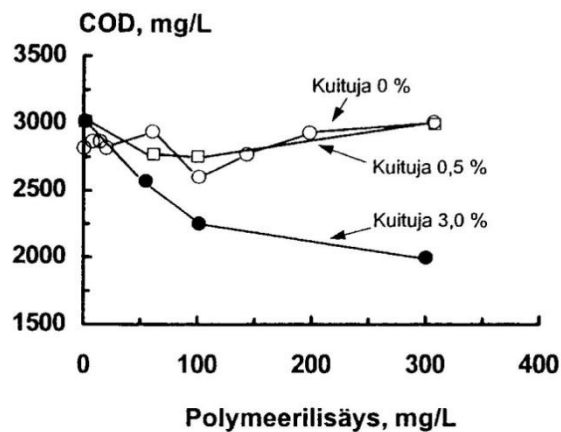
Kuvassa 37 on Bapatin /52/ tutkimuksen tulokset eri fiksatiivien tehosta päällystettyyn hylkyyn. Kuvasta nähdään kuinka polyamiinin käyttö lisää merkittävästi valkopihkasaostumia, kun vastaavasti modifioituilla PVAm:lla ja PEI:llä saadaan haluttu lopputulos.



Kuva 37. Eri fiksatiivien vaste päällystettyyn hylkyyn /52/

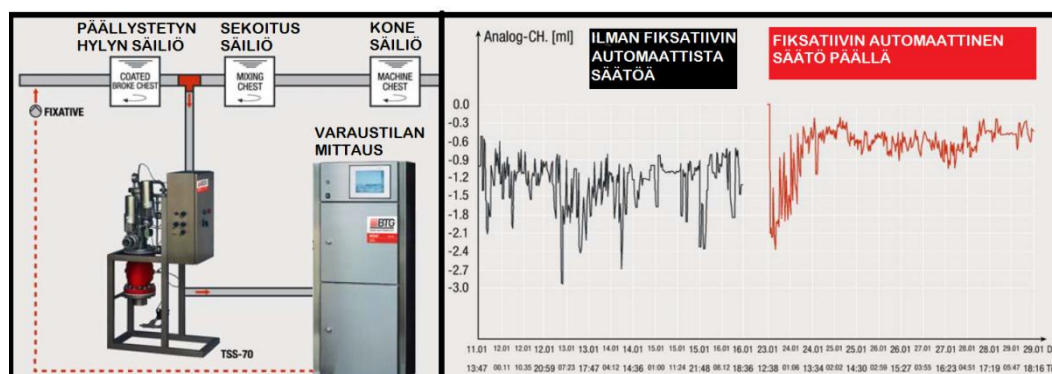
7.2.4 Fiksatiivien annostelutavat ja paikat

Erityyppisillä fiksatiiveilla on eri affiniteetti hydrofobisiin ja hydrofiilisiin häiriöaineisiin, joten toiset soveltuvat paremmin massakomponentteihin ja toiset hylkyyn. Fiksatiivin annostelu on tehokkainta tehdä mahdollisimman lähelle häiriöainelähdettä. Annostelupaikka on tärkeä, koska fiksatiivien tehon kohdistaminen tiettyyn häiriöaineeseen on vaikeaa. Sakeaan massaannosteltaessa myös kolloidien kiinnittyminen kuituainekseen lisääntyy (kuva 38). Tyypillisimmät annostelukohteet ovat hioke, hierre, siistausmassa ja päällystetty hylky, mutta myös lyhyeen kierto- tai sekoitussäiliöön voidaan fiksatiiveja tarvittaessa annostella. /11/18/50/



Kuva 38. Kuituaineksen määrän vaikutus fiksauksen tehokkuuteen/50/

Fiksatiivin annostelun ohjenuorina toimivat prosessin sameus ja varaustila. Annostelu suoritetaan joko manuaalisesti (g/t) tai automaattisesti jatkuvatoimisten sameus- ja varaustilamittausten perusteella. Kuvassa 39 vasemmalla on esitetty erään valmistajan automaattinen annostelujärjestelmä päällystävällä hienopaperikoneella. Järjestelmä perustuu päällystetyn hyllyn jatkuvatoimiseen varaustilamittaukseen ja sen perusteella tehtävään fiksatiivin (PAC) annosteluun. Kuvassa oikealla nähdään automaattisäädön avulla saavutettu stabiloiva vaikutus päällystetyn hyllyn varaustilaan verrattuna ilman säätöä suoritettuun annosteluun. Toimittajan mukaan säädön käyttöönoton jälkeen sekä PAC:n että kationisen polymeerin kulutus laski 25 - 30 % ./77/



Kuva 39. Päällystetyn hyllyn automaattinen säätöratkaisu eräällä päällystävällä hienopaperikoneella (vasemmalla) ja säädön vaikutus varaustilaan (oikealla). /77/

Yhteenvedona voidaan todeta, että fiksatiiveilla on useita eri tavoitteita:

- Sameuden ja COD:n tai varaustilan laskeminen ilman liian voimakasta kolloidien agglomeroitumista ja sitä seuraavaa saostumien muodostumista
- Anionisen materiaalin neutralisointi ja valkopihkan, hydrofobisten kolloidien sekä tahmojen määrän väheneminen prosessivesissä
- Edesauttaa retentioaineiden ja muiden lisäaineiden optimaalista toimintaa
- Ei muodosta muiden prosessikemikaalien kanssa saostumia /67/

7.3 Adsorboivat aineet

Adsorbointi perustuu häiriöainepartikkelin peittämiseen jollakin mineraalipigmentillä, joista yleisin käytössä oleva on talkki. Hydrofobisten häiriöaineiden poistoon käytettävä pihkatalkki eroaa tavallisesta talkista hienojakoisemman partikkelikoon ja alhaisemman anionisuuden muodossa. Se kiinnittyy häiriöaineen pintaan ja pienentää samalla pihkan tahmaavuutta. Talkkia käytettäessä on sitä annosteltava riittävästä, jotta häiriöainepartikkelit peittyvät kokonaan. Tavoitteena on, että ”päällystetyt” häiriöainepartikkelit retentoituvat kuituihin ja poistuvat paperirainan mukana prosessista. /18/50/58/

Toinen yleisesti käytössä oleva häiriöainetta adsorboiva aine on retentioaineena-kin käytettävä bentoniitti, joka adsorboi hydrofiilisiä häiriöainetta. Sen teho perustuu suureen ominaispinta-alaan /50/58/

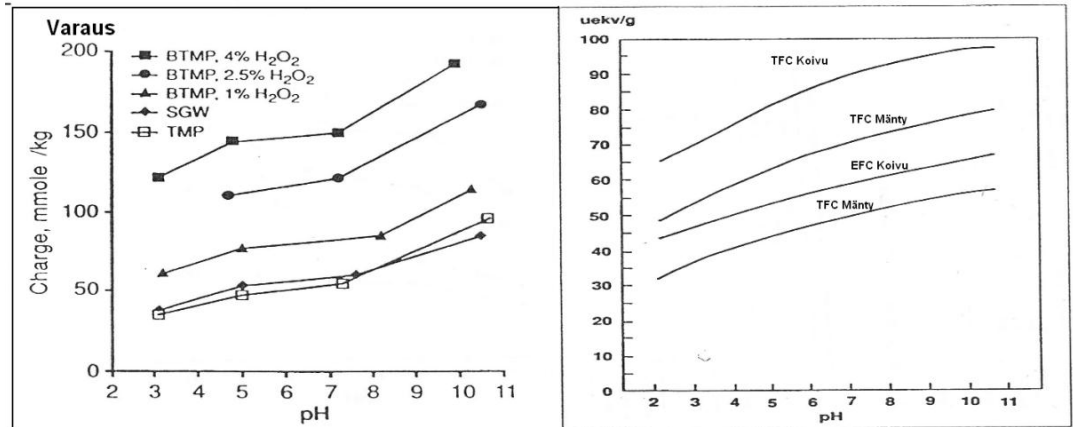
8. MÄRÄNPÄÄN KEMIALLISTA TILAA KUVAAVAT SUUREET

Monimuotoinen massasulppu ja jatkuvasti muuttuvat prosessiolosuhteet tekevät paperiprosessin hallinnasta vaikeaa. Märänpään seuranta ja hallintaa vaikeuttavat osaprosessien suuri lukumäärä, takaisinkytkennät, ristiinkytkennät, korkeat tuotantonopeudet ja lisäainejärjestelmän monimutkaisuus. Prosessin seurantaan ja hallintaan tarvitaan erilaisia mittauksia, joiden määrä ja laatu määräytyvät konekohtaisesti. /18/78/

pH ja lämpötila ovat suurimmassa roolissa märän pään hallinnassa. Muita yleisiä mittauksia ovat sameus, johtokyky, COD ja varaustila. Samaa paperia valmistavilla koneilla voi olla suuriakin vaihteluita eri muuttujien välillä, mutta se ei välttämättä vaikuta negatiivisesti prosessin toimintaan. Sen sijaan prosessin sisäiset vaihtelut eri muuttujissa ovat pääsääntöisesti haitallisia prosessista riippumatta. /78/

8.1 pH, lämpötila ja johtokyky

pH ilmoittaa näytteen happamuuden tai emäksisyyden. Paperiteollisuudessa alle 7 pH:n prosessia kutsutaan happamaksi ja yli 7 neutraaliprosessiksi. pH on märänpään kemian kannalta tärkein parametri, sillä se vaikuttaa lähes kaikkeen. pH vaikuttaa puuaineksen liukenevuuteen. Liukenevuus kasvaa pH:n noustessa ja kynnyksellä pH:na voidaan pitää arvoa 6.5, jonka jälkeen puuaineksen liukenevuus kasvaa voimakkaasti. Hiilihydraateista pektiinien määrä kasvaa merkittävästi. Glukoosin ja galaktoosin määrä lisääntyy vähemmän. Ligniinin liukoisuus kasvaa myös merkittävästi pH:n kasvun myötä. pH taso vaikuttaa eri paperin valmistuksen raaka- ja apuaineiden varaustilaan. Kuvasta 40 nähdään eri massakomponenttien varaustila pH:n funktiona. Varaustila laskee pH:n kasvun myötä. /2/18/79/



Kuva 40. pH:n vaikutus kuituaineksen varaukseen /18/

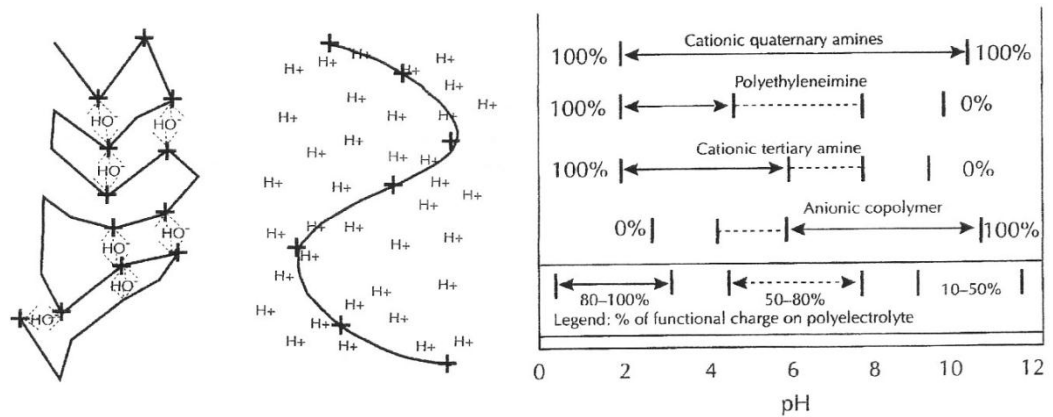
pH vaikuttaa myös muihin muuttujiin kiertovedessä. Kuvassa 41 on esitetty tyyppillisiä arvoja kemiallista tilaa kuvaaville suureille eri paperilajeilla. Kemiantilan lisäksi pH vaikuttaa myös paperikoneen mikrobiologiseen tilaan. Happamissa olosuhteissa (3 – 6 pH:ssa) viihtyvät erityisesti hiivat ja sienet. Neutraalille puolelle siirryttäessä hiivojen ja sienien määrä laskee, mutta vastaavasti bakteerien määrä kasvaa jopa kaksinkertaiseksi. /80/81/

	COD mg O ₂ /l	TOC mg C/l	Con- ductivity μS/cm	pH
Woodfree	40 – 300	20 – 100	400 – 850	5.0 – 8.5
Groundwood cont.	250 – 2000	150 – 750	1000 – 3500	4.5 – 7.4
Waste paper cont.	1000 – 4000 (7500)	500 – 2000 (2500)	800 – 4500 (6000)	4.5 – 7.4
Fresh water	5 – 40	3 – 40	200 – 600	6.0 – 8.5

Kuva 41 pH:n vaikutus kiertoveden kemialliseen tilaan /80/

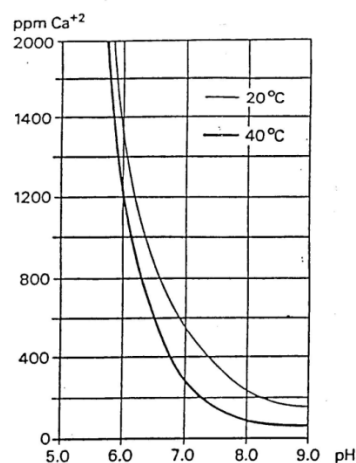
Retentioaineina käytettävät kationiset polymeerit sisältävät amiini-ryhmän, joka sisältää tyyppiatomin. Vedessä vetyionit yhdistyvät amiinien kanssa muodostaen ammoniumsuoloja. Alkalisessa ympäristössä kationinen ammoniumsuola muodostaa neutraalin amiinisuolan. Neutraloitumisen seurauksena kationinen varaus heikkenee, mikä näkyy retentioaineen tehon laskuna. Neutraaleihin olosuhteisiin on kehitetty kationisia tärkkelyksiä ja kvartäärisiä amiineja, joiden kationinen

varaus säilyy laajemmalla pH alueella (kuva 42). pH:n noustessa H^+ -ionit korvautuvat HO^- -ioneilla. Tämä muutos vaikuttaa kationisen polymeerin käyttäytymiseen. (kuva 42). Happamissa olosuhteissa polymeerin kationiset ryhmät hylkivät toisiaan, jolloin polymeeri pysyy lineaarisena. Vastaavasti alkalisissa olosuhteissa polymeeri menettää lineaarisuuttaan ja käpertyy pallomaiseen rakenteeseen. / 82/



Kuva 42. pH:n vaikutus CPAM:n rakenteeseen sekä polyelektrolyyttien varaukseen. /82/

Neutraaliprosessiin siirtymisen pääsyynä on yleensä kalsiumkarbonaatin käyttöönotto. Kalsiumkarbonaatti vaatii neutraaliprosessin, koska sen liukoisuus ja Ca^{2+} -ionien konsentraatio kasvaa voimakkaasti alle 7 pH:ssa (kuva 43). /17/



Kuva 43. pH:n ja lämpötilan vaikutus kalsiumkarbonaatin liukoisuuteen. /17/

Prosessin pH asettuu valmistettavan paperin, käytettyjen raaka-aineiden, valkaisumenetelmien ja pH:n säätö kemikaalien myötä joko happamaksi tai neutraa-

liksi. pH tasolla ei ole merkitystä prosessin toimivuuden kannalta, mutta vaihtelut pH:ssa aiheuttavat ongelmia sekä happamassa että neutraalissa prosessissa. Erityisen hankalia ovat nopeat pH shokit, jotka voivat sijaita kaukana pH:n mittauspisteistä. Hetkelliset pH shokit voivat jäädä kokonaan huomaamatta tai niistä voi näkyä vain pieni heitto tulevassa mittauspisteessä. Liunneen ja dispergoituneen aineksen saostumisen kannalta ei ole merkitystä missä kohtaa prosessia pH:n heitto tapahtuu. Saostumat pääsevät kulkeutumaan saostumakohdasta prosessiveden mukana ympäri kiertovesijärjestelmää ja paperikonetta. /83/

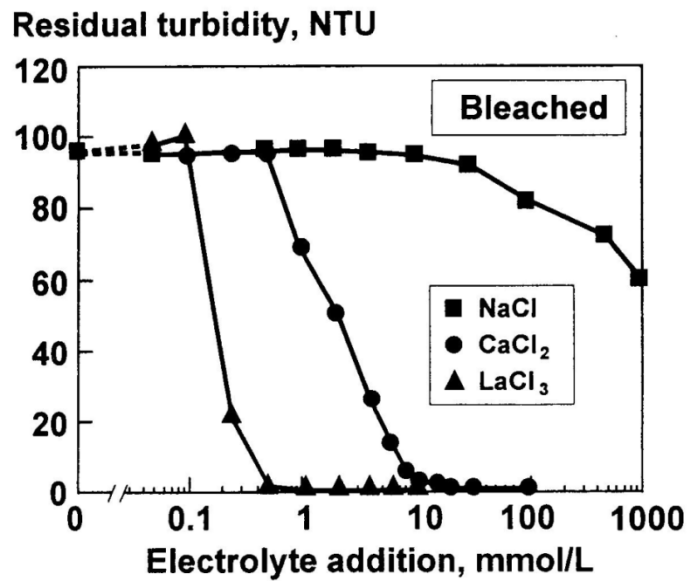
pH:n hallinnan pitäisikin ulottua aina massan valmistuksesta paperikoneelle saakka. pH:n säätäminen ja hallinta kaikissa osaprosesseissa prosessin pituussuunnassa vähentää massakomponenteista tulevien vaihteluiden pääsyä paperikoneelle. pH:n säätäminen vasta paperikoneella on usein myöhäistä ja käytännössä mahdotonta. pH:n säätö aineiden annostelu tulisi suorittaa alhaisessa konsentraatiossa, jotta vältyttäisiin voimakkailta paikallisilta pH shokeilta. /84/

Nykyaikaisilla paperikoneilla käytettävien vesien *lämpötila* on säädetty mahdollisimman korkeaksi. Korkeammassa lämpötiloissa (50 – 55°C) pihkan tarttuvuus on vähäisempää ja mikrobiologinen toiminta on helpommin hallittavissa /68/. Korkea lämpötila lisää merkittävästi puun ja myös muiden aineiden liukoisuutta kiertoveteen. Liunneen aineen konsentraation kasvu lisää edellytyksiä liunneen aineen saostumiselle kiinteään muotoon. Lämpötilan vakioimisella läpi prosessin voidaan kuitenkin estää lämpötilan muutosten laukaisemat saostumat. Joskin se on melko vaikeaa erityisesti integroiduissa prosesseissa, joissa on korkeat lämpötilat massan valmistuksessa ja yleensä pitkät välimatkat. /83/84/

Pitkissä katkoissa voi koneelle tuleva lämminvesi loppua, jolloin joudutaan turvautumaan kylmään veteen. Lämpötilashokin seurauksena liennut aines saostuu erittäin herkästi. Pitkissä seisokeissa koko prosessi pääsee jäähtymään ja se saattaa olla yksi merkittävimmistä ongelmien aiheuttajista konetta käynnistettäessä. Lämpötilalla on siis vaikutusta saostumien syntyyn kahdella eri tavalla. Ensiksi korkea lämpötila kasvattaa liunneen aineen määrää kiertovesissä ja mahdolliset lämpötilan vaihtelut voivat laukaista saostumisen. /83/84/

Paperinvalmistus prosessin *johtokyky* aiheutuu suurimmaksi osaksi liuenneista epäorgaanisista yhdisteistä, joiden koostumus on riippuvainen prosessissa käytävistä raaka-aineista ja kemikaaleista. Happamassa prosessissa liuenneet yhdisteet ovat pääasiassa natriumin ja rikin yhdisteitä, jotka ovat peräisin pH:n säädön ja valkaisun kemikaaleista. Neutraaleissa prosesseissa merkittävän epäorgaanisen liunneen aineen lähde on kalsium. KCL:n tehdaskokeissa johtokyky on reagoinut liunneen kalsiumin muutokseen /85/. Konekohtaisissa ongelmia aiheuttavissa kalsiumkonsentraatioissa on ollut suuria eroja eri prosessien välillä. Joissakin prosesseissa ongelmat ovat alkaneet jo 100 mg/l pitoisuuksissa, kun vastaavasti toisissa liunneen kalsiumin pitoisuus on ollut 880 mg/l, eikä merkittäviä ajettavuusongelmia ole ilmennyt. /83/ Alunaa ja PAC:a käyttävissä prosesseissa esiintyy Al^{3+} -ioneja. Koneenosista ja putkistoista voi kiertovesiin liueta rautaa. Johtokymittaus on epäspesifinen analyysi, joten se kuvaa kaikkien liuoksessa olevien ionien vaikutusta johtokyvyn. /83/84/85/

Johtokyvyn vaihtelut ovat usein peräisin alunan tai PAC annos muutoksista, tuoreveden käytön vähentämisestä, karbonaatin liukenemisestä tai päällystetyn hyllyn osuuden nostosta. Johtokyvyn kasvu laskee kolloidien stabiliteettia, koska kaksoiskerros ohenee (kuva 44). Johtokyvyn kasvu muuttaa myös polymeerien konformaatiota, ja vaikuttaa kuitujen adsorptio-ominaisuuksiin. Em. tekijöistä seuraa johtokyvyn muutosten välitön vaikutus sekä retentioon että vedenpoistoon. /2/73/84/86/



Kuva 44. Johtokyvyn (x-akseli) ja eriarvoisten kationien (Na^+ , Ca^{2+} ja Al^{3+}) vaikutus kolloidien stabiiliteettiin (y-akseli). /84/

8.2 Varaustila

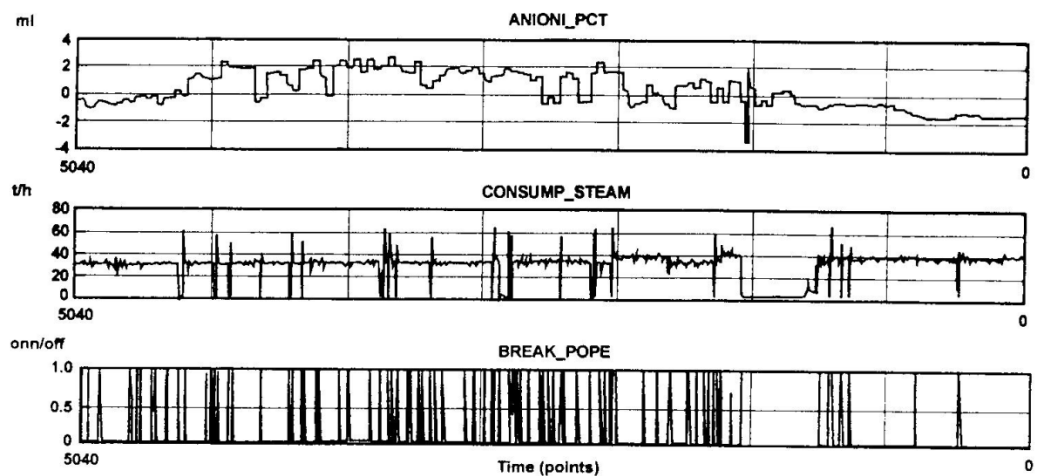
Paperiprosessin varaustilan merkitys on kasvanut ominaisvedenkulutuksen vähentyttyä. Prosessin sulkeutumisen seurauksena anionisten komponenttien rikastuminen prosessissa on kasvanut ja varaustilan hallinta vaikeutunut. Massan varaustila kuvaa kaikkien sulpussa esiintyvien partikkeleiden pintavarausten summaa, joten siitä ei voida suoraan päätellä mikä komponentti aiheuttaa varauksen. /83/84/

Se kuitenkin tiedetään, että anionisuuden kasvu lisää partikkeleiden välillä vallitsevia repulsiivoimia. Suuret repulsiivoimat partikkeleiden välillä tarkoittaa stabiilia dispersiota, mutta eri partikkeleiden retentoituminen voi vaikeutua. Retentoitumisen helpottamiseksi on varaustilaa laskettava lähemmäksi nollaa, jolloin agglomeroituminen on mahdollista. Anionisuuden laskuun käytettävien kationisten kiinnityskemikaalien (fiksatiivien) tarvetta (cationic demand) voidaan arvioida varaustilan avulla. /11/18/86/

Varaustilan laskeminen lähelle nollavarausta on katsottu olevan prosessin hallinnan kannalta hyvä asia. Samalla on kuitenkin muutettu prosessi entistä herkemäksi erilaisille vaihteluille, partikkeleiden stabiilisuuden laskun seurauksena. Tämä on kuitenkin ollut pääasiassa pakon sanelemaa, koska paperin täyteainepi-

toisuutta on kasvatettu, päällystemääriä lisätty ja massan valmistuksesta syntyvän kolloidisen aineksen määrä on kasvanut. Mikäli em. komponentteja ei saada retentoitua paperiin, on seurauksena ajettavuusongelmia. /83/

Kuvassa 45 nähdään kuitenkin tilanne, missä katkojen ja varaustilan välillä on selkeä yhteys. Prosessi on stabiloitunut vasta, kun on siirrytty riittävän kauaksi nollavarauksesta anioniselle puolelle, eli partikkeleiden repulsio on kasvanut. /84/



Kuva 45. Varaustilan vaikutus erään koneen ajettavuuteen. /84/

Varaustilavaihtelut voivat esim. johtua muutoksissa varautuneiden kemikaalien annostelussa, päällystetyn hyllyn käytössä tai vaihteluissa valkaisussa ja pesuvaiheissa integroiduissa tehtaissa. /18/ Homburgin /87/ mukaan hylky on suurin varaustila vaihteluiden aiheuttaja puuvapaisissa prosesseissa. Hyllyssä varaustilaan vaikuttavia tekijöitä ovat OBA:n määrä, kuituresepti, täyteaineen määrä ja päällystetyn hyllyn osuus.

8.3 Sameus ja COD

Sameuden avulla voidaan päätellä dispergoituneen kolloidisen aineen määrää. Käytännössä sameus tarkoittaa massan ”likaisuutta”. Korkea sameus ilmenee suodatetun massan läpinäkymättömyytenä, joka johtuu kolloidisen aineksen suuresta määrästä. Esim. päällystetystä hyllystä peräsin oleva lateksi ja puupihka lisäävät näytteen maitomaisuutta. Mekaanisilla massoilla sameuden on todettu korreloivan pihkamäärien kanssa. Sameuden avulla voidaan päätellä eri kiinnityskemikaalien

tehoa. Sameuden laskiessa kolloidinen aines joko agglomeroituu keskenään tai kiinnittyy kuituihin. /68/78/

Kemiallinen hapenkulutus (COD – chemical oxygen demand) kuvaa vedessä olevien, kemiallisesti hapettuvien aineiden määrää. Prosessivesissä kemiallinen hapenkulutus ilmentää tavallisimmin eloperäisten (orgaanisten) liuenneiden ja kolloidisten aineiden määrää. COD on siis sameuden ohella eräänlainen puhtauden mittari. COD:n määrään vaikuttavia tekijöitä ovat raaka-ainevalinnat, ominaisvedenkulutus, valkaisu- ja prosessin sisäinen puhdistus. Puupitoisen paperinvalmistusprosessin vesistä on tunnistettu ainakin 90 orgaanista yhdistettä. /78/84/

COD:n vaihtelut voivat olla peräisin tärkkelyksen annoksen nostosta tai kationisen tärkkelyksen heikosta retentiosta. /2/ COD:n tyypillinen määrä päällystävän hienopaperikoneen lyhyessä kierrossa on 1000 – 2000 mg/l. /11/

8.4 Ilmapitoisuus

Prosessin sisältämä kaasut ovat pääasiassa ilmaa, mutta kalsiumkarbonaattia sisältävissä prosesseissa muodostuu myös hiilidioksidia. Ilmapitoisuuden kasvu aiheuttaa ongelmia paperikoneella. Ongelmat johtuvat uusien rajapintojen muodostumisesta (kaasu-neste), joihin lukuisat pinta-aktiiviset aineet mielellään asettuvat. Tästä seuraa vaahtoamista, saostumariskin kasvua, pumppujen kapasiteetin laskua, viiraosan vedenpoiston heikentymistä sekä reikiä ja vikoja paperiin. /11/78/83/84/

Kaasut häiritsevät myös optisten ja joidenkin mekaanisten mittaustureiden toimintaa. Kaasut ja erityisesti ilmapitoisuuden vaihtelu voi aiheuttaa vääristymiä lyhyen kierron sakeusmittauksissa. Viiraveden automaattista sakeudensäätöä käytettäessä voi koko lyhyt kierto alkaa huojumaan, kun kemikaalien syöttö menee sekaisin vääristyneiden arvojen takia. Tämä johtaa myös lopputuotteen ominaisuuksien vaihteluun. /11/78/83/84/

9. TARRAPAPERIT

Tarrapaperit voidaan jaotella tarran pinta- ja taustapapereihin. Varsinainen tarra muodostuu laminoitaessa, minkä onnistumiseen on molempien paperien ominaisuuksilla suuri merkitys. /88/

9.1 Pintapapereille tärkeät ominaisuudet

Pintapaperi on tarralaminaatin esille jäävä puoli, jonka ulkoiset ja painatus ominaisuudet korostuvat. Laminoitaessa pintapaperille tärkeitä ominaisuuksia ovat reiättömyys, hyvät profiilit, tiiveys ja z-suunnan suljettu rakenne. Reiät aiheuttavat laminoitaessa katkoja liiman päästessä reikien läpi laminoitikon teloihin. Heikosta z-suuntaisesta tiiveydestä saattaa seurata ns. face bleedingiä, jossa liima tunkeutuu tarran pintapaperin läpi. Laminointi- ja jatkokäsittelyprosessit asettavat mittapysyvyydelle tiettyjä vaatimuksia. Radan leviäminen tai kutistuminen vaikeuttaa kohdistusta ja voi aiheuttaa katkoja. /88/

Pintapapereiden hyvän painatuksen aikaansaamiseksi vaaditaan hyvää formaatiota, korkeaa kiiltoa, opasiteettia, pinta- ja märkäpintalujuutta sekä pölyämättömyyttä. Normaaleista hienopapereista poiketen tarran pintapapereilta edellytetään erittäin hyvää lujuutta myös poikkisuunnassa, koska jatkojalostuksessa pintapaperiin kohdistuu vetoa myös tässä suunnassa. Myös riittävä jäykkyys on tarrapaperille tärkeä ominaisuus. Stanssaus on eräs jatkojalostusvaihe, jossa lujuudet ja jäykkyys korostuvat. Stanssauksessa valmiiseen laminaattiin leikataan stanssilla pintapaperin läpi taustapaperia vasten tarrojen aihiot. Aihioiden väliin jäävä paperi poistetaan roskaratana. Roskarata voi olla kapeimmilta kohdilta vain noin 2 mm leveää. /88/

9.2 Taustapapereille tärkeät ominaisuudet

Taustapapereilla ei ole varsinaista merkitystä lopputuotteen osalta, mutta niiden useat eri ominaisuudet ovat tärkeitä onnistuneen laminaatin kannalta. Taustapaperin paksuusprofiili ja paksuustasot pitäisi olla mahdollisimman tasaiset, jotta stanssaus onnistuu. Stanssauksessa käytetään vakiokokoisia stanssausteriä ja pakkauslaatikoita valmistuserästä toiseen. Paksuusvaihteluiden seurauksena saattaa

ilmetä stanssaamattomia kohtia. Paperin tiiveys ja sileys ovat tärkeitä myös taustapapereille, jotta laminointiin käytettävän silikonin kulutus olisi mahdollisimman vähäistä. Arkkilaminaatilta vaaditaan hyvää nuutattavuutta. Nuuttauksella tarkoitetaan terällä painettavaa heikennyskohtaa, josta jatkokäyttäjä voi katkaista taustapaperin. Hyvä nuutattavuus edellyttää riittävää jäykkyyttä, pientä paksuus hajontaa ja hyvää formaatiota./88/

10. KIRJALLISUUSOSAN YHTEENVETO

Kirjallisuusosan aluksi käsitellään työn aiheeseen läheisesti liittyviä täyteaineita. Täyteaineita käytetään paperissa kustannuksien alentamiseksi ja painatusominaisuuksien parantamiseksi. Täyteainepitoisuuden kasvu kuitenkin vaikuttaa negatiivisesti paperiprosessin toimintaan ja laskee paperin lujuutta. Täyteainepitoisuuden noston haittavaikutusten kompensoimiseksi on tiettyjä keinoja. Täyteaineen annostelupaikalla voidaan vaikuttaa täyteaineen käyttäytymiseen prosessissa. Nyky päivänä sekoitustekniikan kehittyttyä on tullut mahdolliseksi annostella täyteaineet lähemmäksi perälaatikkoa, jolloin prosessiviive ei vaikuta merkittävästi täyteaineiden ominaisuuksiin.

Retention osuudessa käydään aluksi lävitse retention merkitystä ja eri retentiomekanismeja. Retentiolla on erittäin suuri merkitys tasaisen ja toimivan paperin valmistuksen kannalta. Eri komponenttien riittävä kiinnittyminen paperirainaan mahdollistaa kustannustehokkaan, helposti hallittavan ja puhtaan prosessin sekä tasa-laatuisen paperin. Retention säätöratkaisulla voidaan vaikuttaa lyhyen kierron stabilisuuteen. Retention perustella tehtävä säätö ei ole paras mahdollinen ratkaisu, koska se kuvaa kahden sakeuden suhdetta. Häiriötilanteessa muutos näkyy molemmissa sakeuksissa, jolloin retentionissa ei välttämättä tapahdu suurtakaan muutosta. Stabiilimpi lyhyt kierto saavutetaan, kun hallitaan sekä perälaatikon että viiraveden sakeuksia.

Retentionon vaikuttavia tekijöitä on prosessissa erittäin monta aina rakenteellisista ratkaisuksista kemiantilan muutoksiin. Valitulla retentioainesysteemillä voidaan myös vaikuttaa muodostuvan retention suuruuteen. Jokaiselle prosessille parhaiten sopivat aineet joudutaan etsimään laboratoriokokeiden ja koeajojen avulla. Retentioaineita kehitetään jatkuvasti ja nykyiset järjestelmät ovat usein monen eri komponentin kokonaisuuksia. Useat eri paperin valmistuksen viime aikojen muutokset, kuten vesikiertojen sulkeminen, neliömassojen lasku, nopeuksien kasvu, lisääntynyt täyteaineen käyttö ovat lisänneet retentioainesysteemiin kohdistuvia vaatimuksia. Perinteisen mikropartikkeliteknikan tilalle on tullut erilaisia mikropolymeerin ja mikropartikkelin yhteiskäyttöön perustuvia systeemejä.

Kolloidit ovat merkittävässä osassa täyteainepitoisuuden nostossa, retentiossa ja saostumien muodostumisessa. Täyteainepitoisuutta nostettaessa kolloidisen täyteaineksen määrä lisääntyy prosessissa, joten kolloidien vuorovaikutusten ja stabiilisuuden tunteminen on tärkeää. Retentiotapahtumassa kolloidien hallittu kiinnittyminen paperirainaan on toimivan paperinvalmistusprosessin elinehto. Vastaavasti kolloidien hallitsemattomasta agglomeroitumisesta on seurauksena prosessia likaavia ja katkoja aiheuttavia saostumia

Paperinvalmistuksen raaka-aineiden, tuoreveden ja lisäaineiden mukana prosessiin pääsee häiriöaineita, jotka vaikeuttavat prosessin hallintaa, laskevat kemikaalien tehoa ja muodostavat saostumia. Saostumat kiinnittyvät herkästi koneen osiin tai paperiin, josta seuraa katkoja ja pesutarpeen kasvua. Saostumat ovat joko mikrobiologista, orgaanista tai epäorgaanista alkuperää, mutta usein saostumista löytyy kaikkia näitä komponentteja. Ongelmallisimmat komponentit ovat puupihka, päällysteen lateksit ja monenarvoiset kationit. Saostumat voivat muodostua useilla eri mekanismeilla, joiden selvittäminen on usein vaikeaa. Pihkan ja lateksipartikkelit voivat agglomeroitua keskenään, liuenneet aineet voivat saostua ylikylläisen tilan seurauksena tai lk-aines voi adsorboitua suoraan eri pintoihin. Vaahtoaminen ja korkea ilmapitoisuus eivät varsinaisesti aiheuta saostumia, mutta ovat välillisesti mukana keräämässä hydrofobisia kolloideja yhteen ja lisäämässä saostumisriskiä.

Häiriöaineiden torjuntaan käytetään erilaisia keinoja, joita ovat adsorbointi, disbergointi ja kationiset kiinnittimet (fiksatiivit). Adsorboinnissa häiriöainepartikkelit päällystetään jollakin mineraalipigmentillä, esim. talkilla tai bentoniitilla. Dispergoitaessa häiriöainepartikkeleiden pintaan kiinnitetään, joko anionisia, kationisia tai nonionisia aineita, jotka lisäävät sähköisiä repulsiovoimia tai estävät mekaanisesti häiriöainepartikkeleiden agglomeroitumisen.

Fiksatiiveilla häiriöpartikkelit pyritään kiinnittämään kuituihin, jolloin ne poistuvat hallitusti paperirainan mukana prosessista. Fiksattavat häiriöainepartikkelit voivat myös muodostaa keskenään agglomeraatteja ja retentoitua mekaanisesti rainaan. Liian voimakas agglomeroituminen voi johtaa saostumien muodostumiseen, jolloin fiksatiivien käyttö kääntyy alkuperäistä tarkoitusta vastaan. Fiksatiiveilla voidaan myös pyrkiä varaustilan hallintaan, jolloin partikkelit retentoituvat

helpommin ja retentioaineiden toimintaedellytykset paranevat. Fiksatiivien tehoa voidaan arvioida eri mittauksilla, joita ovat sameus, COD ja em. varaustila.

Märänpään kemiallista tilaa voidaan seurata erilaisilla mittauksilla. Tärkeimmät mittaukset ovat pH ja lämpötila, jotka vaikuttavat merkittävästi märänpään olosuhteisiin ja toimivuuteen. Muita mittauksia ovat johtokyky, varaustila, sameus, COD, ilmapitoisuus. pH vaikuttaa puukomponenttien liukenevuuteen ja eri raaka- ja lisäaineiden varaustilaan. pH:n noustessa yli 6,5 liukeneminen kasvaa voimakkaasti, samoin lämpötilan nousu lisää puuaineksen liukenevuutta. Sameus kuvaa näytteessä olevan kolloidisen aineksen määrää ja COD liunneen orgaanisen aineksen määrää, eli molemmat ovat eräänlaisia puhtauden mittareita. Varaustila määrittää kaikkien näytteessä olevien komponenttien yhteenlasketun kokonaisvarauksen, jonka avulla voidaan esim. päätellä anionisen häiriöaineksen määrää ja fiksatiivien tarvetta.

KOKEELLINEN OSA

11. TYÖN TAUSTAA JA TAVOITE

11.1 Lähtökohta

Lähtökohtana oli PK 3:lla esiin tulleet ajettavuusongelmat. PK 3:n pohjapaperin täyteainepitoisuuden nostaminen ja vakiinnuttaminen raskaiden pintapapereiden tavoitetasolle (17 %) ei ollut onnistunut toivotulla tavalla. Koneen ajettavuus menetettiin täyteainepitoisuutta nostettaessa ja siirryttäessä matalan tuhkatason lajista korkean tuhkan pintapapereihin. Ajettavuuden heikkenemisen aiheuttivat täyteainepitoiset saostumat, joista seurasi katkoja erityisesti päällystysasemalle. Täyteainepitoisuuden noston ja havaittujen kalsiumkarbonaattisaostumien seurauksena koneella saattoi olla yli 10 ratakatkoa vuorokaudessa.

Huonojen ajojaksojen aikainen retention säätö perustui tyypilliseen kaksikomponenttijärjestelmään, jossa retentiota säädettiin kationisella polymeerillä ja mikropartikkelilla. Täyteainepitoisuutta nostettaessa kationisen polymeerin annos nousi PK 3:lla jopa yli 600 g/t. Mikropartikkelina käytetyn bentoniitin annos vaihteli 2000 - 2500 g/t:n välillä. Korkeasta polymeerin annoksesta huolimatta täyteaineretentiossa ei päästy yli 30 %:n. Huonojen ajojaksojen ja alhaisen täyteaineretention seurauksena tavoitetuhkatasoa laskettiin 13 %:iin. Alhaisemmalla tuhkatasolla koneen ajettavuus ja täyteaineretentio paranivat, eikä täyteainesaostumia ilmennyt. Myös retentioaineiden annokset putosivat täyteainepitoisuuden laskun myötä. Kationisen polymeerin annos laski 200 g/t tasolle ja bentoniitin vakioannokseksi muodostui 2000 g/t.

Kustannustekijät kuitenkin pakottivat etsimään uusia keinoja tavoitetuhkatason saavuttamiseksi. Pintapapereiden ajettavuuden ja täyteaineretention parantamiseksi koneelle otettiin käyttöön kolmas retentioainekomponentti, anioninen mikropolymeeri. Anionisen mikropolymeerin käyttöönotolla pyrittiin parantamaan täyteaineretentiota raskailla pintapapereilla. Retentiosysteemin uudistuksen jälkeen retentiota säädettiin mikropolymeerillä ja kationisella polymeerillä. Tutkimustyön

aloitusajankohtana mikropolymeeri oli juuri otettu käyttöön täyteainepitoisuuden ollessa kuitenkin edelleen 13 %:n tasolla.

11.2 Tavoite

Työn tavoitteena oli nostaa raskaiden pintapapereiden tuhkapitoisuus lajikohtaiseen tavoitteeseen koneen ajettavuuden pysyessä hyvänä ja näin saavuttaa parempi tuottavuus ja alhaisemmat kustannukset. Tavoitteeseen pyrittiin etsimällä prosessitekniisiä keinoja ja optimoimalla sekä retentioainesysteemissä olevia että siihen lisättyjä retentioaineiden annoksia ja koostumuksia. Korkeammat paperin tuhkatasot asettavat käytettävän retentiosysteemin uuteen tilanteeseen, johon oli tavoitteena löytää optimaalisin ratkaisu eri retentioaineiden suhteen.

12. PROSESSIKUVAUS

Jämsänkosken PK 3 on UPM Kymmene Oyj:n tarrapaperikone, jonka lajeihin kuuluvat puuvapaat tarran pinta- ja taustapaperit. PK 3 käynnistettiin vuonna 1960, jonka jälkeen sitä on modernisoitu useasti. PK 3:n rataleveys on 4,4 m ja sen rakenteellinen maksiminopeus on 1200 m/min.

12.1 Tuotteet

Tarrapaperit ovat mänty- ja koivusellusta valmistettuja päällystettyjä tai pintalii-mattuja erikoispapereita, jotka joko soft- tai superkalanteroidaan. PK 3:lla ajettavat tarrapaperit voidaan jaotella tarran pinta- ja taustapapereihin. Pintapaperit ovat joko toispuoleisesti päällystettyjä, pigmentoituja tai päällystämättömiä papereita. Pintapaperille painetaan tai kirjoitetaan haluttu informaatio ja se voidaan kiinnittää haluttuun kohteeseen liiman avulla. Taustapaperi eli irrokepaperi suojaa tarrapaperin liimapintaa ja sen pitää irrota helposti tarrapaperista. Tarran taustapaperina käytetään joko tiivistä superkalanteroitua glassine tyyppistä voimapaperia tai pigmenttipäällystettyä voimapaperia.

PK 3:n asiakkaat laminoivat pinta- ja taustapaperin yhteen, jolloin muodostuu laminaatti. Heidän asiakkaansa taas painavat esimerkiksi UV-flexo-painomenetelmällä kuvan laminaatin pintapaperin puolelle. Painetun laminaatin pintapaperi irrotetaan etiketöintilinjalla ja liimataan tuotteen, esimerkiksi säilykepurkin, kylkeen. Muita tarroille tyypillisiä käyttökohteita ovat hintalaput, etiketit, postimerkit, osoitetarrat, mainostarrat ja tuotetarrat. PK 3:lla ajettavien tarrapapereiden neliöpainot vaihtelevat välillä 52 - 90 g/m².

Tarrapapereiden laatuvaatimukset ovat merkittävä tekijä niiden valmistusprosessissa. Pinta- ja taustapapereiden yhteiskäyttö laminoinnissa ja useat eri jatkojalostusprosessit korostavat paperin virheettömyyttä ja asiakkaan haluamia ominaisuuksia. Pinta- ja taustapapereissa olevat viat lisäävät hävikin kaksinkertaiseksi laminointivaiheessa. Vika toisessa paperissa tarkoittaa yleensä myös toisen paperin hylkäämistä ja laminoinnin epäonnistumista. Paperista johtuvat viat lopputuotteessa voivat tulla vieläkin kalliimmiksi, koska paperin valmistajan korvausvastuu tällaisissa tapauksissa ulottuu myös jatkojalustus vaiheisiin.

12.2 Raaka-aineet

12.2.1 Tuoremassat

PK 3:lla tuoremassoina käytetään koivu- ja havuselluja, jotka toimitetaan paalita-varana sellusillalle. Sillalla on molemmille sellukomponenteille omat kuljettimet, joihin sellupaalit asetetaan. Sellupaalit puretaan langanpoistolaitteen lävitse koivu- ja havusellujen omiin pulppereihin. Pulpperoidut sellukomponentit pumpataan omiin kyypeihinsä, jotka toimivat sellujen varastosäiliöinä. Kyypeistä sellut pumpataan sakeussäädön läpi jauhimille. Koivulinjassa on sarjassa kaksi kartiojauhinta ja mäntylinjassa on sarjassa kolme kartiojauhinta. Sellut jauhetaan lajikohtaisiin freeness tavoitteisiin, jonka jälkeen ne pumpataan virtausmittauksen ja säätöventtiilin kautta 3,7 % sakeudessa sekoitussäiliön annostelutukkiin. Havusellun osuus tuoremassavirtaamasta vaihtelee 20 - 35 % ja lehtisellun 65 - 80 % välillä.

12.2.2 Hylky

PK 3:lla muodostuu katkoissa kahta erilaista hylkykomponenttia. Pintaliimaus- ja päällystysvaiheiden jälkeen paperista muodostuva hylky on päällystettyä hylkyä. Se pulpperoidaan päällystysaseman, soft-kalanterin tai rullaimen pulppereissa. Lisäksi pituusleikkurin ja URK:n reunanauhoista sekä rullahylystä muodostuva hylky luetaan päällystetyksi hylkyksi. Päällystämätön hylky on peräisin paperikoneen alkuosalta, ennen mitään käsittelyvaiheita. Päällystämätöntä hylkyä ajetaan katkotilanteessa nokkakyypin ja SymSizerin pulpperin kautta. Nokkakyypiin ajetaan myös viiraosan reunapilleiltä leikkaantuva reunanauha.

12.2.3 Täyte- ja lisäaineet

Täyteaineena PK 3:lla käytetään PCC:tä eli saostettua kalsiumkarbonaattia. Kalsiumkarbonaatti toimitetaan valmiiksi lietettyinä rekkakuljetuksina tehtaalte. PCC on lievästi anionista dispergoinnista johtuen. Täyteaineen annostelu tapahtuu viirakaivon jälkeen sekoituspumpun imupuolelle. Prosessissa kiertää myös muita täyteaineita kuten kaoliinia ja talkkia, jotka ovat peräisin päällystetyn hyllyn mukana kulkeutuneista päällystepigmenteistä. Täyteainemäärät vaihtelevat lajikohtaisesti 5 %:sta 21 %:iin.

Nykyinen PK 3:n Retentioainesysteemi koostuu useasta eri retentioainekomponentista. Kaikkien retentioon vaikuttavien komponenttien annostelu ei kuitenkaan perustu niiden toimintaan retentioaineina. Polyalumiinikloridi (PAC) ja massatärkkelys vaikuttavat välillisesti retentioon, vaikka niitä ei varsinaisesti käytetä retention säätöön. Massatärkkelyksen käyttö prosessissa perustuu pääasiassa sen lujuuksia parantaviin ominaisuuksiin sekä sen toimintaan ASA:n suojakolloidina. Massatärkkelystä annostellaan sakean massan joukkoon sekoitussäiliön pumpun imupuolelle, sekä hydrofobiliima ASA:n suojakolloidina konesihdin jälkeen. PAC:ia annostellaan viirakaivon jälkeen. PAC:ia käytetään retentoitumattoman ASA:n suoja- ja kiinnitysaineena.

SymSizerilla paperin pintaan applikoitava pintaliima ja päällystysasemalla suihkutettava pasta sisältävät suuren määrän erilaisia lisäaineita. Pintaliima on joko peruna- tai maissitärkkelystä. Pastan komponentteja ovat PCC, kaoliini, talkki, lateksi, CMC, kalsiumstearaatti, vaahdonestoaine, lipeä, muovi, kovete ja optinen kirkaste. Varsinaisesti paperin valmistusprosessiin annostellaan väri, kationiset ja anioniset retentioaineet, ASA-hydrofobiliima, massatärkkelys, limantorjunta- ja vaahdonestokemikaalit.

12.3 Paperikoneen rakenne

PK 3:n viiraosa on tyypiltään symformer MB ja se koostuu tasoviiraosasta ja formeriviiraosasta. Tasoviiraosan alussa sijaitsevat rintatela ja rintapöytä. Rintapöytä on ensimmäinen varsinainen vedenpoistolaite viirapöydällä, johon perälaatikosta tuleva massasuihku osuu. Rintapöydän jälkeen on 5 foililaatikkoa, jotka toimivat ensimmäisinä varsinaisina vedenpoistoeliminä.

Puristinosa on Sym Press II B tyyppinen, jossa on 3 puristinnippiä muodostettu samalla neljän telan paketilla. 1. puristin on tyyppillinen kaksoishuopapuristin, jossa alatelana on taipumakompensoitu uratela ja ylätelana puristimen imutela. 2. puristimen muodostavat samainen puristimen imutela ja valrok-pintainen taipumakompensoitu keskitela. 3. puristin muodostuu keskitelasta ja polyuretaanista valmistetusta sukalla päällystetystä kenkätelasta.

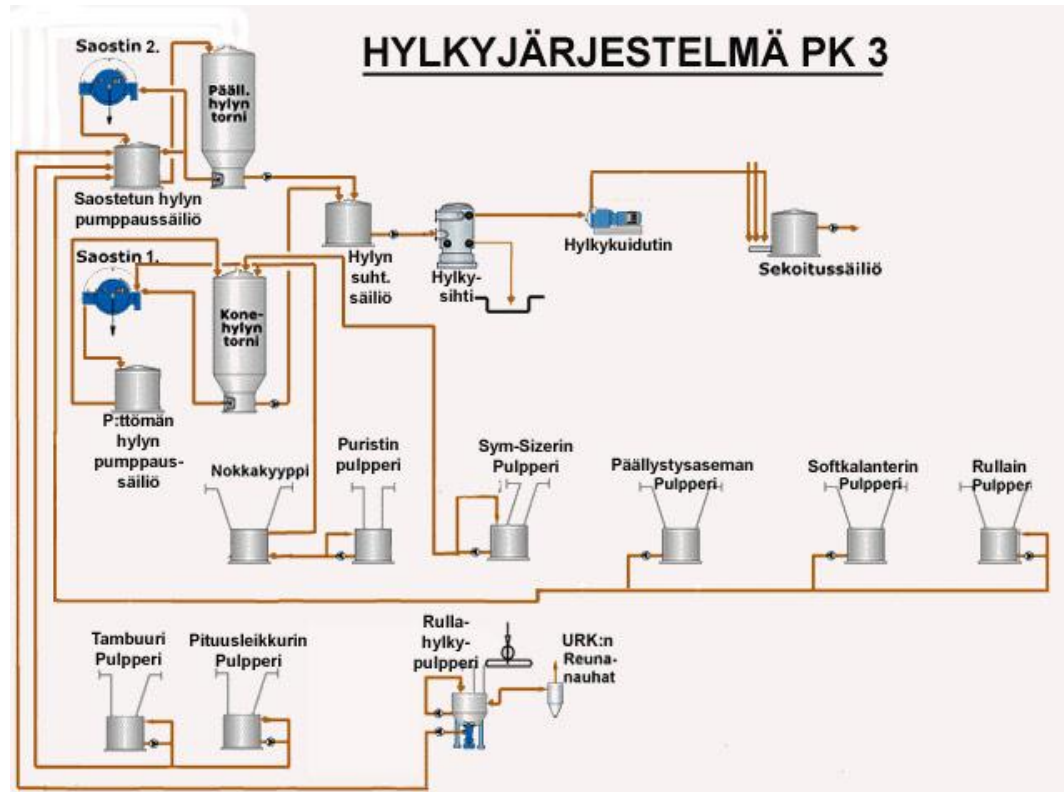
Kuivatusosan muodostavat 43 kuivatussylinderiä, jotka ovat jaettu kuuteen eri kuivatusryhmään. Neljä ensimmäistä ryhmää (30 sylinteriä) muodostavat alku-

kuivatusosan. Ryhmillä 1. ja 2. on yksiviiravienti, jossa alatelat ovat kylmiä UNO-teloja. Ryhmillä 3 ja 4 on kaksiviiravienti. Kuivatusryhmä 5. sijaitsee SymSizerin ja infrapunakuivaimen jälkeen. Päällystysaseman ja sen jälkeisen leijukuivaimen jälkeen on kuudes kuivatusryhmä, joka on muista ryhmistä poiketen avohuuva. Nämä ryhmät muodostavat jälkikuivatusosan. Kummatkin ryhmät ovat toteutettu kaksiviiravientikonseptilla. 6. Ryhmän jälkeen paperi voidaan on-line kalanteroida softkalanterilla. Paperin rullaus tehdään poperullaimella. Jälkikäsitteily koostuu superkalanterista, kantotela pituusleikkurista, uudelleen rullauskoneesta ja hylkyrullagiljotiinista.

12.4 Hyllyn käsittely

Nokkakyypistä ja puristinpulpperista hylky pumpataan suoraan hylkysaostin 1:lle, josta se putoaa päällystämättömän hyllyn pumppaussäiliöön. SymSizerin pulpperista hylky pumpataan suoraan päällystämättömän hyllyn torniin. Päällystämättömän hyllyn tornista hylkyä voidaan kierrättää edelleen saostimen kautta. Päällystetty hylky pumpataan pulppereilta päällystetyn hyllyn pumppaussäiliöön ja siitä edelleen päällystetyn hyllyn torniin. Päällystettyä hylkyä voidaan myös saostaa hylkysaostin 2:lla. Annosteltava hylky pumpataan sakeussäädön läpi hyllyn suhteutussäiliöön, jossa molemmat hylkykomponentit sekoittuvat halutussa suhteessa. Hyllyn suhteutussäiliöstä annosteltava hylky pumpataan sakeussäädön, hylkysihdin ja hylkykuiduttimen kautta sekoitussäiliön jakotukkiin.

PK 3:n ja rinnakkaiskoneen hylkyjä voidaan pumpata ristiin hylkytornien täytyessä. PK 3:lta voidaan pumpata päällystettyä hylkyä päällystysaseman, softkalanterin ja rullaimen pulppereista PK 4:n päällystetyn hyllyn torniin. Lisäksi päällystämättömän hyllyn tornista voidaan pumpata hylkyä PK 4:lle. Vastaavasti rinnakkaiskoneelta voidaan myös pumpata PK 3:n päällystetyn hyllyn torniin hylkyä. Kuvassa 46 on esitetty PK 3:n hylkyjärjestelmä.



Kuva 46. PK 3:n hylkyjärjestelmä

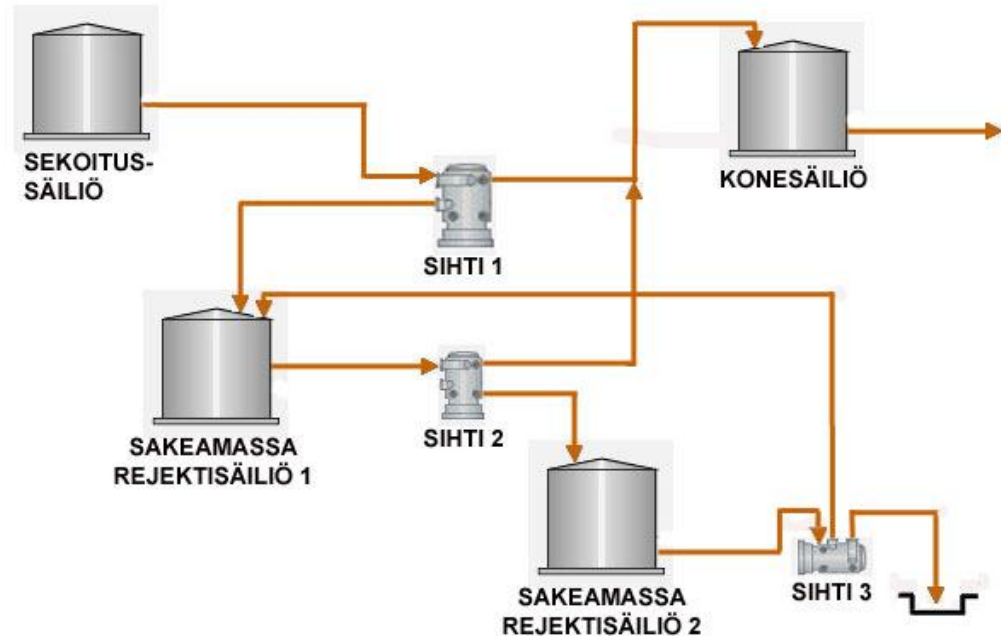
12.5 Massojen annostelu

Eri sellulaadut ja hylky annostellaan 3,7 %:n sakeudessa sekoitussäiliön jakotukkiin. Jakotukista pumpataan myös apumassaa kiekkosuotimelle. Osa annosteltavasta koivumassasta pumpataan suoraan konesäiliöön, sakeanmassan lajittelun riittämättömän kapasiteetin vuoksi. Tuoremassojen annostelu suhteet riippuvat ajettavasta lajista. Lehtisellun suhde vaihtelee 65 - 80 % välillä ja havusellun suhde on 20 - 35 %. Hylkysuhde määräytyy prosenttiosuutena tuoremassamäärästä. PK3:lla hylkyä pyritään annostelemaan 65 %.

Sekoitussäiliön ja konesäiliön välissä sijaitsee sakeanmassan lajittelu (kuva 47). Sekoitussäiliöstä annosteltava massa pumpataan sakeamassasihti 1 syöttöön. Sakeamassa sihti 1 aksepti johdetaan konesäiliöön ja rejekti sakeanmassan rejektisäiliöön 1. Rejektisäiliöstä 1 massa pumpataan rejektisihti 2 syöttöön, jonka aksepti menee 1 sihdin akseptin kanssa konesäiliöön. Rejektisihdin 2 rejekti johdetaan rejektisäiliöön 2. Rejektisäiliöstä 2 massa pumpataan kolmannen portaan sakeamassasihdin syöttöön. Sakeamassasihdin 3 aksepti palautuu rejektisäiliöön 1

ja rejekti johdetaan kanaaliin. Kuvassa 48 on esitetty PK 3:n sakeanmassan lajittelu.

SAKEAMASSAN LAJITTELU PK 3



Kuva 47. Sakeanmassan lajittelu PK 3:lla

12.6 Vesisysteemi ja lyhyt kierto

12.6.1 Tuore- ja kiertovesi

PK 3:n käyttämä prosessivesi on ns. kiertovettä, jolloin se sisältää kaiken aikaa jonkin verran kuitua ja täyteainetta. Kiertovesisysteemi on lähes suljettu järjestelmä, jossa sama vesi kiertää kuitujen talteenoton ja varastoinnin jälkeen uudelleen käyttöön. Pieni osa vedestä poistuu kanaaliin ja tilalle otetaan uutta kemiallisesti puhdistettua vettä. Tulevaisuuden tavoitteena on jatkuva tuoreveden käytön vähentäminen ja prosessin vesikierron sulkeminen.

Lyhyessä kierrossa viiraosan formerin vesisäiliöön kerätyt imulaatikoiden vedet pumpataan viirakaivoon, josta sitä käytetään konesäiliöstä tulevan sakean massan laimennukseen.

Kiertovesisäiliö toimii pitkästä kierrosta tulevien puhdistamattomien kiertovesien keräilysäiliönä. Viiraosan vedet tulevat säiliöön viirakaivon ylijouksuna. Säiliöön tulevat vielä imupumppujen Sulzer-kaivon vesi sekä hylkysaostajien suihkujen ja hylkymassasta poistama vesi. Kiertovesisäiliön vettä käytetään sakeussäätöihin.

Kiertovesisäiliön pumpulla pumpataan vesi kiekkosuotimelle tai kiertovesitorneihin. Torneja on kaksi, sellunhajotustorni sekä paperikoneen kiertovesitorni. Kiertovesitornin veden käyttökohteita ovat hyllyn hajotus nokkakyypissä ja paperikoneen pulppereilla sekä pituusleikkurin ja rullahyllyn pulppereissa.

Paperikoneelle ja sen oheistoimintoihin otettava vesi voidaan jaotella mekaaniseen ja kemialliseen veteen. Mekaanisen veden valmistus tapahtuu poistamalla järvivedestä mekaanisen karkea- ja hienosiivilöinnin avulla mekaaniset epäpuhtaudet kuten roskat, siitepölyn ja hiekan. PK 3:lla mekaanisen veden käyttö rajoituu kohteisiin, joista se ei pääse varsinaiseen paperikoneprosessiin mukaan. Prosessivetenä mekaanisen veden käytön estää sen tummuus. PK 3:lla mekaanista vettä käytetään mm. pesuletkuissa, Nash-pumppujen tiivistevetenä sekä eri käyttökoneikkojen ja öljykiertojen jäähdytyksissä.

Tarrapaperin ominaisuudet edellyttävät prosessivedeltä puhtaustasoa, jota ei järvi-vettä mekaanisesti puhdistamalla voida saavuttaa, joten prosessiveden täydennykseen käytetään kemiallisesti puhdistettua vettä. Kemiallisesti puhdistettua vettä käytetään kaikissa niissä kohteissa, joista se voi joutua paperikoneen prosessiin mukaan, kuten esim. lisäaineiden valmistuksessa, tiivistevetenä jne.

12.6.2 Kuidun talteenotto

PK 3:n viimeisin suuri investointi on tehty hiljattain kuidun talteenoton parantamiseksi. Vanhanaikainen ja puhdistusteholtaan riittämätön laskeutusallas (Krazer) korvattiin kiekkosuotimella. Suotimen syöttöön tuleva vesi pumpataan pitkän kierron syöttösäiliönä toimivasta kiertovesisäiliöstä. Kiekkosuotimen syöttövirtaan lisätään myös apumassaa ja kiekkosuotimelta takaisin kierrätettävää sameasuodosta. Uusi kiekkosuodin erottelee suodatettavan veden kolmeen eri jakeeseen suodosten puhtauden perusteella. Ensimmäinen saatava jae on sameasuodosta, jota syntyy suodatuksen alkuvaiheessa. PK 3:lla kaikki sameasuodos palaute-taan kiekkosuotimeen syöttöön takaisin. Kirkassuodos on sameasuodosta puh-

taampaa jaetta, jota suotautuu suoduskakun tiivistymisen jälkeen. Kirkassuodosta pumpataan kirkassuodossäiliöstä kiertovesitorniin ja mahdollisesti kanaaliin. Kirkassuodosta käytetään myös kiekkosuotimen omilla pesu- ja pudotussuihkuissa. Superkirkasta suodosta muodostuu suodatus tapahtuman loppuvaiheessa, kun muodostunut suoduskakku on kaikista tiiveimmillään. Superkirkassuodosta pumpataan superkirkassuodossäiliöstä suihkuvesisihdin kautta suihkuvesisäiliöön, josta sitä käytetään erilaisissa pesusuihkuissa. Superkirkassäiliöstä on ylijoukko kirkassuodossäiliöön. Kaikkiin em. säiliöihin on täyttölinja myös kemiallisesti puhdistetun veden linjasta.

Varsinainen massakakku pestään lopuksi irti kiekkosuotimen viirasektoreista irrotus suihkujen avulla. Massakakku putoaa kiekkojen välissä olevia kouruja pitkin purkuruuville. Pudotettu massakakku laimennetaan kiertovedellä ja puretaan ruuvilla suodosmassasäiliöön. Suodosmassasäiliön jälkeen massa laimennetaan 4,6 %:n annostelusakeuteen ja pumpataan sekoitussäiliöön

12.6.3 Lyhyt kierto

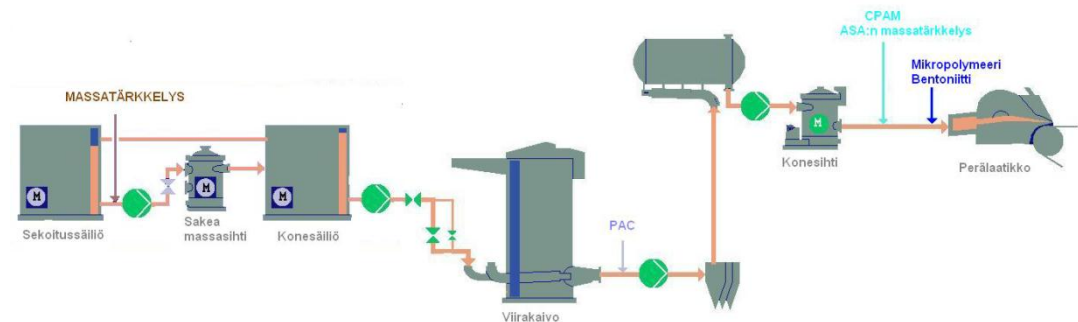
Konesäiliöstä 3,6 %:n sakeudessa oleva massa pumpataan neliömassa venttiilien kautta viirakaivon alaosaan. Neliömassan karkea- ja hienosäätö venttiilin avulla säädetään perälaatikkoon annosteltavan massan sakeutta. Viirakaivon vedellä laimennetaan perälaatikkoon annosteltava massa haluttuun sakeuteen ja pumpataan PP-1 pumpulla PP-laitoksen ensimmäiseen vaiheeseen. Kolmivaiheisen PP-laitoksen ensimmäisen vaiheen aksepti johdetaan ilmanpoistosäiliöön ja rejekti 2-vaiheen syöttöön. 2-vaiheen aksepti johdetaan ilmanpoistosäiliöön ja rejekti 3-portaan syöttöön. 3-portaan aksepti johdetaan takaisin viirakaivoon ja rejekti tertiäärikonesihdille.

Ilmanpoistosäiliön jälkeen massa pumpataan perän syöttöpumpulla konesihdin läpi. Konesihtinä toimii rakosihdillä varustettu painelajitin. Lajittelun aksepti johdetaan perälaatikkoon ja rejekti rejektilajitteluun.

12.7 Retentioaineiden annostelu

12.7.1 Annostelupaikat

Varsinaisten retention säätöön käytettävien aineiden annostelu tapahtuu konesihtin jälkeen perän putkeen. Ensimmäisenä annostellaan kationinen pitkäketjuinen polymeeri (CPAM). Kationisen polymeeri muodostaa siltoja eri partikkeleiden välille. Kationisen polymeerin jälkeen annostellaan mikropartikkelina käytettävä bentoniitti sekä orgaaninen anioninen mikropolymeeri. Perän putkeen syötettävien retentioaineiden annostelu massan joukkoon tapahtuu Trump-jet suuttimien avulla. Kuvassa 48 on esitetty PK 3:n retentioainesysteemiin annosteltavat aineet ja niiden annostelupaikat.



Kuva 48. PK 3:n retentioainesysteemi ja retentioaineiden annostelupaikat

12.7.2 Retention säätö ja retentiotasot

PK 3:n retentiota säädetään kokonais- ja täyteaineretention perusteella. Kokonais- ja täyteaineretentiotasot vaihtelevat kuitenkin lajikohtaisesti, joten yhtä ja samaa tavoitetasoa ei voida määrittää. PK 3:lla tuotetaan useita eri lajeja. Ero raskaimman ja kevyimmän lajin neliöpainon välillä on yli 40 g/m³. Tuhkaprocentti vaihtelee neliöpainon ja paperin loppukäytön perusteella jopa 15 %. Erilaiset neliöpainot ja tuhkatasot vaikuttavat merkittävästi retentiotasoihin ja retentioaineiden annostelutarpeeseen. Korkeilla neliöpainoilla ja alhaisilla täyteainepitoisuuksilla retentiotasot saavutetaan pienemmillä retentioaineiden annoksilla. Vastaavasti täyteainepitoisuuden kasvu laskee retentiotasoa ja lisää retentioaineiden annostelu tarvetta.

Yleisimmillä korkean tuhkan raskailla pintapapereilla neliöpainot ovat 10 g:n sisällä ja tavoitetuhkatasot ovat lähellä toisiaan, joten retentioaineiden annokset ja retentiotasot ovat lähes samat. Raskailla pintapapereilla kokonaisretentiotavoite on 75 % ja täyteaineretentiotavoite 35 – 40 %. Kevyiden pintapapereiden kokonaisretentiotavoite on sama kuin raskaillakin, mutta täyteaineretentio on hieman alhaisempi. Tyypillinen täyteaineretentio kevyillä pintapapereilla on noin 30 %.

Raskailla taustapapereilla kokonaisretentio on korkeampi kuin pintapapereilla. Tavallisesti kokonaisretentio on raskailla taustapapereilla noin 80 %, joka johtuu alhaisemmasta täyteainepitoisuudesta ja korkeasta mekaanisesta retentiosta. Kevyiden taustapapereiden alhaisempi kokonaisretentio johtuu heikommasta mekaanisesta retentiosta.

Kemiantila, koneen nopeus ja hylkysuhteet vaikuttavat myös merkittävästi retentiotasoihin. Samoilla retentioaineiden annoksilla ei välttämättä saavuteta samoja retentiotasoja eri ajojaksoissa, vaikka ajettava laji olisikin sama. Taulukossa 6 on esitetty eri lajeille tyypilliset retentiotasot.

Taulukko 6. PK 3:lla tuotettavat paperilajit ja niiden kokonais- ja täyteaineretentio tavoitteet.

Laji	Neliöpaino (g/m ²)	Kokonaisretentio (%)	Täyteaineretentio (%)
Raskaat pintapaperit	78-90	74-80	30-40
Kevyet pintapaperit	50-70	68-75	25-30
Raskaat taustapaperit	78-90	78-82	35-40
Kevyet taustapaperit	52-65	60-70	10-20

12.7.3 Retentioaineiden annostelumäärät

Retentioaineiden annostelumääriin vaikuttaa huomattavasti ajettava laji. Suurimmat annokset ovat raskailla pintapapereilla, joilla myös täyteainepitoisuus on korkein. Kevyillä pintapapereiden hieman alhaisemmat annokset johtuvat alhaisemmasta täyteainepitoisuudesta. Raskailla taustapapereilla retentioaineiden annokset

ovat huomattavasti alhaisemmat kuin raskailla pintapaperilla alhaisemmasta täyteainepitoisuudesta johtuen. Kevyillä taustapapereilla retentioaineiden annostelu pidetään minimissä, jotta alhaisiin täyteainepitoisuuksiin päästään.

Taulukossa 7 on esitetty tyypilliset retentioaineiden annokset eri paperilajeilla työn aloitusajankohtana.

Taulukko 7. Retentioaineiden annokset eri paperilajeilla työn aloitusajankohtana.

Laji	Tuhka-tavoite (%)	Massa-täikkelys (kg/t)	PAC (g/t)	Kationinen polymeeri (g/t)	Mikro-polymeeri (g/t)	Bentoniitti (g/t)
Raskaat pintaperit	17	6	650	180-240	130	2000
Kevyet pintapaperit	8-13	6	650	180-240	110-130	1800-2000
Raskaat taustapaperit	10-13	6	650	100-150	90-110	1800
Kevyet taustaperit	5	6	650	70-120	60-80	1500-1800

12.8 Tuhkatason säätö

PK 3:lla tuhkatason säätö perustuu etukuivatus-osan jälkeisen on-line mittapalkin tuhka-anturin mittauksiin. Mittapalkilta lähtee tieto tuoretäyteaineen virtauksen säätimelle, joka joko lisää tai vähentää virtausta tarpeen mukaan. Eri lajien välisestä suuresta tuhkapitoisuuden vaihtelusta johtuen, tuoretäyteaineen sakeutta joudutaan säätämään manuaalisesti. Märänpään katkon aikana tuoretäyteaineen virtaus jäädytetään katkon alussa olevaan arvoon, siihen asti kunnes mittapalkki saadaan jälleen radalle.

13. KOEAJO 1 – TÄYTEAINEPITOISUUDEN NOSTO.

13.1 Taustaa ja tavoitteet

Täyteainepitoisuutta oli nostettu lähtötasolta (13 %) 2-3 % -yksikköä, ilman erityisiä toimenpiteitä. Varsinaisia täyteaineperäisiä saostumia ei ollut ilmennyt, mutta tuhkatasa nostettaessa koneen ajettavuus oli edelleen ajoittain heikentynyt. Tuhkatasolla 15 – 16 % oli kuitenkin pystytty ajamaan myös hyviä ajojaksoja ilman täyteaineen nostosta peräisin olevia ongelmia. Ongelmatilanteissa tuhkaprosentin pudotus oli edelleen vakiintunut toimintatapa. Suurin muutos oli tapahtunut täyteaineretentiossa korkeammilla tuhkatasoilla. Mikropolymeerin vaikutus parantuneeseen täyteaineretentioon oli ilmeinen.

Koeajon tavoitteena oli selvittää koneen ajettavuutta sekä paperissa ilmenevien vikojen määrän ja laadun muutoksia tuhkaprosenttia nostettaessa. Koeajossa pyrittiin löytämään tuhkataso, jolla saostuma- tai ajettavuusongelmia ilmenee. Koeajon yhteydessä tutkittiin myös retentioaineiden annostelumääriä sekä tarkasteltiin retentiotasoa korkealla täyteainepitoisuudella.

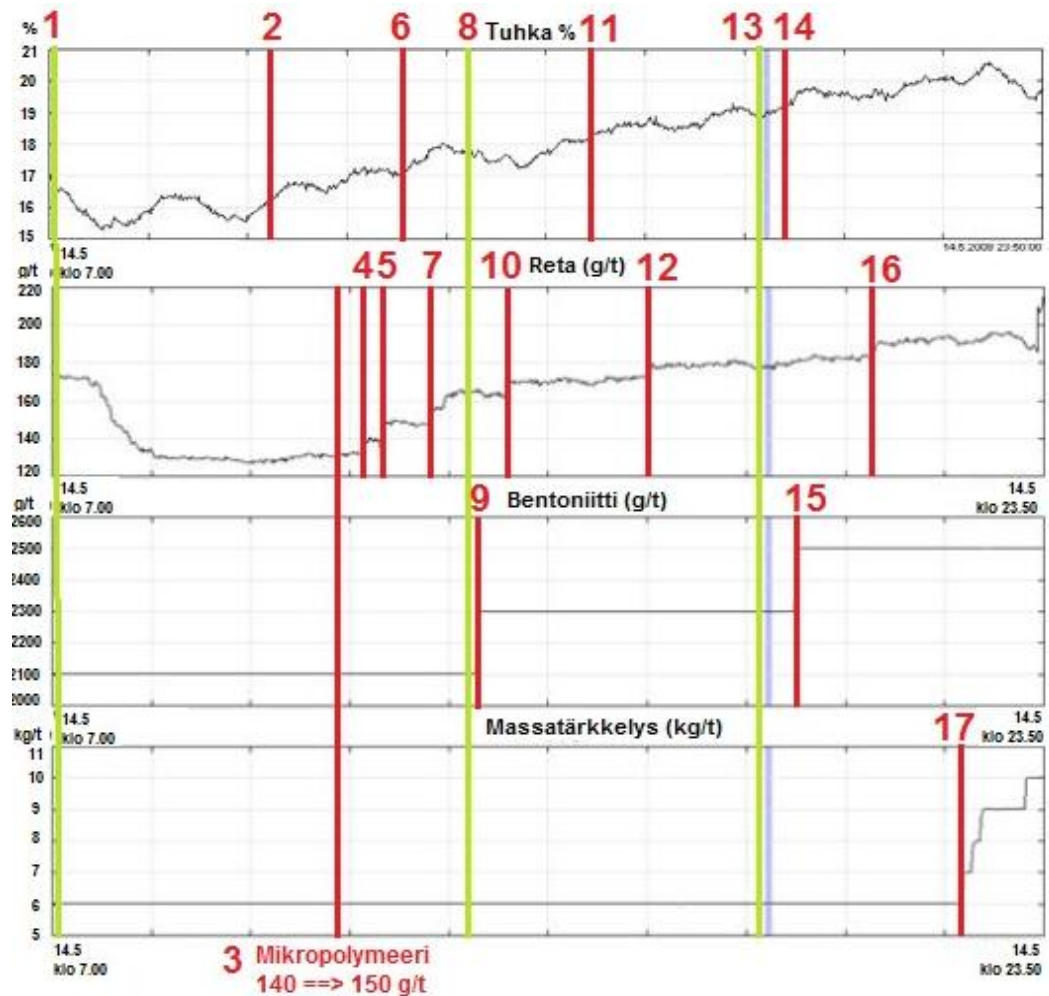
Koeajon aikana tehtävän kemiallisen tilan määritysten avulla pyrittiin selvittämään mahdollisten prosessissa tapahtuvien muutosten yhteyttä koneen ajettavuuteen ja löytämään mahdollisia syy-yhteyksiä täyteainepitoisuuden noston ja ajettavuuden heikkenemisen välillä. Tuhkan nostamisen vaikutus paperin lujuusominaisuuksiin kuului myös osaksi koeajoa.

13.2 Koeajon suoritus

Koeajon kesto oli noin 17 tuntia. Koeajolajina oli yleinen pintapaperilaji, jonka täyteainepitoisuuden nostaminen tavoitetasolle ei ollut onnistunut. Täyteainepitoisuuden nostaminen tehtiin 0,5-1 % askelissa lähtötason ollessa 16 %. Koeajon aikana tuhkaprosentti nostettiin 4 % lähtötasolta ja koeajon lopuksi tuhkaprosentti oli 20. Kaikki muut prosessissa tehtävät muutokset pyrittiin minimoimaan, jolloin mahdolliset täyteainepitoisuuden noston myötä ilmenevät muutokset ja mahdolliset ongelmat tunnistettaisiin helpommin.

Koeajon aikaiseen retentionsäätöön käytettiin neljää eri retentioainetta: massatärkkelystä, kationista polymeeriä, anionista mikropolymeeriä ja bentoniittia. Kokonaisretention tavoitteena oli 75 % ja täyteaineretention tavoite oli 35 %. Alkuperäisen koeajosuunnitelman mukaisesti täyteaineretentiota oli tarkoitus hakea mikropolymeerin avulla. Muista retentioainemuutoksista merkittävin oli bentoniitin annoksen nostaminen sen vakiotasolta (2000 g/t). Bentonitiin annos oli jäänyt 2000 g/t tasolle mikropolymeerin käyttöönoton jälkeen, eikä sitä käytetty varsinaisesti retention säätöön. Lisäksi koeajon yhteydessä oli tarkoitus kokeilla massatärkkelyksen annoksen noston vaikutusta retentioihin. Koeajon aikana tehdyt muutokset on esitetty kuvassa 49 ja taulukossa 8.

Koeajon aikana mitattiin koko prosessin kemiallista tilaa ja näytekierroksia tehtiin yhteensä kolme kappaletta, kello 7.00, 14.00 ja 19.00 (näytteenotot näkyvät vihreällä taulukossa 8 ja vihreinä viivoina kuvassa 49).



Kuva 49. Koeajon 1 aikana tehdyt tuhkapitoisuuden nostot ja retentioaine annostelumuutokset sekä kemiantila määrittymiset (vihreät pystyviivat).

Taulukko 8. Koeajon aikaiset retentioaine ja tuhkapitoisuuden muutokset

Koepiste	klo	Muutos	Tuhka (%)	Kationi-poly-meeri (g/t)	Mikro-poly-meeri (g/t)	Bentoniitti (g/t)	Massa-tärkkelys (kg/t)
0	7.00	Lähtötaso	16	130	150	2100	6
1	7.00	Näytekierrös 1	16	130	150	2100	6
2	10.35	Tuhka% 16%→17%	17	130	150	2100	6
3	11.50	Mikropolymeeri 140g/t→150g/t	17	130	162	2100	6
4	12.20	CPAM 130g/t→140g/t	17	140	162	2100	6
5	12.40	CPAM 140g/t→150g/t	17	150	162	2100	6
6	13.00	Tuhka% 17%→18 %	18	150	162	2100	6
7	13.30	CPAM 150g/t→160 g/t	18	160	162	2100	6
8	14.00	Näytekierrös 2	18	160	162	2100	6
9	14.10	Bentoniitti 2100g/t→2300g/t	18	160	162	2300	6
10	14.40	CPAM 160g/t →170 g/t	18	170	162	2300	6
11	16.15	Tuhka% 18% →19%	19	170	162	2300	6
12	17.10	CPAM 170g/t →180g/t	19	180	162	2300	6
13	19.00	Näytekierrös 3	19	180	162	2300	6
14	19.20	Tuhka% 19 %→20 %	20	180	162	2300	6
15	19.35	Bentoniitti 2300g/t →2500g/t	20	180	162	2500	6
16	20.55	CPAM 180 g/t →190 g/t	20	190	162	2500	6
17	22.20	Massatärkkelys 6kg/t→10kg/t	20	190	162	2500	10

13.2.1 Näytteenotto

Kemiantilan määrittämistä varten näytteitä kerättiin ylä- ja alaviiravedestä, perälaatikosta, peränpumpulta, viirakaivon jälkeen, konesäiliöstä, sekoitussäiliöstä, päällystämättömästä- ja päällystetystä hylystä, Koivu- ja havusellusta, rinnakkaiskoneen päällystetystä hylystä, suodosmassasta sekä kirkassuodoksesta. Kerätyistä näytteistä määritettiin pH, varaustila, sameus, johtokyky, liennut kalsium, COD, redox-potentiaali ja alkaliteetti.

13.2.2 Analyysit

Varaustilaa määritettiin Mutek PCD-03 pH varaustilamittarilla ja Metherm 716 titraattorilla.

Johtokykymittaus perustuu sähkönjohtavuuteen, joka määritetään virtatiheyden ja sähkökentän voimakkuuden osamääränä. Johtokyvyn määrittämiseen käytetyssä mittarissa oli automaattinen lämpötilankorjaus.

Kalsiumin liukoisuuden määrittämiseen käytettiin Merck-fotometriä. Kemiallisen hapen kulutuksen (COD) määrittämiseen käytettiin suljettua putkimenetelmää (SFS 5504). Siinä näytettä keitetään kaksi tuntia suljetussa reaktioputkessa väkevän rikkihapon, elohopeasulfaatin, hopeakatalysaattorin ja tunnetun kaliumdikromaattimäärän kanssa. Näytteessä oleva hapettava aine pelkistää osan dikromaatista. Jäljelle jäävä dikromaattimäärä mitataan kolorimetrisesti Hachin DR 2800 fotometrillä.

Alkaliteetti määritettiin alkaliteetitesti 11109:lla. Siinä suodatettu näyte titrataan indikaattoriliuoksella näytteen värimuutokseen asti. Alkaliteetin arvo saadaan indikaattoriliuoksen titrauspipetin asteikolta.

Redoxia mitattiin Redox-mittari PHD 80:llä. Mittauksen periaatteena on mitata potentiaalimuutosta mittauselektrodin ja näyteliuoksen välillä. Syntynyt positiivinen redox -potentiaali on näyteliuoksen hapettamispyrkimyksen mitta (elektrodi luovuttaa elektroneja). Elektrodiin syntynyt negatiivinen redox -potentiaali on näyteliuoksen pelkistämisyhkimyksen mitta (elektrodi sitoo pelkistävien aineosien luovuttamia elektroneja).

pH:ta ja lämpötilaa mitattiin käsimittarilla. Koeajon aikaista ajettavuutta seurattiin ajokatkojen määrällä sekä paperikoneen pohjapaperin vianilmaisimen avulla.

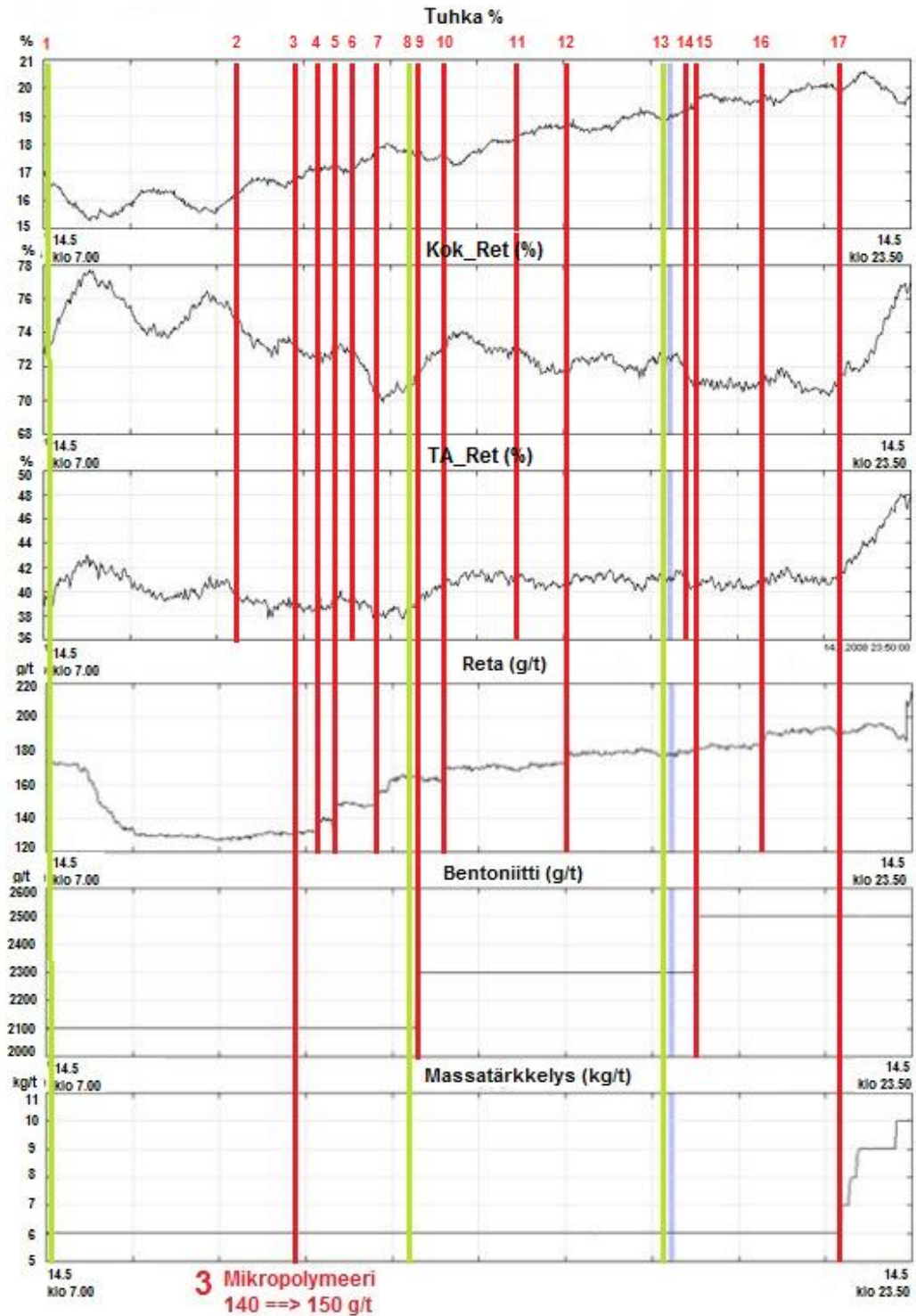
13.3 Tulokset

13.3.1 Retentiot ja retentioaineiden annostelut

Koeajon aikana kokonaisretentio vaihteli 70-75 % välillä. Koeajon alussa kokonaisretentio oli koeajosuunnitelman mukaisella 75 % tasolla. Suurimmat vaihtelut kokonaisretentiassa olivat koeajon alussa tehtyjen retentioainemuutosten jälkeen. Koeajon edetessä kokonaisretentio laski tasaisesti ja koeajon lopussa ennen massatärkkelyksen lisäystä oltiin 70 %:n tasolla. Koeajon lopuksi tehty massatärkkelyksen lisäys nosti kokonaisretention 77 %:iin. Täyteaineretentio pysyi koeajon ajan tasaisesti 38 - 41 % välillä. Myös täyteaineretentio kääntyi jyrkkään nousuun massatärkkelyksen lisäyksen seurauksena nousten 48 %:iin.

Polymeerin annos lähtötasolla oli 130 g/t, mikropolymeerin 150 g/t ja bentoniitin annos oli 2100 g/t. Alkuperäisestä koeajosuunnitelmasta poiketen, mikropolymeerin määrää ei nostettu 162 g/t korkeammalle, koska täyteaineretentio pysyi koko koeajon ajan yli sille asetetun tavoitteen. Taulukossa 9 on esitetty koeajon aikana tehdyt muutokset ja muutosten vaikutukset kokonais- ja täyteaineretentioihin.

Kuvassa 50 on esitetty koeajon aikainen tuhkan nousu, retentiotasot ja retentioaineiden annostelut trendeinä. Wedge tiedonkeruujärjestelmän avulla saadaan paperiprosessista halutuista muuttujista halutun pituisia trendejä, joita voidaan verrata samassa kuvassa. Siniset viivat trendeissä kuvaavat katkoja.



Kuva 50. Koeajon 1 tuhkapitoisuuden nostot (kohdat 2,6,11 ja 14), retentiotasot, retentioaine muutokset (kohdat 3,4,5,7,9,10,12,15,16,17) ja suoritettut näytekierrokset (kohdat 1, 8 ja 13).

Taulukko 9. Koeajon aikaiset retentioaine muutokset ja retentiotasot

Koe piste	klo	Muutos	Tuhka (%)	Kationi-poly-meeri (g/t)	Mikro-poly-meeri (g/t)	Bentoniitti (g/t)	Massa-tärkkelys (kg/t)	Kokonais-retentio (%)	Täyteaineretentio (%)
0	7.00	Lähtötaso	16	130	150	2100	6	75	40
1	7.00	Näyttekierros 1	16	130	150	2100	6	75	40
2	10.35	Tuhka% 16%→17%	17	130	150	2100	6	72,5	38,5
3	11.50	Mikropolymeeri 1,4g/t→1,5g/t	17	130	162	2100	6	73	39,5
4	12.20	CPAM 130g/t→140g/t	17	140	162	2100	6	73	39,5
5	12.40	CPAM 140g/t→150g/t	17	150	162	2100	6	73	39,5
6	13.00	Tuhka% 17%→18 %	18	150	162	2100	6	70	38
7	13.30	CPAM 150g/t→160 g/t	18	160	162	2100	6	71	38
8	14.00	Näyttekierros 2	18	160	162	2100	6	71	39
9	14.10	Bentoniitti 2100g/t→2300g/t	18	160	162	2300	6	73	41
10	14.40	CPAM 160g/t →170 g/t	18	170	162	2300	6	73	41
11	16.15	Tuhka% 18% →19%	19	170	162	2300	6	72	40
12	17.10	CPAM 170g/t →180g/t	19	180	162	2300	6	72,5	41
13	19.00	Näyttekierros 3	19	180	162	2300	6	73	41
14	19.20	Tuhka% 19 %→20 %	20	180	162	2300	6	70	40
15	19.35	Bentoniitti 2300g/t →2500g/t	20	180	162	2500	6	70	40
16	20.55	CPAM 180 g/t →190 g/t	20	190	162	2500	6	70	41
17	22.20	Massatärkkelys 6kg/t→10kg/t	20	190	162	2500	10	76,5	48

Kuvasta 50 nähdään kuinka koeajon ensimmäisenä koepisteenä suoritettu tuhkapitoisuuden nosto kohdassa 2 käänsi retentiotasot laskuun. Laskua pyrittiin kompensoimaan mikropolymeerin nostolla (koepiste 3) ja kahdella kationisen polymeerin annoksen lisäyksellä (koepiste 4 ja 5). Vaste oli kuitenkin heikko. Koepisteenä 6 oli tuhkapitoisuuden nosto 18 %:iin. Retentiot putoivat koeajon alhaisimmalle tasolle (70 % / 38 %). Koepisteenä 7 oli kationisen polymeerin annoksen nosto. Retentiotasoissa tapahtui nousua, joka kuitenkin todennäköisesti johtui samanaikaisesta tuhkatason laskusta alle tavoitteen. Koepisteenä 9 suoritettu bentoniitin annoksen nosto kuitenkin näytti vaikuttavan selkeästi retentiotasoihin. Tuhkan palautuessa tavoitteeseen (18%) ennen kohtaa 11, nousi täyteaineretentio koeajon lähtötasolle. Tämä viittaa bentoniitin vasteen olleen todellista, kun usealla yksittäisellä kationisen polymeerin nostolla sitä ennen ei saatu vastetta.

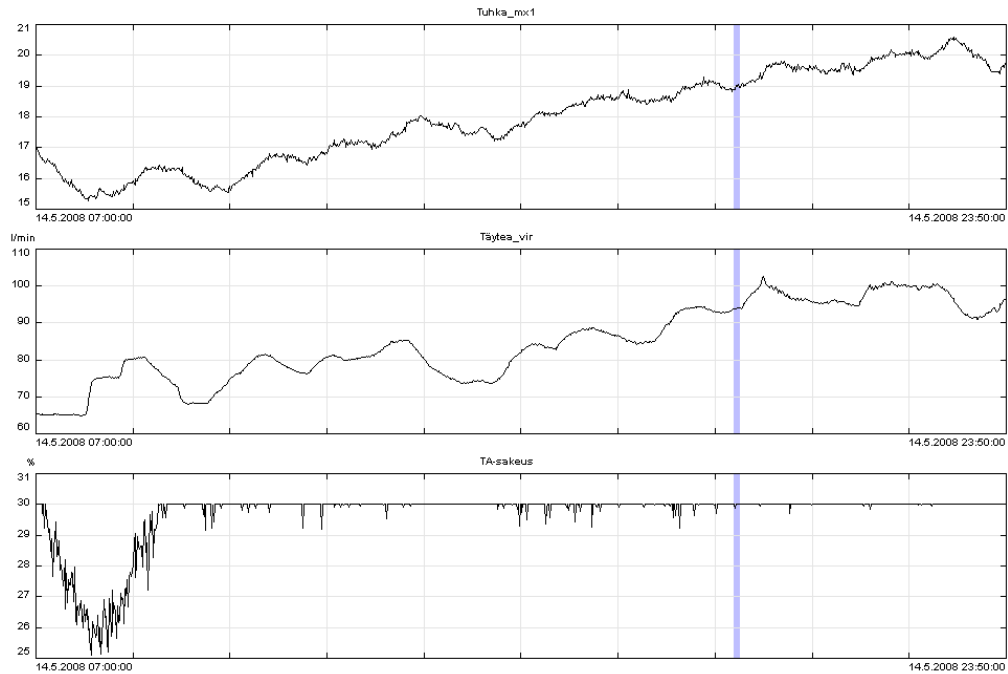
Koepisteenä 11 suoritettu tuhkan nosto 19 %:iin laski retentiotasoja noin prosentin, mutta edellisen tuhkan noston kaltaista notkahdusta ei nähty. Koepisteenä 12 tehty kationisen polymeerin annoksen nosto näyttäisi nostavan hieman retentiotasoja, mutta noston jälkeen tuhka putoaa hieman jälleen, joten nousu johtui todennäköisesti siitä.

Tuhkan nosto 20 %:iin (kohta 14) laski kokonaisretentiota, mutta täyteaineretentio pysyi lähes muuttumattomana. Toisella bentoniitin nostolla (kohta 15) ei saatu yhtä selkeää vastetta kuin ensimmäisellä nostolla, tosin tuhkan nostosta johtuva retentiotasojen lasku tasaantui samalla, kun bentoniittia lisättiin. Kationisen polymeerin lisäys (koepiste 16) nosti hieman täyteaineretentiota. Kokonaisretentio putosi 70 %:n tasolle, kun tuhka saavutti 20 %:n tason. Viimeisenä koepisteenä (17) suoritettu massatärkkelyksen nosto asteittain 6 kg/t:sta aina 10 kg/t:iin, nosti retentiotasoja merkittävästi.

13.3.2 Tuoretäyteaineen annostelusakeus ja virtaus

Tuoretäyteaineen virtaus nousi lähtötilanteen 75 l/min:sta aina 100 l/min:iin koeajon lopuksi. Virtaus kasvoi tasaisesti täyteainepitoisuuden noston edetessä. Koeajon lopussa tuoretäyteaineen virtaus oli korkeimmillaan 100 l/min. Täyteaineen sakeus oli koko koeajojakson ajan yli 30 %. Kuvassa 51 on esitetty koeajon aikaiset tuoretäyteaineen virtaukset sekä sakeudet tuhkaa nostettaessa. Täyteaineen

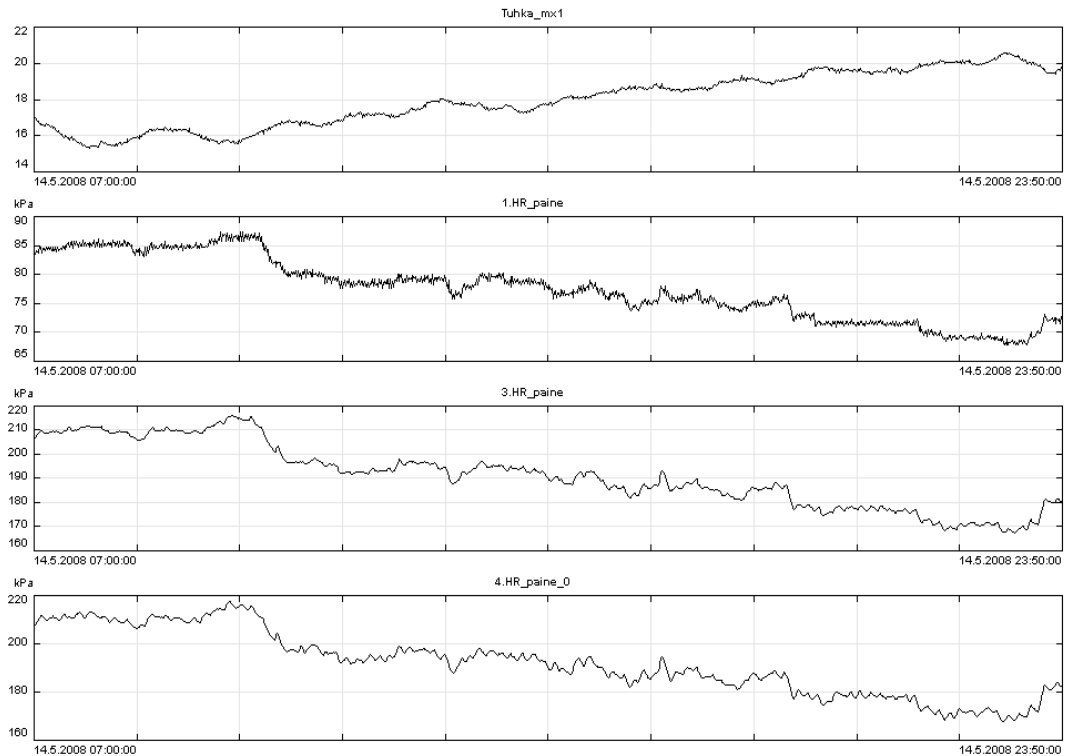
sakeustrendin mittausalue loppuu 30 %:iin, joten trendi piirtyy kuvassa suorana viivana. Sakeusmittauksessa näkyy kuitenkin trendin alapiikkejä, joten koeajon aikana liikuttiin todennäköisesti 32 – 34 % välillä.



Kuva 51. Koeajon 1 aikainen täyteaineen virtaus ja sakeus

13.3.3 Täyteainepitoisuuden noston vaikutus paperin kuivamiseen

Täyteainepitoisuuden nostolla on huomattava vaikutus myös paperin kuivamiseen. Alkukuivatusosan höyrynpaineet laskivat merkittävästi tuhkan noston edetessä. Kuvasta 52 nähdään kuinka 1. ryhmän höyrynpaine putosi 15 kPa tuhkan noston edetessä. 3. ryhmän ja 4. ryhmän höyrynpaineet laskivat 40 kPa. Koneen nopeus oli vakio koko koeajon ajan (1050 m/min).



Kuva 52. Tuhkan noston vaikutus alkukuivatusosan höyrynpaineisiin

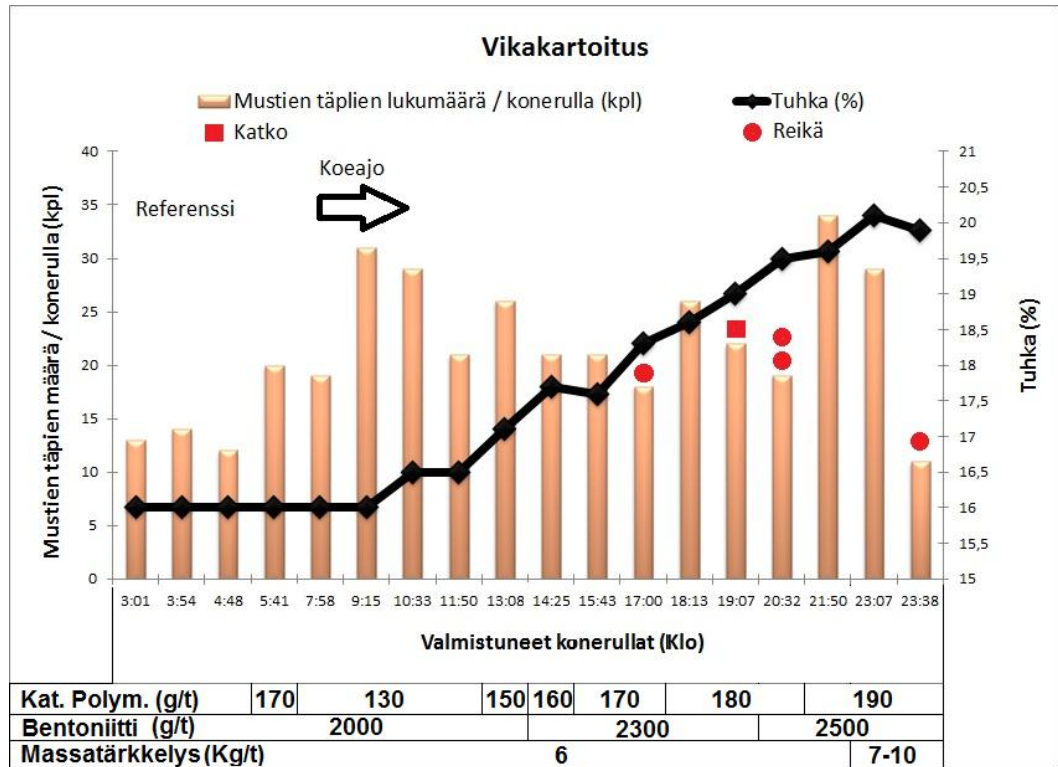
13.3.4 Ajettavuus ja pohjapaperin vikakartoitus

Koeajon aikainen ajettavuus oli hyvä. Koeajon aikana koneella oli yksi lyhyt katko (sininen viiva trendeissä), joka ei ollut saostumaperäinen. Koeajossa tuhkaprosentti oli yli 12 tuntia lajin tavoitetuhkaprosenttia korkeammalla. Vikakartoituksessa seurattiin pohjapaperin vianilmaisimen havaitsemia mustia täpliä. Vianilmaisimissa näyttää lähes kaikki viat tummina täplinä, joten vikojen alkuperästä on vaikea tehdä tarkempia johtopäätöksiä. Märästä päästä peräisin olevissa vioissa, varsinaisen vian aiheuttajan ympärillä on usein vaalea kohta. Vastaavasti valmiiseen paperiin tulleissa vioissa ei vaaleaa kohtaa ole.

Aikaisemmin ilmenneet ajettavuusongelmat täyteainepitoisuuden noston yhteydessä olivat johtuneet lähinnä asemakatkoista. Saostumat olivat revenneet asemalla reiäksi ja syntyneen reiän seurauksena on tullut ratakatko aseman jälkeen.

Koeajon alussa tummien täplien lukumäärä lähti lievään nousuun verrattuna referenssiin. Nousun jälkeen täplien määrä kuitenkin vakioitui noin 20 - 30 kpl/konerulla, vaikka tuhkaa nostettiin läpi koeajon. Prosessi oli jatkuvassa muutostilassa tuhkan nousun ja retentioaine muutosten seurauksena, mutta se ei juurikaan näkynyt vikojen määrässä. Korkeimmat vikamäärät olivat koeajon alussa ja

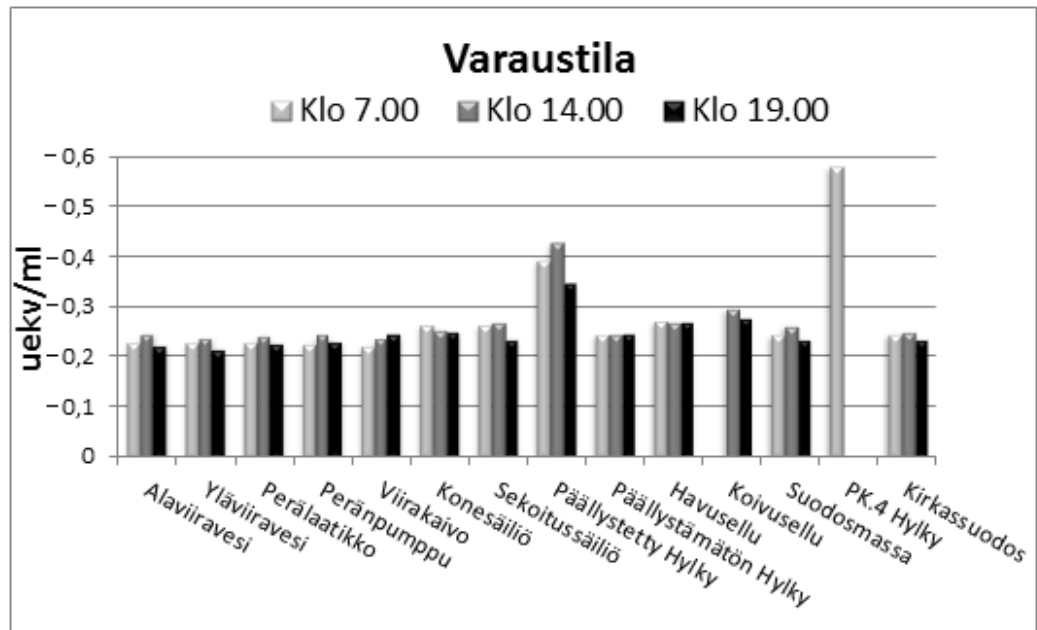
koeajon lopussa. Kuvassa 53 on esitetty koeajon aikana ajettujen konerullien tummat täplät täyteainepitoisuuden noston funktiona. Punaiset pallot ovat vianilmaisimen havaitsemissa reikiä ja neliöt ovat koeajojaksolla esiintyneitä katkoja.



Kuva 53. Vianilmaisimen havaitsemat tummat täplät, reiät ja katkot koeajon 1 aikana

13.3.5 Prosessin varaustila

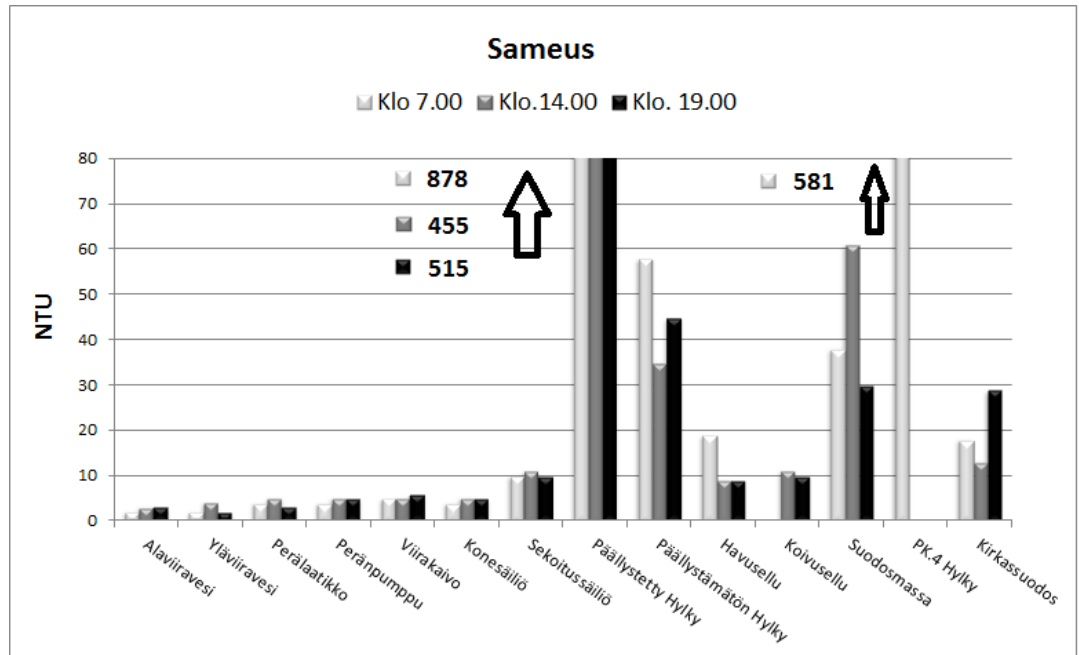
Prosessin koeajon aikainen varaustila oli stabiili. Varaustilan tasaisuus johtuu todennäköisesti kiertovedessä olevasta varauksesta, joka näkyy läpi prosessin. Lyhyessä kierrossa varaus oli noin $-0,23 \mu\text{ekv/ml}$ jokaisessa sarjassa ja mittauskohdassa, joka on koneen normaalitasolla. Korkeimmat varaukset mitattiin PK 3:n ja rinnakkaiskone PK 4:n päällystetyistä hyllyistä. Päällystetyn hyllyn korkeat varaukset ovat peräisin hyllyssä olevista päällystekomponenteista. Rinnakkaiskoneen hyllyn varaus oli mitatuista korkein. Koeajonaikaista ristiinpumppaustarvetta PK 3:lle ei kuitenkaan ollut, joten se voidaan jättää tässä yhteydessä huomioimatta. Kuvassa 54 on esitetty koeajon aikainen varaustila eri kohdissa prosessia.



Kuva 54. Varaustila koeajon 1 aikana

13.3.6 Sameus

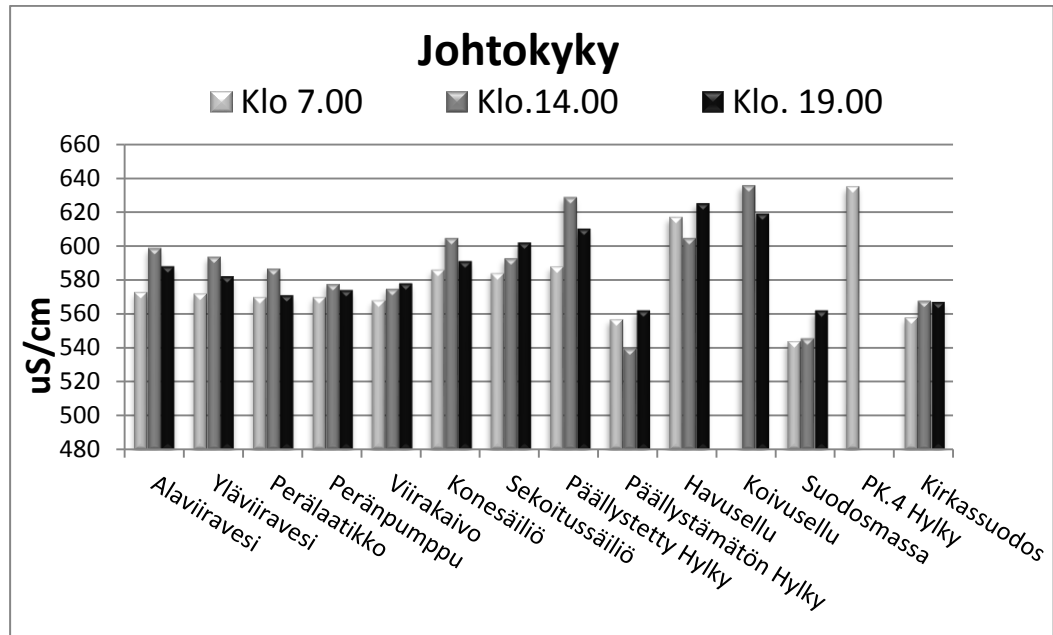
Sameudessa ei tapahtunut muutoksia koeajon aikana päällystettyä hylkyä lukuun ottamatta. Sameus oli alhaisella tasolla sekoitussäiliöstä aina perälaatikkoon asti. Sekoitussäiliön jälkeinen sameuden lasku johtuu massatärkkelyksen fiksaavasta vaikutuksesta. Konesäiliön jälkeen sameus pysyy 2-6 NTU välillä aina perälaatikkoon asti. Korkeimmat mitatut sameudet olivat PK 3:n ja rinnakkaiskoneen päällystetyissä hylkyissä. Päällystetyn hyllyn korkea sameus ei kuitenkaan näy enää sekoitussäiliön jälkeen, vaikka koneella on korkea hyllyn annostus. Kuvassa 55 on esitetty koeajon aikaiset sameudet näytteenottokohteista.



Kuva 55. Sameus koeajon 1 aikana

13.3.7 Johtokyky

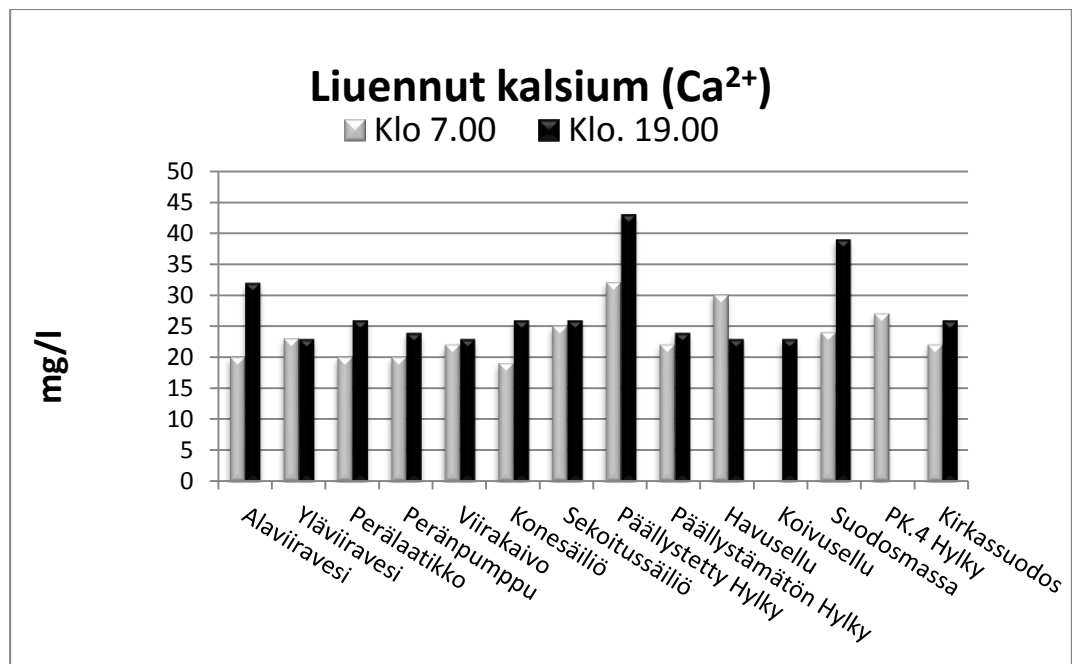
Johtokyky pysyi myös suhteellisen tasaisena ja koneen normaalitasolla läpi koeajon. Lievää nousua tapahtui koeajon edetessä, mikä saattaa viitata Ca^{2+} -ionien konsentraation kasvuun prosessissa (kuva 56). Päällystetyissä hylkyissä ja sellukomponenteissa olivat korkeimmat mitatut johtokyky arvot. Sellukomponenttien korkeat johtokyvyt johtuvat todennäköisesti sellun viimeisestä valkaisu vaiheesta ja sen jälkeen käytetyn pesuveden laadusta. Päällystetyissä hylkyistä on päällysteestä peräisin olevia Ca^{2+} -ioneja, jotka nostavat johtokykyä. Ca^{2+} -ionien konsentraation kasvu näkyi myös liuenneen kalsiumin nousuna (kuva 56) ja pH:n lievänä kasvuna päällystetyissä hylkyissä (kuva 61).



Kuva 56. Johtokyky koeajon 1 aikana

13.3.8 Liuenut kalsium

Odotetusti liuenneen kalsiumin konsentraatio kasvoi hieman koeajon edetessä. Ca^{2+} -ionien konsentraatio oli kuitenkin vähäistä, eikä sillä ollut käytännön merkitystä. Korkeimmat liuenneen kalsiumin määrät mitattiin päälystetystä hylystä ja suodosmassasta. Kuvassa 57 on esitetty liuenneen kalsiumin arvot koeajon ajalta.

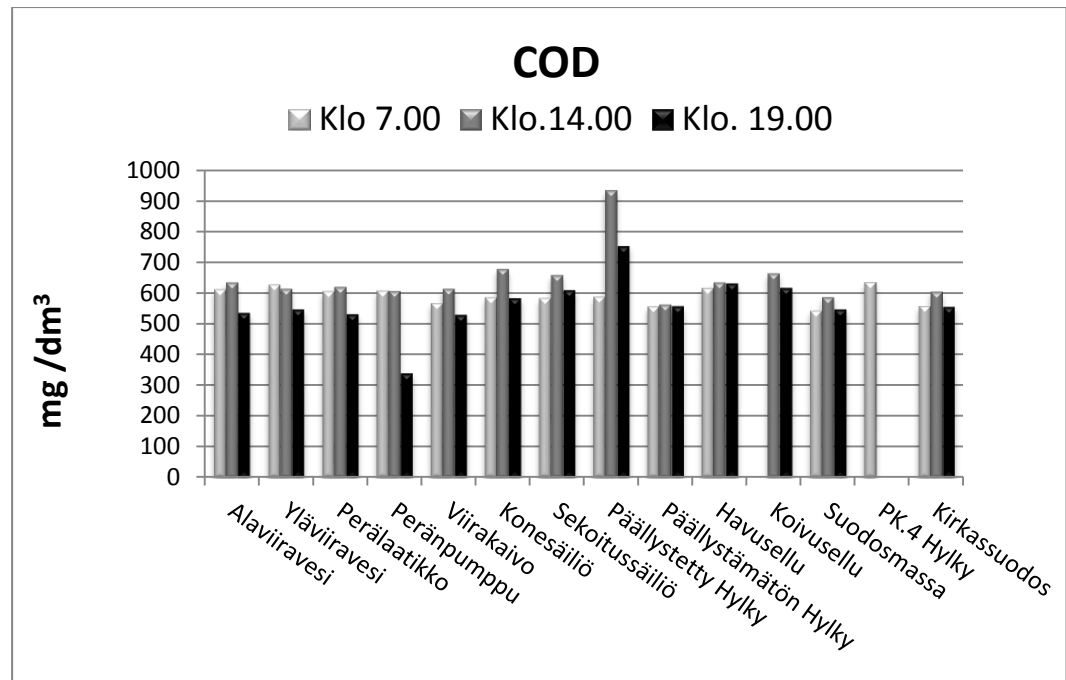


Kuva 57. Liuenneen kalsiumin määrä koeajon 1 aikana

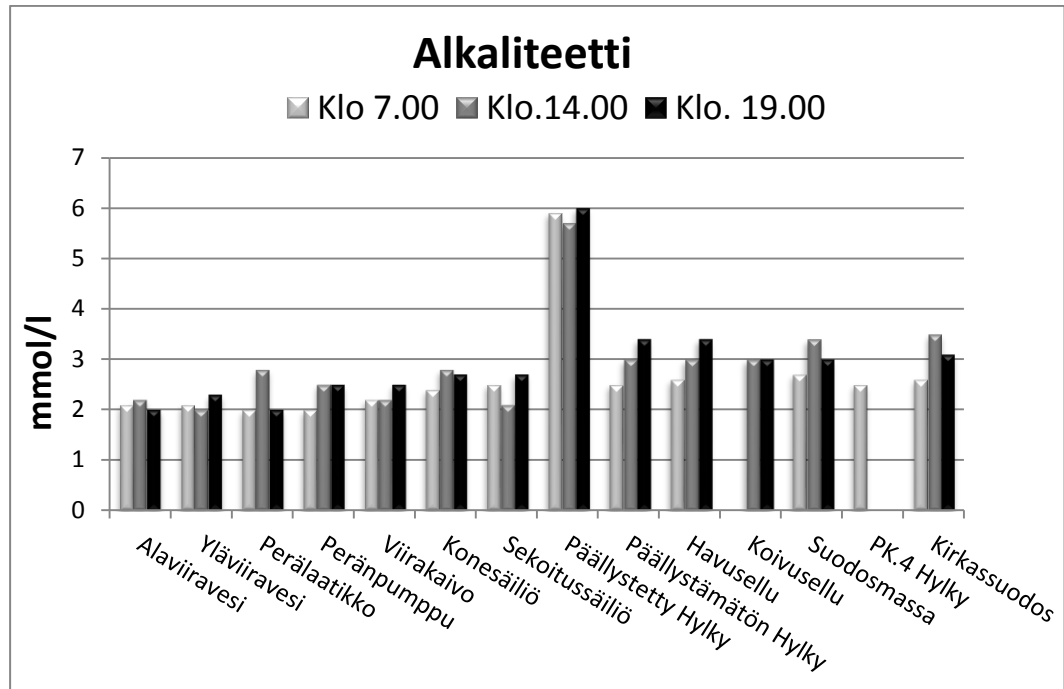
13.3.9 COD ja alkaliteetti

COD:ssa ja alkaliteetissa ei tapahtunut muutoksia koeajon aikana. Korkeimmat alkaliteetit ja COD mitattiin päällystetystä hylystä. COD arvot vaihtelivat tasaisesti 500 – 600 mg/dm³ välillä PK 3:n päällystettyä hylkyä lukuun ottamatta. COD:t olivat päällystävän hienopaperikoneen tyypillistä tasoa (1000 – 2000 mg/l) alhaisemmat /11/. Kuvassa 58 on esitetty koeajon aikana mitatut COD:t.

Alkaliteetti oli päällystettyä hylkyä lukuunottamatta melko tasaisesti 2-3 mmol/l välillä (kuva 59). Päällystetystä hylystä mitattiin selvästi korkeimmat arvot, mikä voi selittyä päällysteen mukana tulleen kalsiumkarbonaatin muodostamasta puskuroinnista.



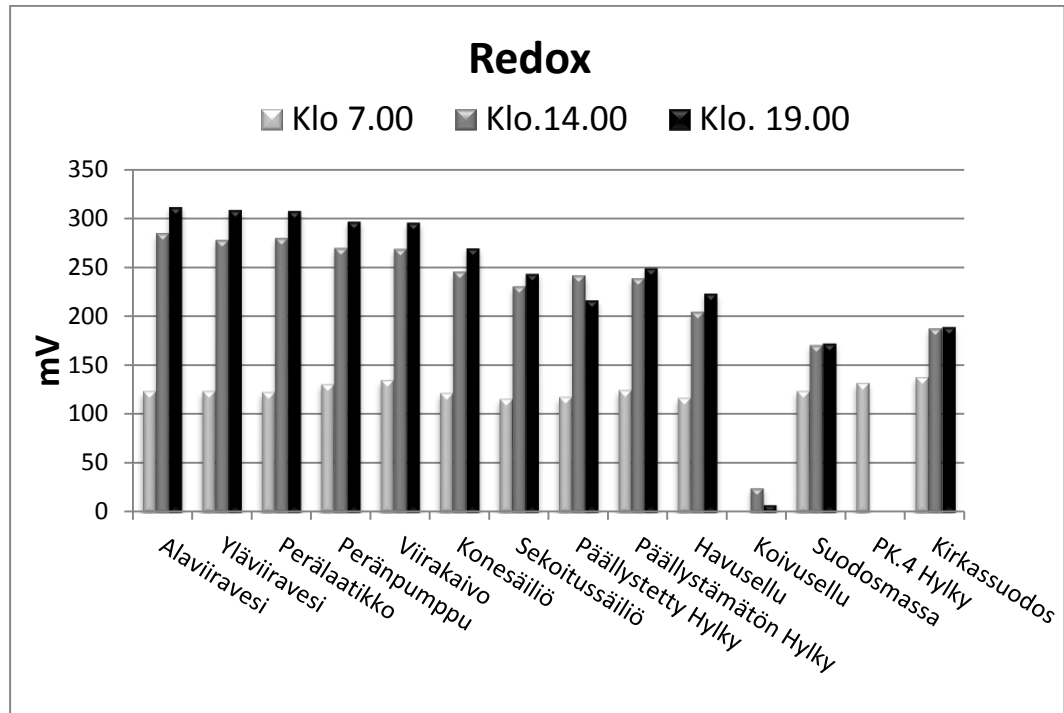
Kuva 58. Koeajon 1 aikana mitatut COD:n arvot



Kuva 59. Alkaliteetti koeajon 1 aikana

13.3.10 Redox

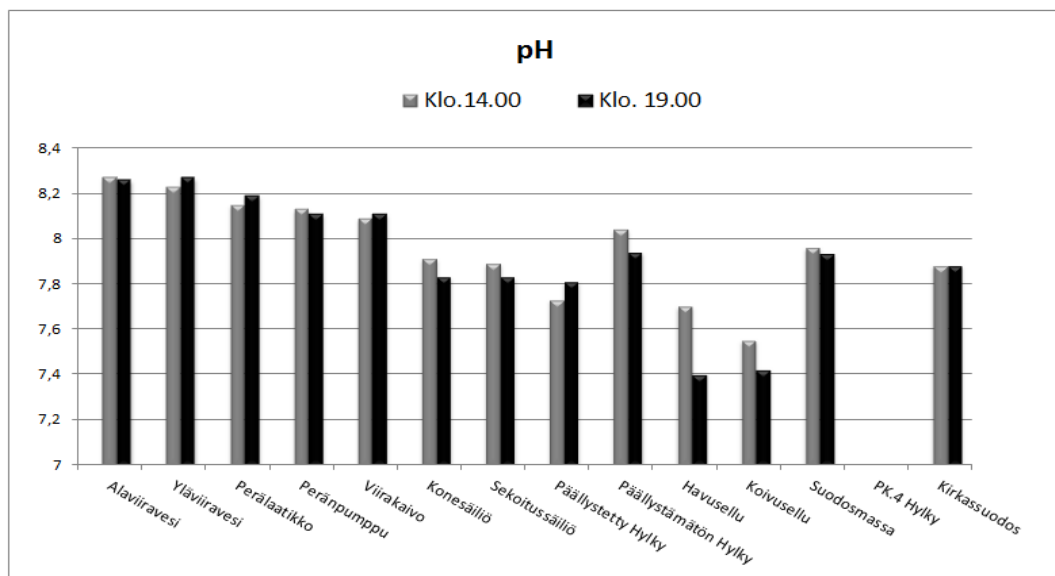
Redox kuvaa liuoksen hapetus- ja pelkistyskykyä. Redox pyrkii alaspäin kun epäpuhtauksien ja bakteerien aineenvaihduntatuotteiden määrä kiertovedessä lisääntyy. Vastaavasti korkeilla redox tasoilla ei biologista hajoitustoimintaa tapahdu. Koeajossa redox-potentiaalitasot olivat hyvät koivusellua lukuun ottamatta. Koeajon alussa redox-potentiaali oli kaikissa mittauspisteissä alhaisemmalla tasolla kuin koeajon edetessä (kuva 60).



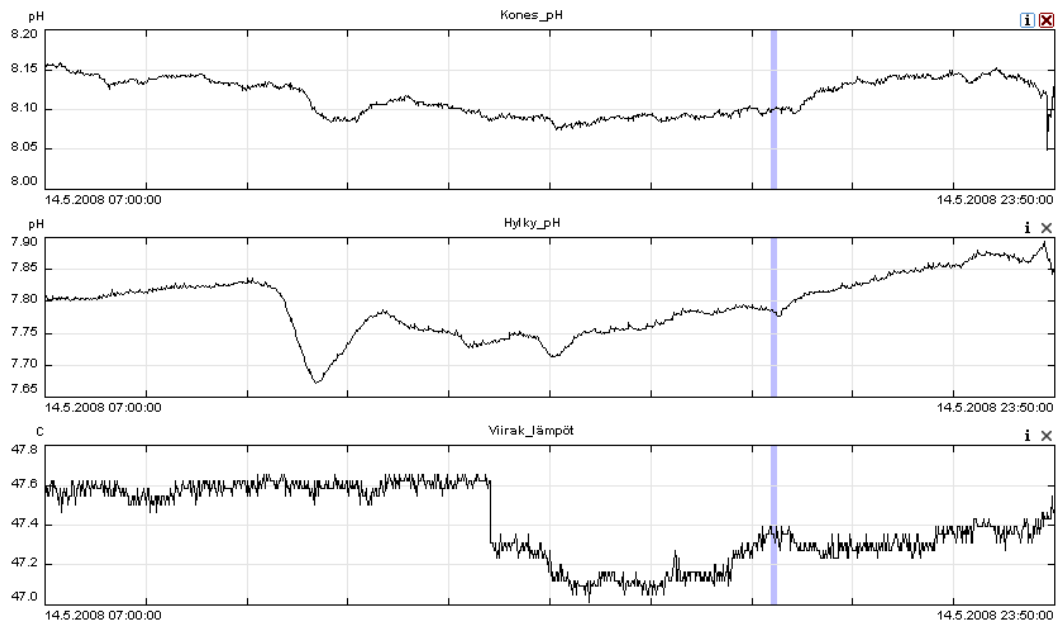
Kuva 60. Redox-potentiaali koeajon 1 aikana

13.3.11 pH ja lämpötila

pH pysyi stabiilina mittauspaikoissa eikä vaihteluita koeajon aikana tapahtunut. pH kasvoi kun lähestyttiin perälaatikkoa. Korkeimmat pH:t mitattiin viiravesistä ja alhaisimmat pH:t sellukomponenteista. Korkeimman ja alhaisemman mitatun pH:n välinen ero oli 0,8 yksikköä (kuva 61). Konesäiliön ja yhdistetyn hyllyn pH:t olivat stabiilit myös on-line mittauksen mukaan (kuva 62).

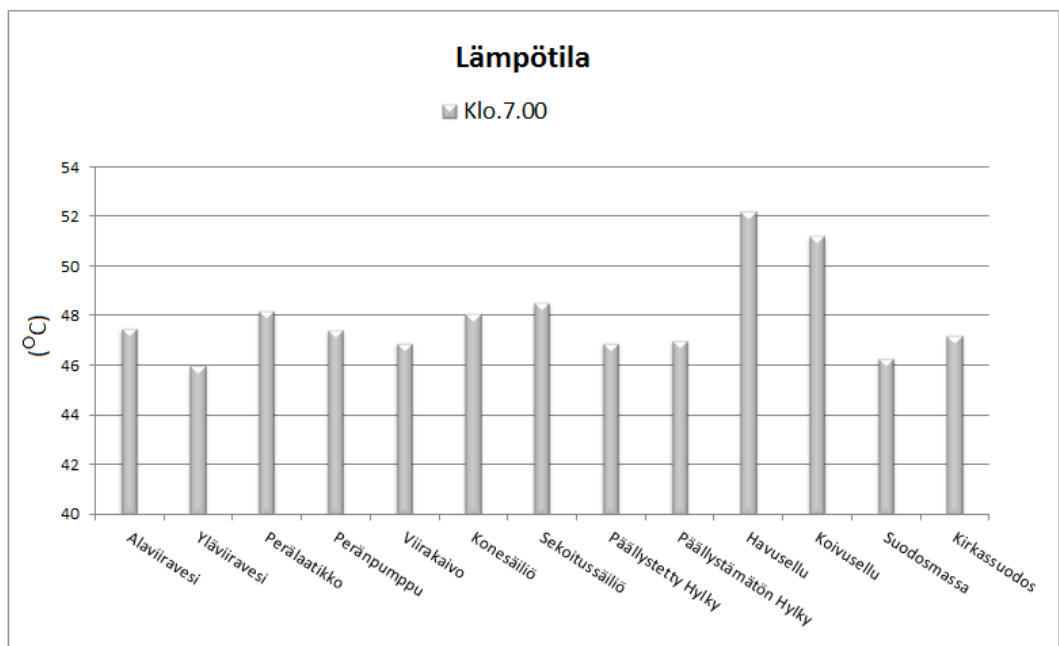


Kuva 61. pH koeajon 1 aikana



Kuva 62. Koeajon aikaiset on-line mittaukset konesäiliön ja hyllyn pH:sta sekä viirakaivon lämpötilasta.

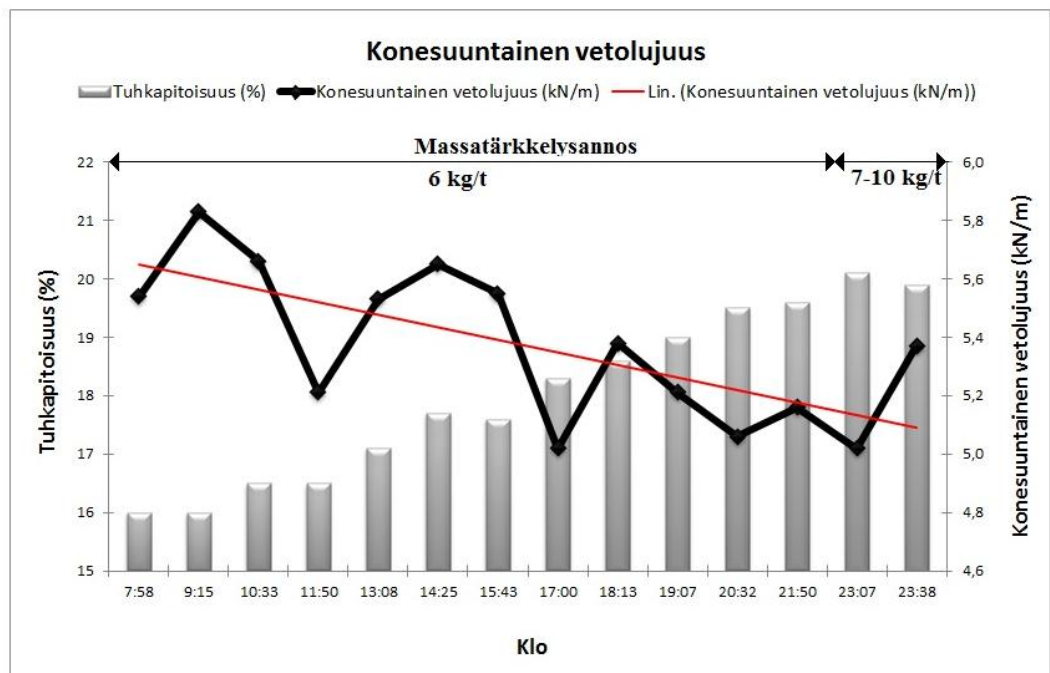
Prosessin lämpötila vaihteli 46-48 °C asteen välillä sellukomponentteja lukuun ottamatta (kuva 63). Sellukomponenttien korkeammat lämpötilat johtuvat jauhatuksesta. Prosessin lämpötilaerot ovat niin pieniä, ettei niillä ole vaikutusta saostumien muodostumiseen. Viirakaivon lämpötila oli stabiili koko koeajon ajan (kuva 63).



Kuva 63. Prosessin lämpötila koeajon 1 alussa

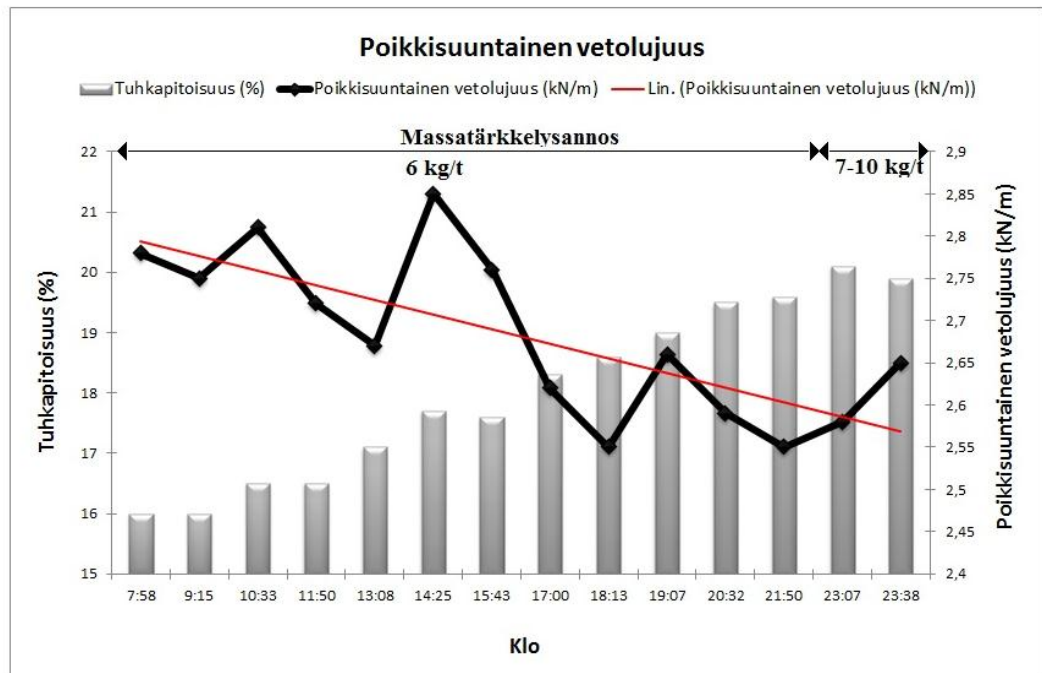
13.3.12 Lujuudet

Täyteainepitoisuuden nostaminen laski lujuuksia. Lujuustasojen lasku näkyi kaikissa mitatuissa lujuusarvoissa. Selkeä tason lasku tapahtui koeajon puolivälissä, kun paperin täyteainepitoisuus ylitti 18 %. Konesuuntainen vetolujuus laski koeajon puolivälissä 5,6 kN/m tasolta 5,2 kN/m tasolle, kuten kuvasta 64 voidaan todeta. Muutos tapahtui, kun täyteainepitoisuus nousi yli 18 %:n. Konesuuntaisen vetolujuuden keskiarvo pysyi muutoksen jälkeen 5,2 kN/m tasolla koeajon loppuun saakka. Koeajon loppuksi suoritettu asteittainen massatärkkelys annoksen (6kg/t→10kg/t) nosto käänsi lujuudet nousuun konesuuntaista repäisylujuutta lukuun ottamatta. Tosin varmojen havaintojen tekeminen on vaikeaa kahden korerullan lujuusarvojen perusteella.



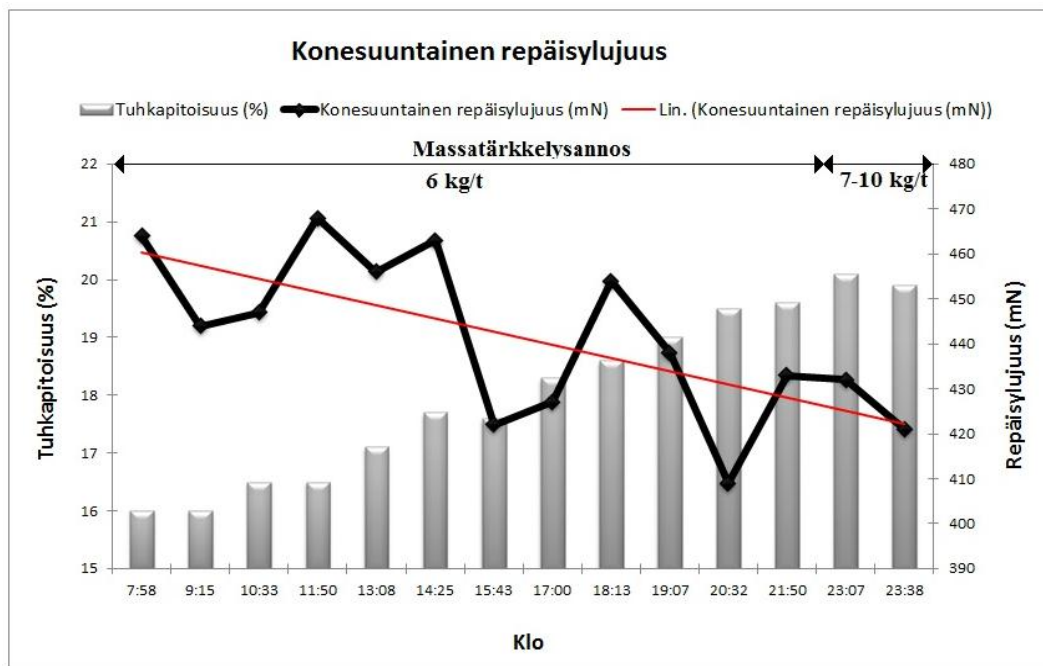
Kuva 64. Konesuuntaisen vetolujuus tuhkapitoisuutta nostettaessa

Poikkisuuntainen vetolujuus noudatti samaa kaavaa kuin konesuuntainen vetolujuuskin. Kuvasta 65 nähdään kuinka täyteainepitoisuuden noustua yli 18 % poikkisuuntainen vetolujuus putosi 2,75 kN/m tasolta 2,6 kN/m tasolle. Laskun jälkeen poikkisuuntainen vetolujuus jäi 2,6 kN/m tasolle.



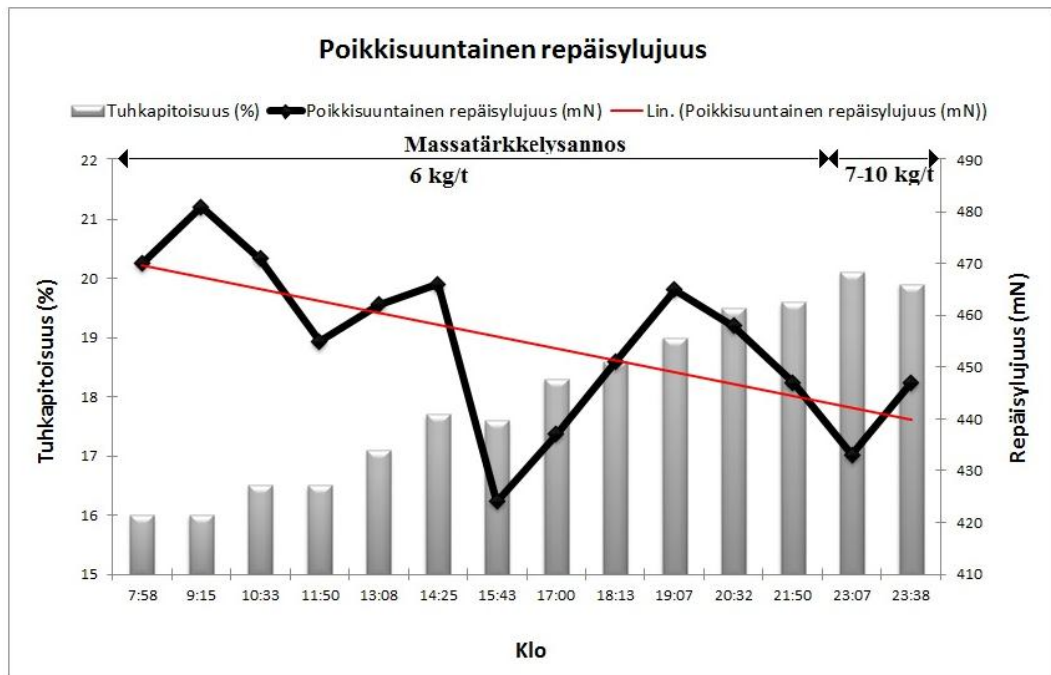
Kuva 65. Poikkisuuntaisen vetolujuus tuhkapitoisuutta nostettaessa

Konesuuntaisen repäisylujuuden tason lasku tapahtui käytännössä samassa täyteainepitoisuudessa kuin vetolujuuksissakin, vaikka muutoksen jälkeisissä arvoissa olikin vaihtelua. Kuvasta 66 voidaan havaita kuinka konesuuntainen repäisylujuus laskee koeajon alun 460 mN tasolta koeajon puolivälissä 430 mN tasolle.



Kuva 66. Konesuuntaisen repäisylujuus tuhkapitoisuutta nostettaessa

Poikkisuuntaisen repäisylujuuden lasku tapahtui myös täyteainepitoisuuden nous-
tua 18 % tasolle (kuva 67). Lujuusarvot kuitenkin nousevat laskun jälkeen uudes-
taan. 19 % täyteainepitoisuuden jälkeen poikkisuuntaisen repäisylujuus kääntyy
taas laskuun, jota jatkuu aina koeajon loppuun. Poikkisuuntaisen repäisylujuus oli
kaikkien lujuuksien laatuarvojen kannalta kriittisin.



Kuva 67. Poikkisuuntaisen repäisylujuus tuhkapitoisuutta nostettaessa

13.4 Johtopäätökset

Koeajo osoitti, ettei täyteainepitoisuuden nostolla ollut negatiivista vaikutusta ajettavuuteen. Täyteainepitoisuutta nostettiin selvästi yli koeajolajin tavoitteen, jotta mahdolliset muutokset olisi havaittu helpommin. Prosessissa ei kuitenkaan havaittu mitään näkyviä muutoksia, jotka olisi voitu yhdistää aikaisemmin täyteainepitoisuutta nostettaessa ilmenneisiin täyteainesaostumiin. Täyteainesaostumia tai muita ajettavuutta heikentäviä vikoja ei koeajon aikana ilmennyt. Reikien määrä pysyi koeajon ajan alhaisella tasolla. Koeajon loppua kohden ilmeni muutamia reikiä. Koeajon onnistumista ja hyvää ajettavuutta korostaa se, että koeajo suoritettiin juuri ennen kunnossapito- ja kudostenvaihtoseisokkia.

Kemiantila pysyi lähes muuttumattomana läpi koeajon, eikä täyteainepitoisuuden nostolla ollut siihen juurikaan vaikutusta. Kalsiumkarbonaatin hajoamista kuvaa-

vat liuenneen kalsiumin konsentraatio ja johtokyky nousivat hieman koeajon edetessä, vaikka täyteainepitoisuutta nostettiin selvästi yli lajikohtaisen tavoitteen. Täyteainepitoisuuden rauhallinen ja pienissä askeleissa tehty nostaminen osoittautui oikeaksi toimintatavaksi. Tasaisten täyteaineen nostojen seurauksena retentioiden huojunta oli vähäistä ja retentioaineiden annoslisäykset voitiin tehdä pienissä askeleissa.

Koeajon merkittävin havainto retentioainepuolella oli bentoniitin ja massatärkkelyksen selkeä retentiovaste. Bentoniitilla ja massatärkkelyksellä oli ennen koeajoa vakioannosmäärät, eikä niitä käytetty retention säädössä. Koeajo osoitti, ettei kummankaan komponentin täysi retentiokapasiteetti ollut käytössä. Erityisen selkeä bentoniitin vaste oli ensimmäisessä nostossa. Ennen bentoniitin nostoa tehdyillä CPAM:in annoksen lisäyksillä ei saatu selvää vastetta, mutta bentoniitin lisäys käänsi retentiot nousuun. Todennäköisesti bentoniittia ei ollut riittävästi yhdistämään kationisen polymeerin positiivisia kohtia eri partikkeleiden välillä. Tätä teoriaa tukee myös Neimon [27] havainnot. Massatärkkelyksen merkittävä retentiovaikutus viittaa siihen, että suuri osa hyllyn ja suodosmassan mukana tulevasta hieno- ja täyteaineesta ei retentoidu pelkästään ennen perälaatikkoa annosteltavien retentioaineiden avulla. Massatärkkelyksellä on todennäköisesti myös parantava vaikutus anionisten retentioainekomponenttien retentiovasteisiin.

Retentiotasoissa oltiin koeajon aikana alkuperäisestä suunnitelmasta poikkeavilla tasoilla. Täyteaineretentio pysyi tavoitetasoa korkeammalla koko koeajon ajan, eikä laskua tapahtunut vaikka täyteainepitoisuus nousi 4 %-yksikköä. Kokonaisretentio taas laski koeajon alkuperäistä tavoitetasoa alhaisemmalle tasolle koeajon edetessä. Kokonaisretentiotason lasku 70 %:iin koeajon lopussa ei kuitenkaan vaikuttanut negatiivisesti koneen ajettavuuteen.

Koeajon aikainen hyvä täyteaineretentio johtui todennäköisesti hieman normaalia alhaisemmasta koneen nopeudesta, korkeasta tuoretäyteaineen määrästä sekä koneen nopeuteen nähden melko suuresta mikropolymeerin annoksesta. Mikropolymeerin annoksen nostot jäivät koeajossa vain yhteen askeleeseen, joten sen retentiovaste korkealla täyteainepitoisuudella jäi epäselväksi. Aikaisemmat kokemukset koneelta ovat kuitenkin osoittaneet, mikropolymeerin retentoivan erityisen hyvin tuoretäyteainetta. Koeajon aikaisesta korkeasta tuoretäyteaineen virtaukses-

ta ja sakeudesta johtuen annostellun mikropolymeerin retentiovaste oli maksimissaan. Korkeaan tuoretäyteaineen määrään saattoi olla vaikutusta sillä, että ennen koeajoa oli ajettu pitkä ajojakso alhaisen tuhkan taustapapereita. Kevyitä taustapapereita ajettaessa tuoretäyteainetta ei annostella ollenkaan, jolloin paperiin retentoituva täyteaine on peräisin vesistä ja hylystä. Taustapaperi ajojen aikana vesissä kiertävän täyteaineen määrä laskee ja vedet puhdistuvat. Siirryttäessä takaisin korkean tuhkan pintapapereihin, näkyy vesien puhdistuminen aluksi korkeana tuoretäyteaineen virtauksena.

Ennen koeajon alkua ilmennyt tummien täplien lisääntyminen voi johtua retentioaineiden annostelumuutoksista koeajosuunnitelman aloitusmääriin. Retentioainemuutokset olisi pitänyt tehdä hyvissä ajoin ennen koeajojaksoa, jolloin prosessi olisi ollut koeajoa aloitettaessa stabiilissa tilassa. Vikamäärissä ei tapahtunut koeajon aikana merkittäviä muutoksia. Koeajossa oli neljä vianilmaisimien havaitsemaa reikää. Viimeisissä konerullissa tummien täplien lukumäärän nousu voi johtua massatärkkelyksen annoksen noston seurauksena tapahtuneesta nopeasta retention noususta. Täyteainesaostumia, tai mitään niihin viittaavia seikkoja, ei koeajon aikana havaittu.

Lujuudet laskivat odotetusti paperin täyteainepitoisuuden nousun myötä, kuten kirjallisuudessaakin oli todettu /1/2/3/. Lujuuksien lasku ei kuitenkaan ollut niin suurta kuin ennen koeajoa oli oletettu. Selkeä tason lasku tapahtui kuitenkin 18 % täyteainepitoisuudessa.

Koeajossa tuli ilmi myös täyteainepitoisuuden noston myötä laskenut kuivausosan höyrynkulutus. Tämä oli odotettua myös kirjallisuus tietojen perusteella /3/4/8/11/. Täyteaineen kuituainesta edullisemmän hinnan lisäksi, höyryn kulutuksen lasku onkin syytä huomioida yhtenä merkittäviä kustannussäästöjä tuovana tekijänä.

14. KOEAJO 2 – MASSATÄRKKELYSANNOKSEN NOSTO

14.1 Koeajon taustaa ja tavoite

Ensimmäisen koeajon jälkeen raskaiden pintapapereiden tuhkaprosentti oli nostettu tavoitetasolle. Ajettavuus koneella oli pysynyt hyvänä, eikä tuhkaprosentin nostamisesta peräisin olevia prosessiperäisiä ongelmia ollut ilmennyt. Täyteainepitoisuuden nosto oli kuitenkin jossain määrin vaikuttanut lujuuksia heikentävästi. Erityisesti tämä oli havaittavissa repäisyjujuuksia tarkasteltaessa. Mikäli tuhkapitoisuutta nostettaisiin yli tavoitetasojen, olisi alentuneiden lujuuksien kompensoimiseksi löydettävä ratkaisu.

Ensimmäisen koeajon lopussa tehty massatärkkelyksen annoksen nosto oli parantanut selvästi retentiotasoja. Massatärkkelyksen lujuusvaste jäi epäselväksi, joskin viitteitä lievästä lujuuksien noususta saatiin.

Ensimmäisen koeajon jälkeen massatärkkelyksen annosta nostettiin 2 kg/t (6 kg/t → 8 kg/t) koeajossa ilmenneen positiivisen retentiovasteen seurauksena. Kationisen massatärkkelyksen annoksen nosto paransi retentiotasoja, jonka seurauksena kationisen polymeerin annostelutarve laski 200 g/t tasolta alle 150 g/t tasolle.

Toisen koeajon tavoitteena oli selvittää massatärkkelyksen annoksen lisäyksen vaikutuksia lujuuksiin, ajettavuuteen ja retentioihin paperin täyteainepitoisuutta nostettaessa. Koeajossa oli tarkoitus myös tarkastella ajettavuutta, lujuuksia ja vikamääriä pidemmällä aikavälillä, jolloin täyteainepitoisuus olisi tavoitetasoja korkeammalla. Tuhkaa nostettaessa ja massatärkkelyksen annosta lisättäessä eri retentioaineiden annostelutarpeet muuttuvat. Tavoitteena oli löytää optimaaliset annosmäärät eri retentioaineille uudessa tilanteessa, sekä löytää parhaan ajettavuuden kannalta oikeat retentiotasot.

14.2 Koeajon suoritus

Koeajossa ajettiin kahta yleisintä raskasta pintapaperilajia yhteensä 37,5 tuntia yli tuhkan tavoitetason paperikoneen normaalinopeudella (1100 m/min). Koeajon alussa täyteainepitoisuus oli lajikohtaisessa tavoitteessa (17 %) ja retentioaineiden

annostelut normaalitasolla. Tuhkan nostaminen tehtiin yhden prosentin askelissa, jonka jälkeen pudonneita retentiotasoja korjattiin lisäämällä eri retentioaineiden annostelua. Tuhkaprosentin nostot ja retentioaineiden lisäykset suoritettiin erillään. Tämä normaalista poikkeava toimintatapa helpotti eri retentioaineiden vasteiden havaitsemista. Koeajossa suoritettiin 11 eri koepistettä (taulukko 10), jotka olivat retentioaineiden annosmuutoksia sekä tuhkaprosentin nostoja. Lujuusvertailu suoritettiin eri tuhkatasojen ja massatärbkelys annosten välillä.

Taulukko 10. Koeajo 2:n aikana suoritettut koepisteet ja näytekierrokset

Koepiste	Muutos	Neliö-paino (g/m ²)	Tuhka (%)	Bentoniitti (g/t)	Massatärbkelys (kg/t)	Mikropolymeeri (g/t)	Kokonaisretentio (%)	Täyteaine-retentio (%)
0	Lähtötaso	78	17	2200	8	150	72,5	35
1	Mikropolymeeri 150 g/t → 160 g/t	78	17	2200	8	160	72,5	37
	Näytekierros 1	78	17	2200	8	160	72,5	37
2	Tuhka% 17% → 18%	78	18	2200	8	160	70	34,5
3	Bentoniitti 2200g/t → 2400g/t	78	18	2400	8	160	72	38
4	Massatärbkelys 8kg/t → 9kg/t	78	18	2400	9	160	72,5	40
	Näytekierros 2	78	18	2400	9	160	72,5	39
5	Tuhka% 18% → 19%	78	19	2400	9	160	69,5	36
6	Bentoniitti 2400g/t → 2600g/t	78	19	2600	9	160	70	37,5
	Näytekierros 3	78	19	2600	9	160	68	35
7	Massatärbkelys 9kg/t → 10kg/t	78	19	2600	10	160	71,5	40
8	Mikropolymeeri 160 g/t → 170 g/t	78	19	2600	10	170	70	36,5
9	Tuhka% 19% → 20%	78	20	2600	10	170	66	35
	Näytekierros 4	80	19	2600	10	170	70	37
10	Mikropolymeeri 170 g/t → 180 g/t	80	20	2600	10	180	66	35
11	Massatärbkelys 10kg/t → 11kg/t	80	20	2600	11	180	68	39
	Näytekierros 5	80	20	2600	11	180	69	39

Koeajossa ajettavuutta seurattiin katkojen muodossa. Katkojen ja vikojen tarkastelussa keskityttiin nimenomaan mörästä päästä peräisin oleviin ongelmien aiheuttajiin. Vikakartoituksessa ei huomioitu muista syistä peräisin olevia vikoja kuten reunarisoja yms. Vikamääriä ja vikojen luonnetta seurattiin pohjapaperin vianilmaisimen avulla, joka näytti pohjapaperissa esiintyvät viat ennen päällystysvaiheita.

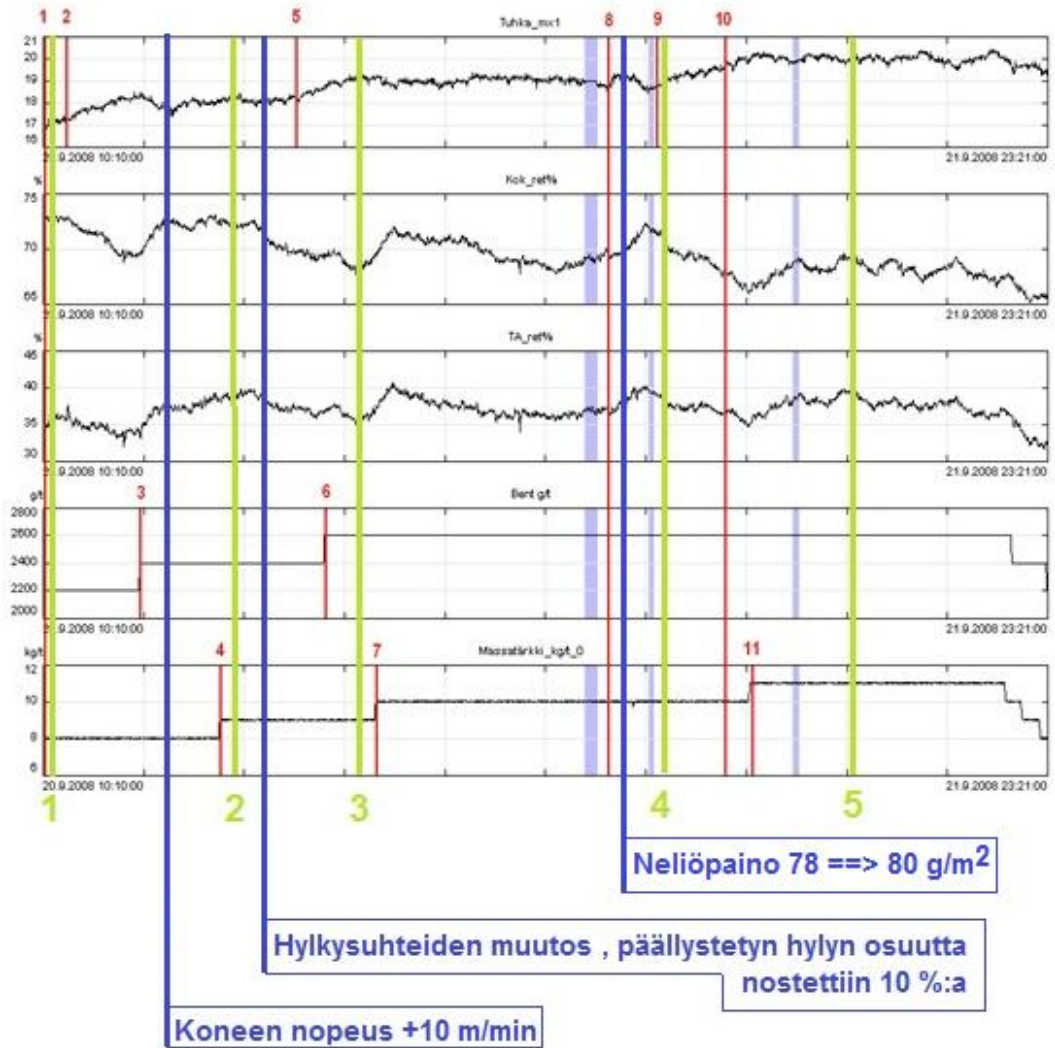
14.2.1 Näytteenotto

Kemiantilan määrittämistä varten näytteitä kerättiin prosessin tärkeimmistä kohdista, joita olivat perälaatikko, konesäiliö, sekoitussäiliö ja annosteluun menevä hylky. Kerätyistä näytteistä määritettiin varaustila, sameus ja johtokyky. Näytekierroksia tehtiin ensimmäisenä päivänä kolme ja toisena kaksi, eli yhteensä viisi. Näytteet otettiin koeajon aluksi klo 11.00, klo 17.00 ja klo 21.00. Seuraavan päivän aamuna klo 9.00 ja viimeinen kierros saman päivän klo 16.00. Analyysimenetelmät olivat samoja kuin ensimmäisessäkin koeajossa.

14.3 Tulokset

14.3.1 Retentiot, sakeudet ja retentioaineiden annostelut

Kokonaisretentio vaihteli koeajon aikana 66 %:sta 72 %:iin. Täyteaineretentio pysyi tavoitetasolla läpi koeajon vaihdellen 35 %:sta 40 %:iin. Suurimmat retentioiden laskut johtuivat tuhkan nostamisesta ja hylkysuhteiden muutoksista. CPAM:in määrä vakioitiin koeajon ajaksi tasolle 160 g/t. Kuvassa 68 ja taulukossa 10 on esitetty koeajon aikaiset retentiotasot, retentioaineiden annostelut suoritettujen koepisteiden ja kerätyt näytekierrokset.



Kuva 68. Koeajon 2 aikana suoritettut koepisteet (punaset viivat), otetut näytekerrokset (vihreät viivat) ja tehdyt muutokset (tumman siniset viivat)

Ensimmäinen koepiste oli mikropolymerin annoksen nosto 145 g/t → 155 g/t. Koepisteen tavoitteena oli nostaa retentiotasoja ennen tuhkaprosentin nostoa. Mikropolymerin vaste näkyi täyteaineretentiossa, joka parani kahdella prosentilla. Toisena koepisteenä oli tuhka prosentin nosto 17 % → 18 %. Tuhkan nosto tehtiin kahdessa osassa puoli prosenttia kerrallaan. Tuhkan nosto laski sekä kokonais- että täyteaineretentiota kaksi prosenttia.

Kolmannessa koepisteessä nostettiin tuhkan nousun laskemia retentiotasoja bentoniitilla. Bentoniittin annosta lisättiin 200 g/t (2200g/t → 2400 g/t), jonka seurauksena retentiot kääntyivät selvään nousuun, kuten kuvasta 68 voidaan havaita. Kolmannen koepisteen jälkeen koneella nostettiin nopeutta 10 m/min, jonka seurauksena retentiotasot putosivat prosentin. Neljäs koepiste sisälsi massatärkkelyk-

sen annoksen noston 1 kg/t (8kg/t → 9kg/t). Täyteaineretentio nousi hieman, mutta muuten retentiovaste oli vähäinen. Neljännen koepisteen jälkeen tehty hylky-suhteiden muutos käänsi retentiot selvään laskuun. Päälystetyn hyllyn suhdetta lisättiin 10 % -yksiköllä, jonka seurauksena perälaatikkoon tulevan päälystetyn hyllyn määrä kasvoi. Päälystetyn hyllyn sisältämä anionisuus ja häiriöainekomponentit olivat syynä retention laskuun. Anionisuuden kasvu näkyi myös suorite-tuissa varaustilamäärittelyissä.

Viidentenä koepisteenä nostettiin tuhkaprosenttia 18 % → 19 %. Kesken tuhkan nousun suoritettiin myös kuudes koepiste. Retentiot olivat jyrkässä laskussa ja vaativat välitöntä korjausta. Bentonitiitä lisättiin 200 g/t (2400g/t → 2600g/t), jonka seurauksena retentiot kääntyivät nousuun tuhkan noustua 19 prosenttiin.

Seitsemäs koepiste oli massatärkkelyksen annoksen lisäys 9kg/t → 10kg/t. Vas-teesta on vaikea saada selvää, mutta bentoniitin annoksen lisäyksen jälkeen nou-suun lähteneet retentiot nousivat lopulta koeajon lähtötasoa korkeammalle tasolle. Massatärkkelyksen nosto oli ensimmäisen päivän viimeinen koepiste, yön aikana ei koepisteitä suoritettu.

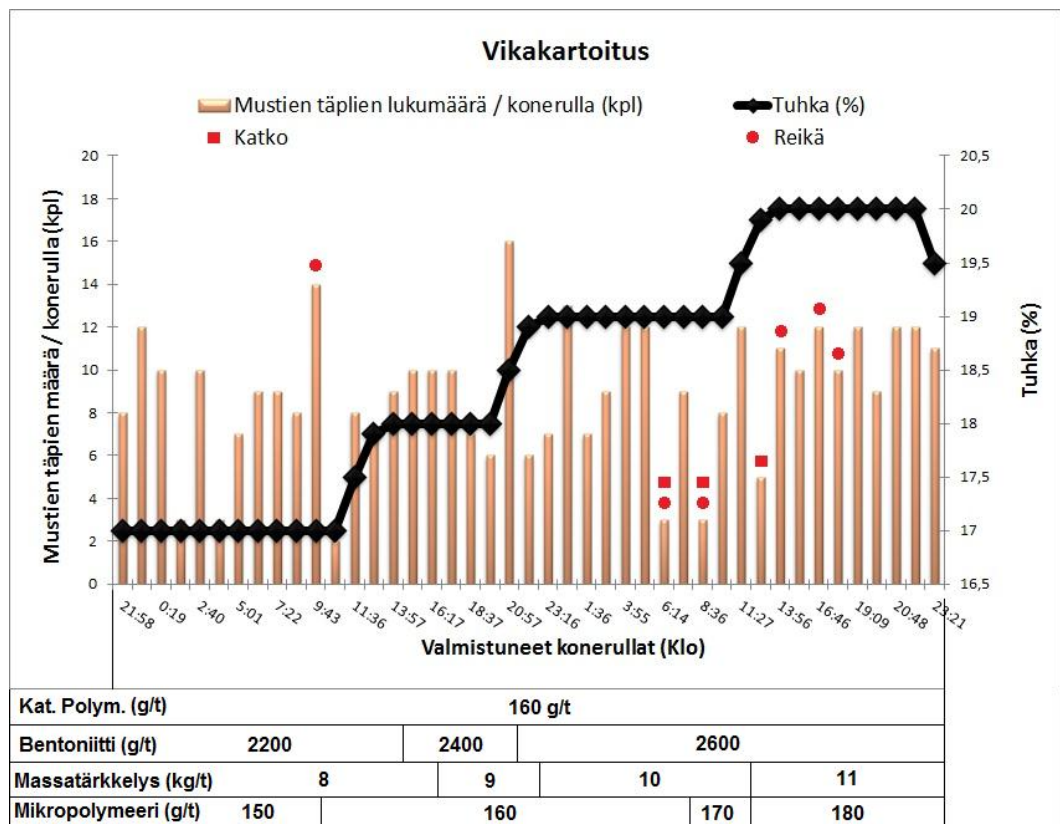
Kahdeksas koepiste oli mikropolymeerin annoksen nosto 160 g/t → 170 g/t. Mik-ropolymeerin nosto paransi täyteaineretentiota hieman, mutta lähes samaan aikaan tehty lajinvaihto häytti vasteen havaitsemista. Mikropolymeerin lisäyksen jäl-keen oli lajinvaihto, jossa paperin neliöpaino nousi 2 g/m³. Paperin neliömassan nousu paransi retentioita hetkellisesti. Selvä muutos retentiotasossa johtui kuiten-kin suurimmaksi osaksi paperin alituhkan menosta. Täyteainetta ei ollut riittävästi raskaammalle paperille ja täyteaineen virtauksen säätö ajautui liian alas sen kor-jatessa mikropolymeerin noston jälkeen noussutta tuhkatasoa.

Lajinvaihdon jälkeen tehtiin yhdeksäntenä koepisteenä tuhkan nosto 19 % → 20 %. Tuhkan nosto tehtiin jälleen kahdessa osassa, puoli prosenttia kerrallaan. Tuh-kan nosto pudotti retentiotasot alhaisimmalle tasolle koeajon aikana. Tuhkan nou-sun aikana suoritettiin kymmenes koepiste, mikropolymeerin lisäys 170 g/t → 180 g/t. Mikropolymeerin lisäyksellä ei kuitenkaan saatu minkäänlaista vastetta. Yh-destoista ja viimeinen koepiste oli massatärkkelyksen nosto 10kg/t → 11kg/t. Massatärkkelyksen lisäys käänsi retentiotasot takaisin nousuun. Koeajo ajettiin

loppuun tehdyillä muutoksilla. Taulukossa 10 on esitetty taulukko muodossa koeajossa suoritettut koepisteet ja niiden vaikutukset.

14.3.2 Ajettavuus ja pohjapaperin vikakartoitus

Koeajon aikainen ajettavuus koneella oli hyvä. Koko koeajon aikana oli kolme ratakatkoa, jotka näkyvät sinisinä poikkiviivoina kuvassa 68 ja punaisina neliöinä kuvassa 69. Vikamäärät pysyivät erittäin alhaisella tasolla koeajon ajan. Tuhka-prosentin nostaminen tai massatärkkelyksen annoksen lisäys ei vaikuttanut vikojen määrään. Märästä päästä peräisin olevia valkoreunaisia vikoja ei koeajon aikana ilmennyt kuin muutamia. Vikoja oli konerullissa keskimäärin kymmenen kappaletta, joka oli selkeästi vähemmän kuin ensimmäisessä koeajossa, jossa vikojen määrä vaihteli 20 -30 välillä. Kuvassa 69 on esitetty kaikista koeajon aikaisista konerullista mustat ja vaaleat täplät sekä reiät, joita pohjapaperin vianilmaisimien on nähnyt. Punaiset pallot ovat vianilmaisimien havaitsemia reikiä tai vikoja, joista on repeytyntä reikä päällystysasemalla.

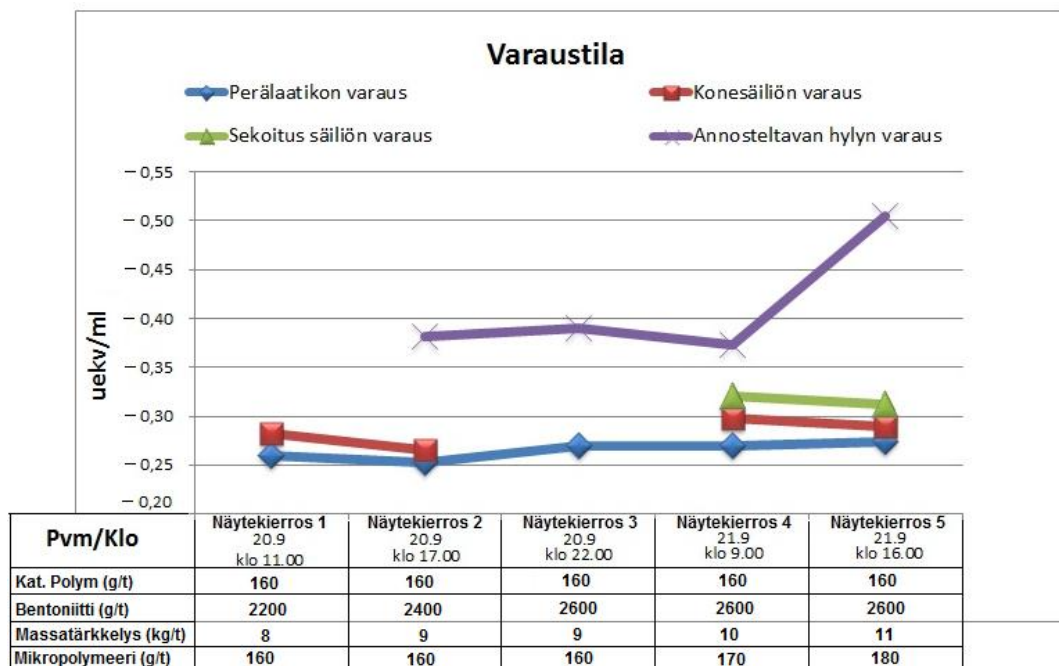


Kuva 69. Vianilmaisimien havaitsemat tummat täplät, reiät, katkot ja retentioainesten annostelut koeajon 2 aikana

14.3.3 Varaustila

Prosessin varaustila pysyi stabiilina läpi koeajon. Varaustilan mittausta perustui olettamukseen, että massatärkkelyksen annoksen nosto olisi voinut muuttaa varaustilaa lähemmäksi nollaa. Varaustila ei kuitenkaan noussut, vaan perälaatikon varaus pysyi tasaisesti $-0,260$ $\mu\text{ekv/ml}$ tasolla (kuva 70). Kone- ja sekoitussäiliöstä otettujen varaustilamääritysten välillä oli pieni ero, joka luultavasti johtuu juuri massatärkkelyksen annostelusta sekoitussäiliön jälkeen. Ero ei kuitenkaan kasvanut massatärkkelyksen annoksen kasvaessa.

Korkein anioninen kuorma oli peräisin annosteltavasta hylystä. Koeajon aikana tehty hylkysuhteiden muutos näkyi peränvarauksen lievänä nousuna toisen ja kolmannen näytteen välillä. Koeajon aikana hyllyn anionisuus oli kohdekoneen normaalitasoa korkeampi, joten hylkysuhteen muutoksen vaikutus näkyi vain perän varauksen lievänä laskuna. Hylkysuhteen muutoksen jälkeen perän varaustila pysyi muuttumattomana loppuissa suoritetuissa mittauksissa. Hyllyn varaustila pysyi myös tasaisena lukuun ottamatta viimeistä näytettä, jossa oli havaittavissa selvää laskua. Hyllyn varauksen lasku ei kuitenkaan näkynyt muiden varauksien laskuna, joten kyseessä on saattanut olla mittausvirhe.

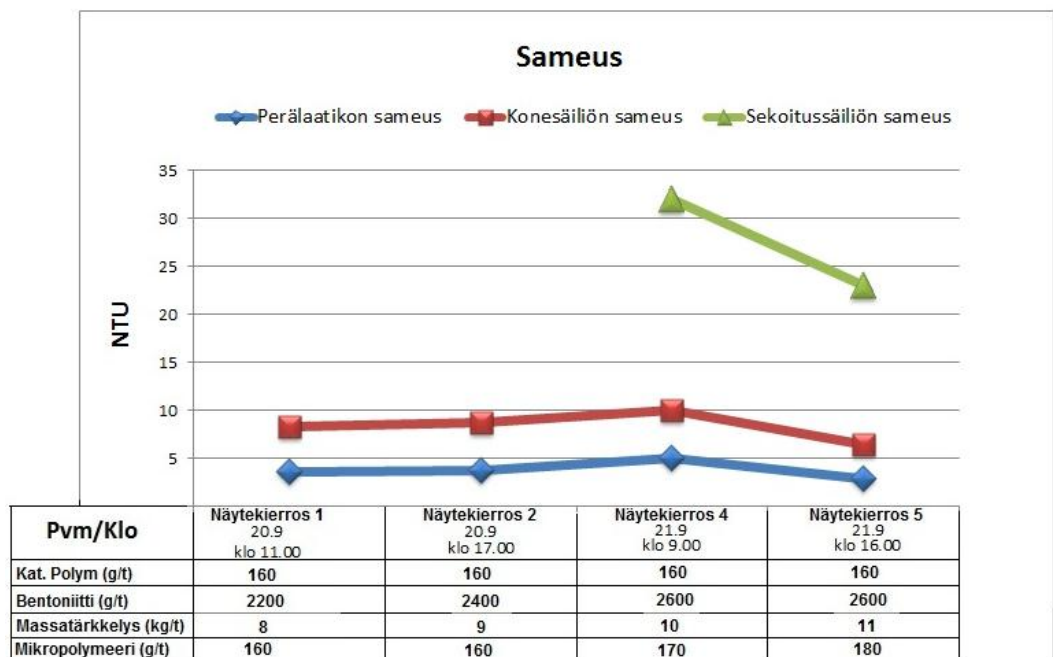


Kuva 70. Varaustila ja retentioaineiden annostukset koeajon 2 aikana

14.3.4 Sameus

Sameus muutokset olivat vähäisiä koeajon aikana (kuva 71). Sameus on alhaisella tasolla sekä perälaatikossa (3-5 NTU) että konesäiliössä (5-10 NTU). Sekoitussäiliön ja konesäiliön välillä sameudessa on noin 20 NTU ero. Ero on peräisin massatärkkelyksen fiksaavasta vaikutuksesta. Massatärkkelys sitoo myös kolloidista häiriöainesta, koska sameus laskee sen annostelun jälkeen. Massatärkkelyksen annoksen lisäys ei kuitenkaan näy sameuden muutoksena, joten voidaan olettaa sen kiinnittyneen kuituainekseen positiivisen lujuusvasteen myötä.

Viimeisessä näytteessä sameudet ovat alhaisimmalla tasolla koeajon aikana, mutta myös sekoitussäiliön sameus ennen massatärkkelyksen annostelua on laskenut, joten konesäiliön ja perälaatikon alhaiset sameudet eivät todennäköisesti johdu lisääntyneestä massatärkkelyksen annostelusta. Toisaalta massatärkkelyksen annoksen noston myötä vesissä lisääntynyt massatärkkelys saattaisi selittää viimeisessä näytteessä esiintyvän sameuden laskun kaikissa näyteenottoaikoissa.

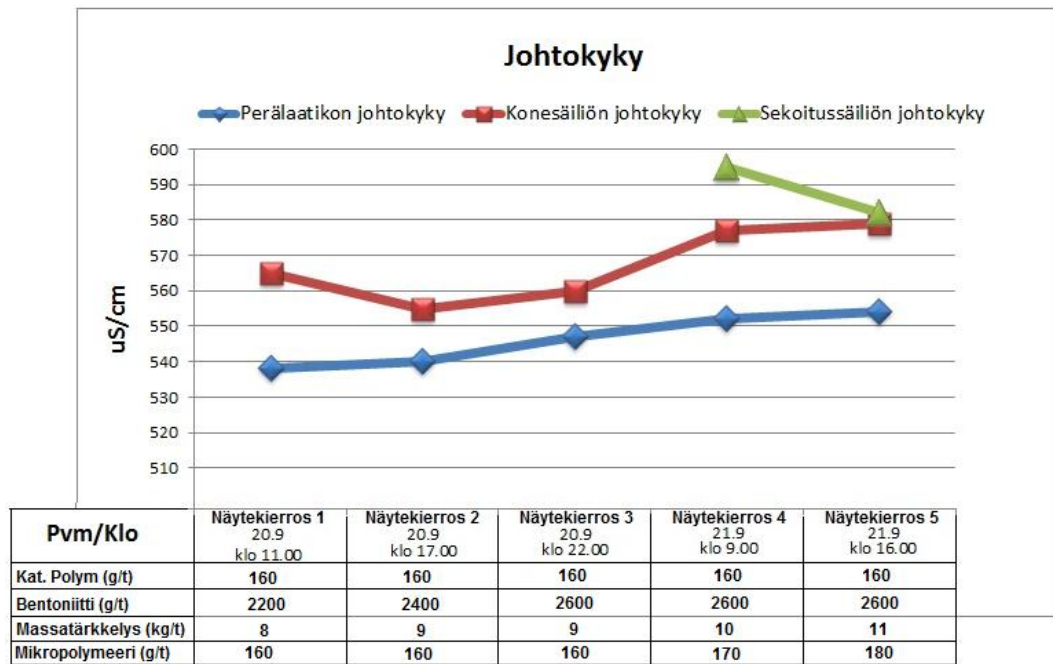


Kuva 71. Sameus ja retentioaineiden annostelut koeajon 2 aikana

14.3.5 Johtokyky

Johtokyvyssä ei tapahtunut suurta muutosta, vaikka täyteainepitoisuus oli koneelle tyypillisen ajojakson verran yli tavoitteen. Sekoitussäiliön ja perälaatikon johto-

kyky nousivat hieman koeajon edetessä (kuva 72). Nousu on luultavasti peräisin kalsiumkarbonaatin lisääntymisestä prosessissa tuhkaprosenttia nostettaessa. Lisääntyneen kalsiumkarbonaatin hajoaminen on kuitenkin johtokykymittausten perusteella hyvin vähäistä, joten ei voida olettaa Ca^{2+} -ionin konsentraation vesissä juurikaan kasvaneen.



Kuva 72. Johtokyky ja retentioaineiden annostelut koeajon 2 aikana

14.3.6 Lujuudet

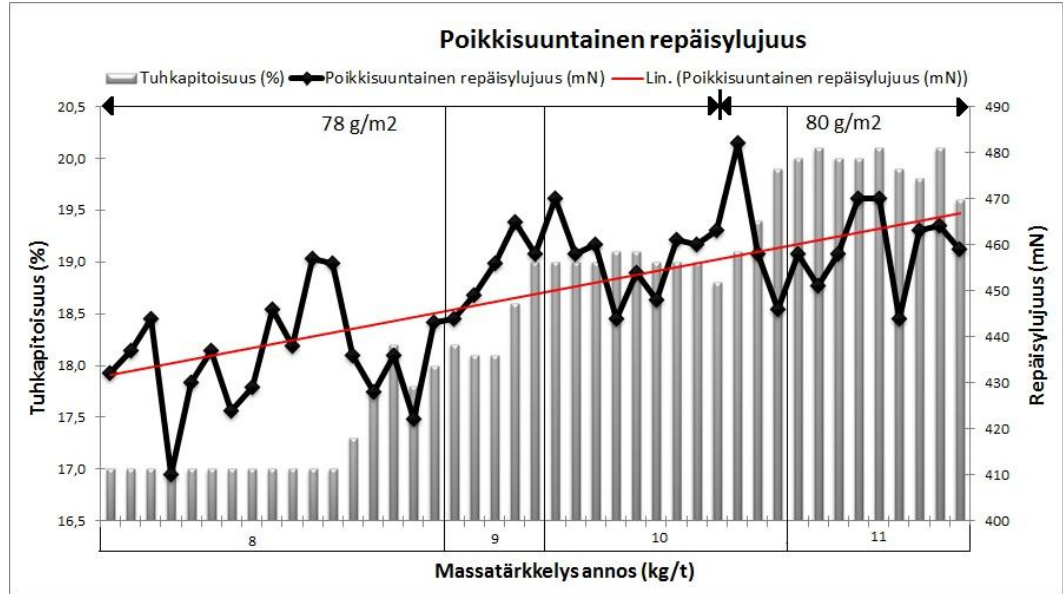
Taulukkoon 11 on kirjattu ajettujen konerullien lujuuksien keskiarvot eri muutosten välisten erojen havaitsemiseksi. Lujuusvertailun referenssinä käytettiin ennen koeajoa 17 % tuhalla ajettujen 12 konerullan lujuusarvoja. Ensimmäisenä varsinaisena muutoksena oli tuhkaprosentin muutos 17 % → 18 %. 18 % tuhalla ajettiin 5 konerullaa. 17 % ja 18 % tuhkatason välillä ei lujuuksissa tapahtunut muutosta. Toiseksi massatäkkelyksen annosta lisättiin 8 kg/t → 9 kg/t. 9 kg/t massatäkkelys annoksella ja 18 % tuhalla ajettiin kolme konerullaa. Massatäkkelyksen annoksen lisäys paransi poikkisuuntaista vetolujuutta, sekä kone- ja poikkisuuntaista repäisylujuutta. Selkein vaste saatiin palstautumislujuuteen. Kolmas muutos oli pohjapaperin tuhkatason nosto 19 %:iin. Konerullia ajettiin tuhkan noston jälkeen vain 2, eikä lujuuksissa havaittu negatiivista muutosta verrattuna 18 % tuhkatason.

Neljäs muutos oli massatärkkelyksen nosto 9kg/t → 10kg/t, joka ei vaikuttanut lujuuksiin palstautumislujuutta lukuun ottamatta. Viidentenä tehtiin tuhkatason nosto 20 prosenttiin. Samalla paperin neliöpaino nousi kahdella grammalla. Tuhkaprosentin nosto vaikutti positiivisesti vetolujuuksiin verrattuna 19 % tuhkatason. Konerullia ajettiin kuitenkin vain kaksi, joten lujuuksien nousun taustalla on todennäköisesti mittauspoikkeama ja neliömassan nousun vaikutus. Viimeinen muutos oli massatärkkelyksen määrän nosto 10 kg/t → 11kg/t. Massatärkkelyksen nosto paransi repäisylujuuksia sekä palstautumislujuutta.

Taulukko 11. Koeajo 2:n aikaiset lujuudet

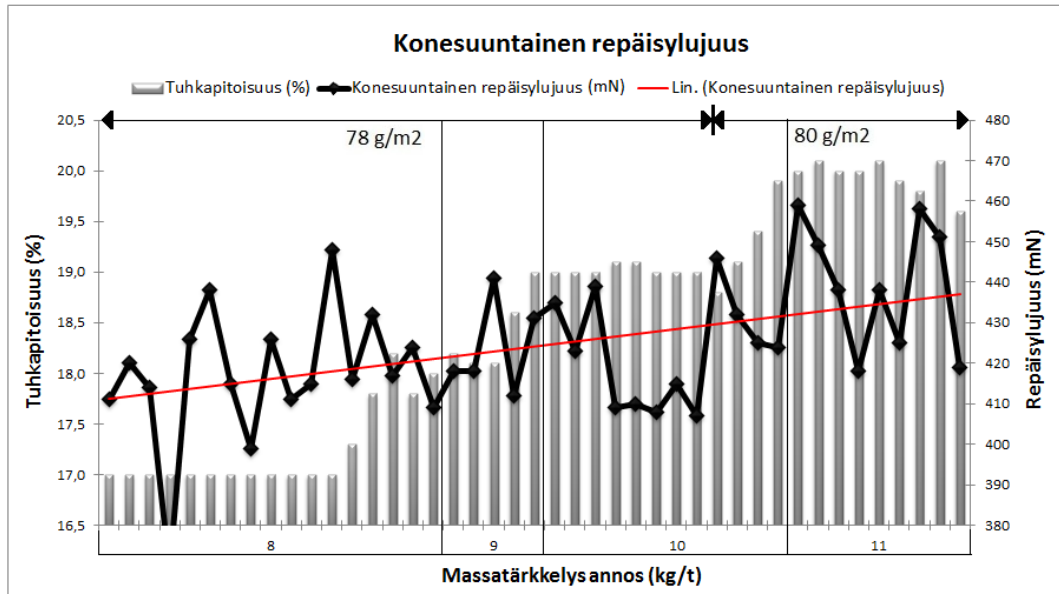
Muutos	Neliöpaino (g/m ²)	Tuhka (%)	Massatärkkelys (kg/t)	Ajetut konerullat (kpl)	Kones. vetol. keski-arvot (kN/m)	Poikkis. vetol. keski-arvot (kN/m)	Kones. repäisyl. keski-arvot (mN)	Poikkis. Repäisyl. keski-arvot (mN)	Palstautumislujuus (J/m ²)
Referenssi	78	17	8	12	5,24	2,74	416	437	415
Tuhka 17→18 %	78	18	8	5	5,2	2,7	420	433	389
Massatärk. 8→9 kg/t	78	18	9	3	5,2	2,8	425	450	434
Tuhka 18→19 %	78	19	9	2	5,33	2,71	422	462	428
Massatärk. 9→10 kg/t	78	19	10	10	5,15	2,72	418	457	479
Tuhka 19→20 %	80	20	10	2	5,25	2,82	425	452	475
Massatärk. 10→11 kg/t	80	20	11	6	5,25	2,7	444	462	515

Poikkisuuntainen repäisylujuus nousi kahden kilon massatärkkelyksen lisäysten myötä 440 mN tasolta 460 mN tasolle. Nousu tapahtui kun annosta lisättiin 9 kiloon ja sama taso säilyi myös, vaikka tuhkapitoisuutta oli nostettu 3 % -yksikköä lähtötasolta. Ps-repäisylujuus kääntyi laskuun kun täyteainepitoisuus nostettiin 20 % -yksikköön lajinvaihdon jälkeen. Massatärkkelyksen nosto 11 kiloon kuitenkin nosti repäisylujuuden takaisin 460 mN tasolle. Kuvassa 73 on esitetty koeajon aikaisista konerullista mitatut poikkisuuntaiset repäisylujuudet tuhkapitoisuutta ja massatärkkelyksen annosta nostettaessa.



Kuva 73. Poikkisuuntainen repäisylujuus tuhkapitoisuuden ja massatäkkelys annoksen funktiona

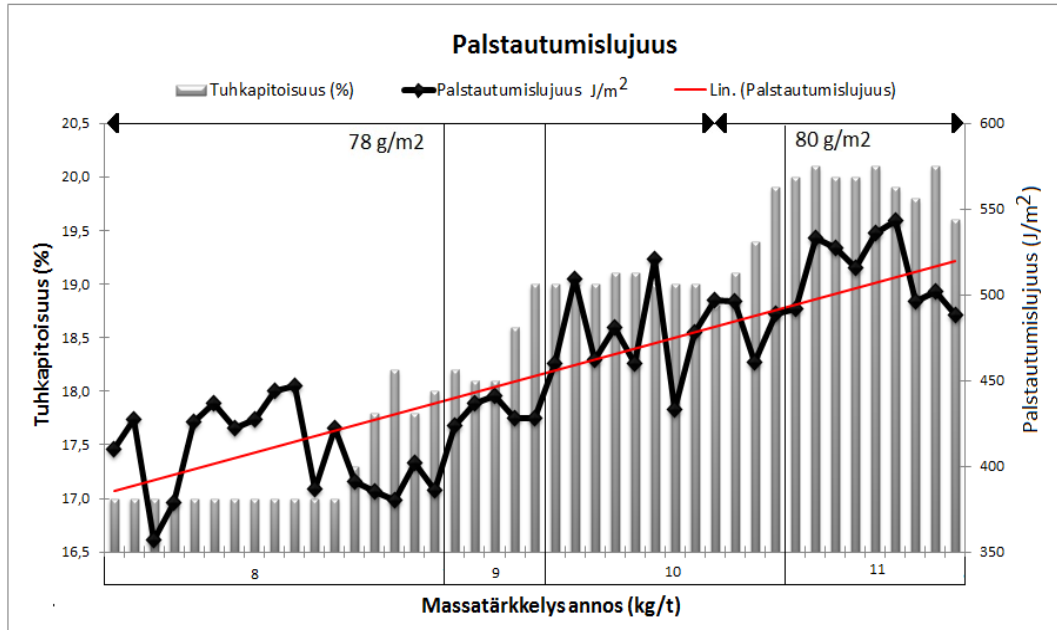
Konesuuntaisessa repäisylujuudessa ei aivan yhtä selkeää tason nousua ole havaittavissa mikä poikkisuuntaisessa repäisylujuudessa nähtiin. Repäisylujuus kuitenkin nousee hieman tuhkapitoisuutta nostettaessa, joten massatäkkelyksen positiivinen vaikutus lujuuksiin tässäkin tapauksessa on ilmeinen. Neliömassan nousun jälkeen lujuustaso paranee noin 15 mN, kuten kuvasta 74 voidaan todeta. Massatäkkelyksen viimeisen noston jälkeen lujuus nousee aluksi selvästi, mutta laskee sen jälkeen ennen nostoa vällinneelle tasolle. Tosin samalla suoritettu tuhkapitoisuuden nosto 20 %:iin ei näy lujuuksissa, joten voidaan olettaa massatäkkelyksen noston kompensoivan tuhkan aiheuttaman lujouden laskun. Repäisylujuuksien nousu massatäkkelyksen annosta nostettaessa on vastoin kirjallisuudessa esitettyjä tietoja /7/11/.



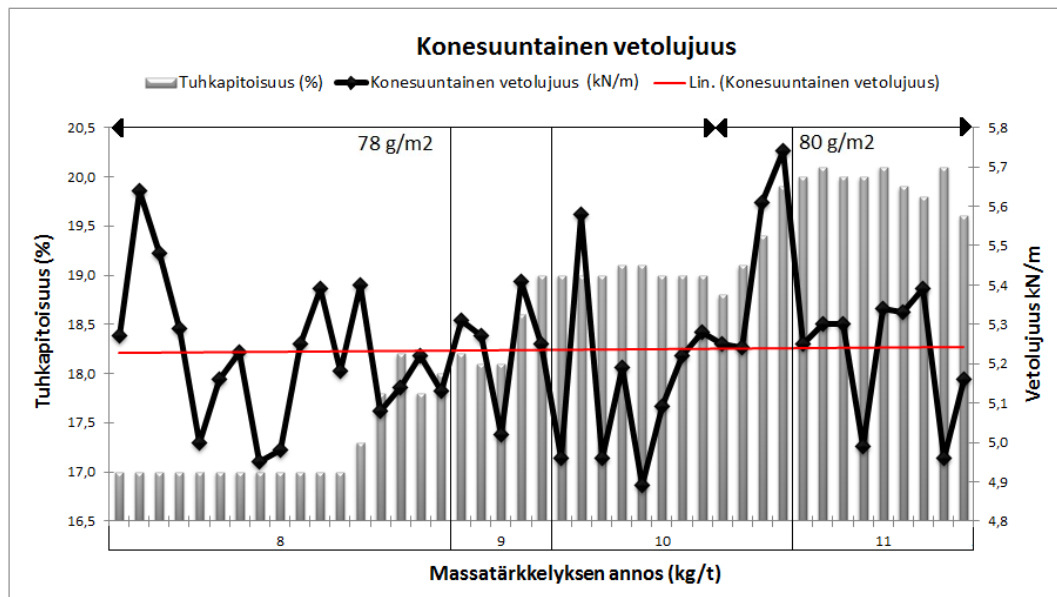
Kuva 74. Konesuuntainen repäisylujuus tuhkapitoisuuden ja massatärkkelys annoksen funktiona

Palstautumislujuuteen massatärkkelyksen vaste oli kaikista selvin. Kirjallisuudessa oli täysin samanlaisia havaintoja /11/. Ensimmäisen täyteainepitoisuuden noston seurauksena lujuus laskee alle 400 J/m^2 . Ensimmäinen massatärkkelys annoksen lisäys käänsi kuitenkin lujuudet nousuun ja nousu jatkui jokaisen annos lisäyksen jälkeen. Erityisen selkeä vaste palstautumislujuuteen saatiin viimeisellä massatärkkelyksen lisäykerralla ($10 \text{ kg/t} \rightarrow 11 \text{ kg/t}$), jolloin palstautumislujuus nousi yli 500 J/m^2 , vaikka samalla täyteainepitoisuutta oli nostettu 3 % -yksikköä lähtötasolta (kuva 75).

Konesuuntaisessa vetolujuudessa ei nähty repäisylujuuksien kaltaista lujuuksien nousua. Mittausarvoissa oli melko isoa vaihtelua samalla tuhka- ja massatärkkelystasolla, joten johtopäätöksen vetäminen on vaikeaa. Konesuuntainen vetolujuus ei kuitenkaan laskenut, vaikka tuhkapitoisuutta nostettiin 3 % -yksikköä. Voidaankin olettaa, että massatärkkelys kuitenkin vaikutti myös konesuuntaiseen vetolujuuteen, kun keskiarvillisesti pysyttiin 5,3 tasolla läpi koeajon eikä ensimmäisessä koeajossa nähtyä laskua tapahtunut. (kuva 76).

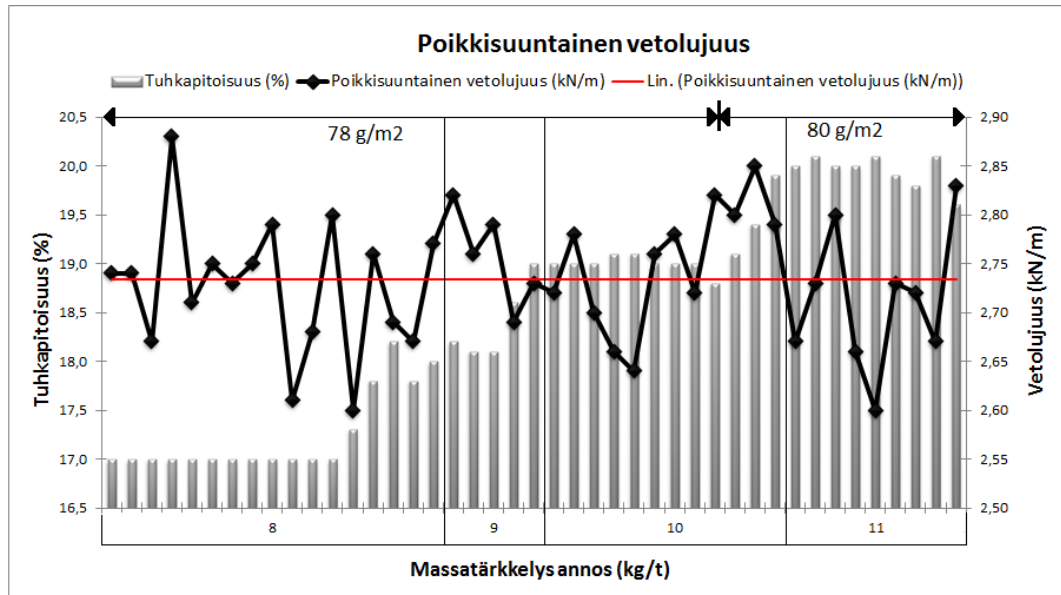


Kuva 75. Palstautumislujuus tuhkapitoisuuden ja massatärkkelys annoksen funktiona



Kuva 76. Konesuuntainen vetolujuus tuhkapitoisuuden ja massatärkkelys annoksen funktiona

Poikkisuuntaisen vetolujuuden vaihtelut olivat myös niin suuria, että selviä johtopäätöksiä on vaikea vetää. Koeajon aikainen keskiarvo on noin 2,75 tasolla. Alhaisimmat arvot osuvat keskelle eri askeleita, joissa massatärkin annostus ja tuhkaprosentti olivat vakioita. Täyteainepitoisuuden nosto ei kuitenkaan vaikuttanut negatiivisesti poikkisuuntaiseen vetolujuuteen toisin kuin ensimmäisessä koeajossa. (kuva 77). Kirjallisuudesta /11/ löytyneet tiedot olivat samansuuntaisia.



Kuva 77. Poikkisuuntainen vetolujuus tuhkapitoisuuden ja massatärkkelys annoksen funktiona

14.4 Johtopäätökset

Koeajo osoitti, että 20 % tuhkapitoisuus on pidemmissä ajojaksoissa mahdollinen ajettavuuden ja paperin laadun kannalta. Ajettavuus pysyi hyvänä koeajon ajan ja vikojen määrät olivat alhaisella tasolla. Täyteainepitoisuuden nostamisella ei havaittu olevan minkäänlaista vaikutusta paperissa esiintyneiden vikojen laatuun tai määrään. Paperissa esiintyneet viat olivat olemukseltaan suurimmaksi osaksi valmiiseen paperiin tulleita vikoja. Märästä päästä peräisin olevia valkoreunaisia vikoja ilmeni vain muutamia 37 tunnin ajojakson aikana. Reikätasot olivat myös alhaiset. Pohjapaperin ja valmiinpaperin vianilmaisimet havaitsivat vain 5 reikää koko koeajon aikana. Kaiken kaikkiaan tuhkan nostaminen tai koeajossa ajettut tuhkatasot eivät vaikuttaneet mitenkään ajettavuuteen tai vikamääriin.

Retentiotasojen vaihtelut olivat melko suuret koeajossa, mutta tasojen huojuminen ei kuitenkaan vaikuttanut ajettavuuteen. Suuret vaihtelut johtuivat retentioaineiden annostelusta, joka tehtiin vasta tuhkan nostojen jälkeen. Kokonaisretentio laski alle 70 %:n, mutta sillä ei havaittu olevan vaikutusta ajettavuuteen. Koeajon perusteella korkeille tuhkatasoille riittävä kokonaisretentiotaso on 70 %, eikä sitä korkeammalle kannata retentioainekustannuksien kannaltakaan pyrkiä. Korkeammat retentiotasot vaativat retentioaineiden annosteluihin selviä korotuksia, varsinkin kun kohdekoneen nopeus on normaalitasolla. Täyteaineretention vaihtelut

olivat kokonaisretention vaihteluita pienemmät. Täyteaineretentio pysyi yli 35 % koko koeajon ajan, mikä näyttäisi olevan hyvän ajettavuuden kannalta riittävä täyteaineretentiotaso myös 20 % tuhkapitoisuudella.

Massatärkkelyksen annoksen nostot vaikuttivat selkeästi retentioihin. Lisäksi massatärkkelys paransi myös paperin repäisy- ja palstautumisljuuksia, eikä vetolujuuksissakaan nähty ensimmäisen koeajon kaltaista ljuuksien laskua. Tämä on huomattava vaikutus kun samalla tuhkaprosenttia oli nostettu 3 % -yksikköä lähtötasolta. Erityisen selkeästi massatärkkelys vaikutti palstautumisljuuteen, joka nousi yli 100 J/m² koeajon lähtötasolta. 17 ja 18 % tuhkatason välillä ei ollut havaittavissa selvää ljuuksien heikentymistä, vaikka massatärkkelyksen annos oli molemmissa 8 kg/t. Tällä perusteella tuhkaprosentin voisi nostaa 18 prosenttiin, vaikka massatärkkelyksen annostukseen ei tehtäisi muutoksia.

Massatärkkelyksen annoksen nostolla pystyttiin kompensoimaan kationisen polymeerin retentiovaste, joka oli vakioitu koko koeajon ajaksi. Fiksaavaa vaikutusta (sameus ei muuttunut annostelu kohdan jälkeen annosta lisättäessä) massatärkkelyksellä ei juurikaan havaittu annosta nostettaessa, joten voidaan olettaa sen kiinnittyneen kuituainekseen. Tätä teoriaa tukee myös nousseet ljuudet. Koeajossa ei havaittu mitään negatiivisia vaikutuksia massatärkkelyksen annosta nostettaessa. Koeajo oli kuitenkin vain 36 tunnin pituinen ja korkeilla massatärkkelysannoksilla ajoaika oli sitäkin lyhyempi. Mahdollinen vesiin rikastuminen ja siitä aiheutuvat lima- ja bakteeriongelmat voivat ilmetä vasta pidemmän ajojakson jälkeen.

Anionisen mikropolymeerin vaste näkyi täyteaineretentiossa. Mikropolymeerin vaste oli nopea ja sen vaikutus täyteaineretentioon oli nähtävissä heti noston jälkeen. Vastetta täyteaineretentioon saatiin aina 170 g/t nostoon asti. Viimeinen nosto ei näyttänyt enää vaikuttavan mitenkään, joten 170 g/t oli koeajon perusteella riittävä annos 20 prosentin tuhkatasolla.

Bentoniitin annosta nostettiin kaksi kertaa koeajon aikana. Ensimmäisen noston jälkeinen vaste oli selkeä. Toisen noston jälkeen vaste ei näkynyt niin nopeasti kuin ensimmäisen, mutta tuhkan nousun loputtua bentoniitti käänsi retentiotasot nousuun.

15. RETENTION VAIHTELUT

Retention vaihtelut ovat seurausta jostain prosessissa tapahtuvasta muutoksesta. Muutoksen seurauksena prosessin katkoherkkyys kasvaa ja vaihtelut paperin laadussa lisääntyvät. Osa muutoksista on jokapäiväisiä ja kuuluvat normaaliin toimintaan. Osa taas on seurausta prosessissa tapahtuvista häiriöistä. Seuraavassa on esitetty tyypillisimmät retentiotasojen vaihteluiden lähteet PK 3:lla.

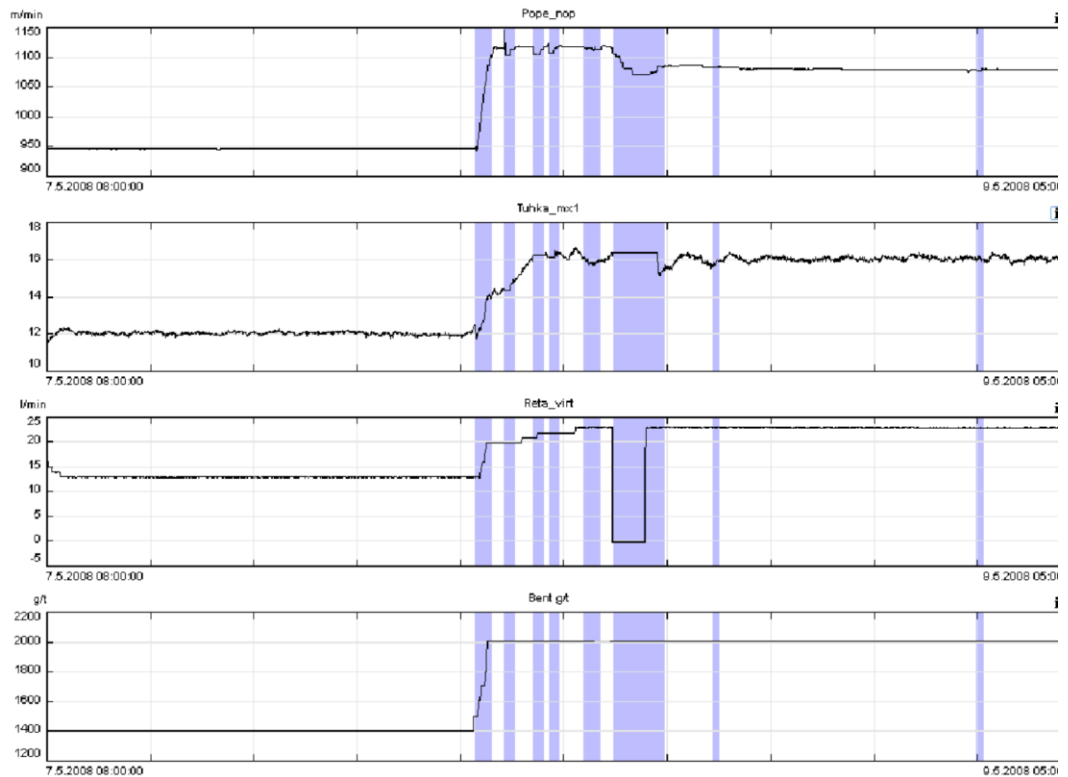
15.1 Lajinvaihdot

Monilajikoneella lajinvaihdot ovat jokapäiväisiä. Erityisen haastavaksi lajinvaihdot tekee PK 3:n laaja lajikirjo. Jokaisessa lajinvaihdossa neliöpainon ja tuhkan muutosten seurauksena retentiotasot muuttuvat. Lajinvaihdossa tapahtuvaa prosessin huojuntaa voidaan ehkäistä oikeanlaisilla toimintavoilla. Lajinvaihdossa pitäisi välittömästi pyrkiä korjaamaan laskuun tai nousuun lähteneitä retentiotasoja retentioaineiden annostelumuutoksilla. Retentioaineita kannattaa lisätä jo lajinvaihdon aikana pienissä askeleissa ja käyttää kaikkia eri retentioaineita sopivissa suhteissa. Lajinvaihtoja voidaan myös ennakoida. Alhaisia retentiotasoja voidaan nostaa jo ennen lajinvaihtoja, varsinkin jos tasot laskevat entisestään lajinvaihdossa. Liian myöhäisen reagoinnin seurauksena prosessi soutaa turhaan.

Lajinvaihtoja ja niiden negatiivista vaikutusta voidaan helpoiten ehkäistä oikeanlaisella ajo-ohjelman suunnittelulla. Aina ei kuitenkaan ole mahdollista tehdä ajo-ohjelmaa koneen ajettavuuden näkökannasta vaan vallitseva tilaustilanne sanelee ajojärjestyksen. Suurissa lajinvaihdossa tulisi minimoida muutosten suuruus. PK 3:lla suuret lajinvaihdot ovat pinta- ja taustapapereiden välisiä lajinvaihtoja, joissa täyteainepitoisuudessa voi tulla suuriakin muutoksia. Suurissa lajinvaihdossa täyteainepitoisuutta ei kannata suoraan nostaa lajikohtaiseen tavoitteeseen, vaan lajikohtaiseen minimiin. Täyteainepitoisuuteen nosto tavoitteeseen voidaan tehdä pienemmissä askeleissa lajinvaihdon jälkeen kun prosessi on stabiloitunut.

Kuvassa 78 on esitetty tyypillinen suuri lajinvaihto PK 3:lla. Siinä täyteainepitoisuutta on nostettu 4 % -yksikköä, mutta samalla on tehty suuri nopeuden nosto kuivatusrajotteisesta lajista. Kahden yhtäaikaisen ja suuren muutoksen jälkeen

koneella on esiintynyt useita katkoja. Liian monet yhtäaikaiset muutokset heiluttavat voimakkaasti prosessia, joka saattaa johtaa katkoryöppyihin.



Kuva 78. Lajinvaihdossa tehtävien muutosten vaikutus ajettavuuteen

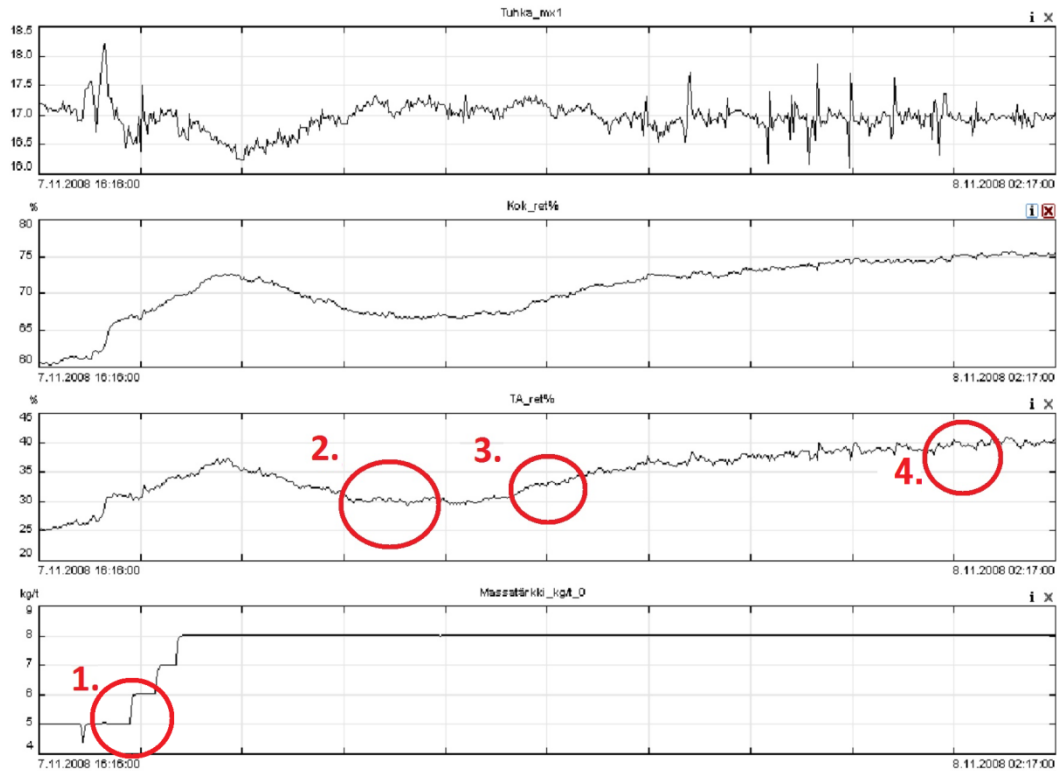
15.2 Massatärkkelyskeittimen vaihto

PK 3:n massatärkkelyksen keittoon voidaan käyttää kahta eri keitintä. Säkkikeittimeen käytettävän massatärkkelyksen kationisuus on alhaisempi kuin normaalisti käytössä olevan bulkkikeittimen. Keittimenvaihto ja kationisuuden lasku näkyy välittömästi retentiotasojen laskuna. Keittimenvaihdosta olisi aina informoitava paperikoneella, jolloin tulevaan retentiotasojen laskuun voidaan reagoida ajoissa. Keittimen vaihdoista aiheutuvista vaihteluista päästäisiin kokonaan eroon, mikäli säkkikeittimen massatärkkelys vaihdettaisiin saman kationisuus asteen omaavan massatärkkelykseen.

Kuvassa 79 nähdään kuinka aluksi massatärkkelyksen määrää on nostettu 5 kg/t → 8 kg/t, säkkikeittimen käyttöönoton yhteydessä (kohta 1).

Kokonaisretentio on keittimen käyttöönoton jälkeen laskenut 70 % ja täyteaineretentio 30 % tasolle (kohta 2), kun bulkkikeittimen kationisempi massatärkkelys on

loppunut. Massatärkkelyksen keiton vaihduttua takaisin bulkkikeittimelle (kohta 3), kokonaisretentio on noussut 5 % -yksikköä ja täyteaineretentio 10 % -yksikköä (kohta 4). Muiden retentioaineiden annokset olivat vakiot keitinten vaihdon aikana.



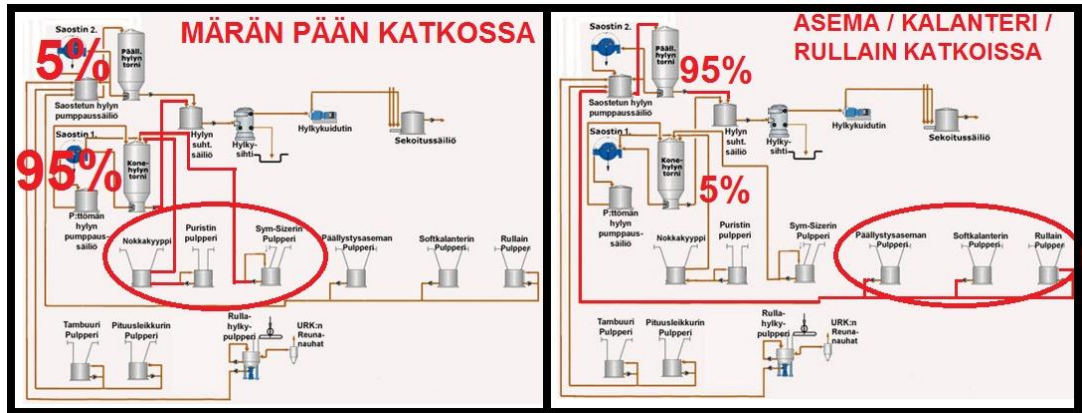
Kuva 79. Massatärkkelyskeittimen vaihdon (kohta 1) aiheuttama retention lasku (kohta 2). Kohdassa 3 bulkkikeitin takaisin käyttöön. Kohdassa 4 tilanne normalisoitunut.

15.3 Hylkysuhteen ja hylkyprosentin muutos

Hylkysuhdetta ja hylkyprosenttia muutettaessa annosteluun tulevan hyllyn ominaisuudet muuttuvat, mikä näkyy retentioissa ja retentioaineiden annostelutarpeessa. Päälystetyn hyllyn sisältämä anioninen kuorma sekä päälyste komponentit laskevat yleensä retentiota ja lisäävät retentioaineiden annostelutarvetta.

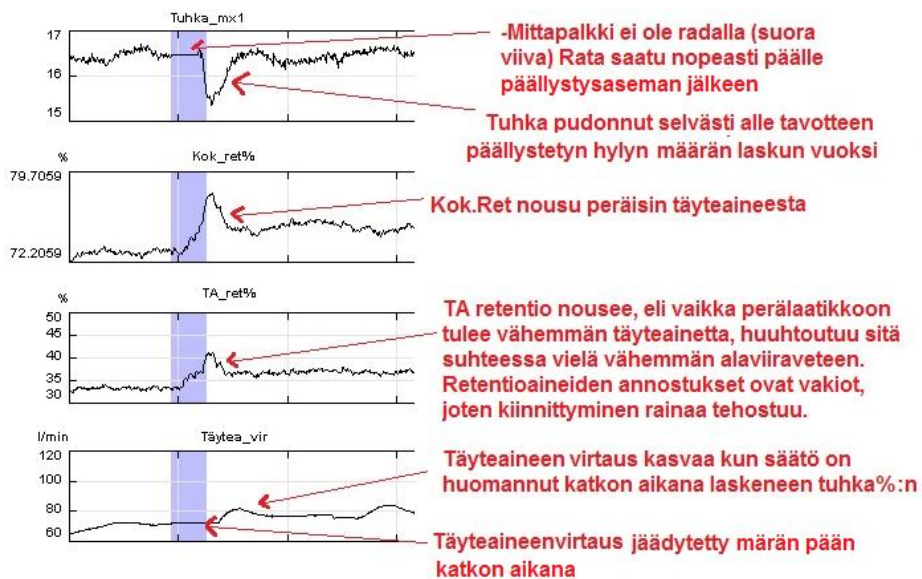
PK 3:lla hyllyn vaikutusta prosessiin korostaa katkon aikainen hylkysuhteiden suuri muutos. Hyllyn annostelu määräytyy katkopaikan mukaan, jolloin hyllyn ominaisuudet muuttuvat hetkessä täysin. Päälystämätöntä hylkyä pumpataan annosteluun 95 %, kun rataa ajetaan katkossa nokkakyypisiin, puristin- tai Symsizerin pulpperiin. Vastaavasti päälystettyä hylkyä annostellaan 95 %, kun rata saa-

daan SymSizerin lävitse. Syynä hylkysuhteen muutokseen on pieni päällystämätöntän hyllyn tornin tilavuus, jonka yliajoja pyritään muutoksella ehkäisemään.



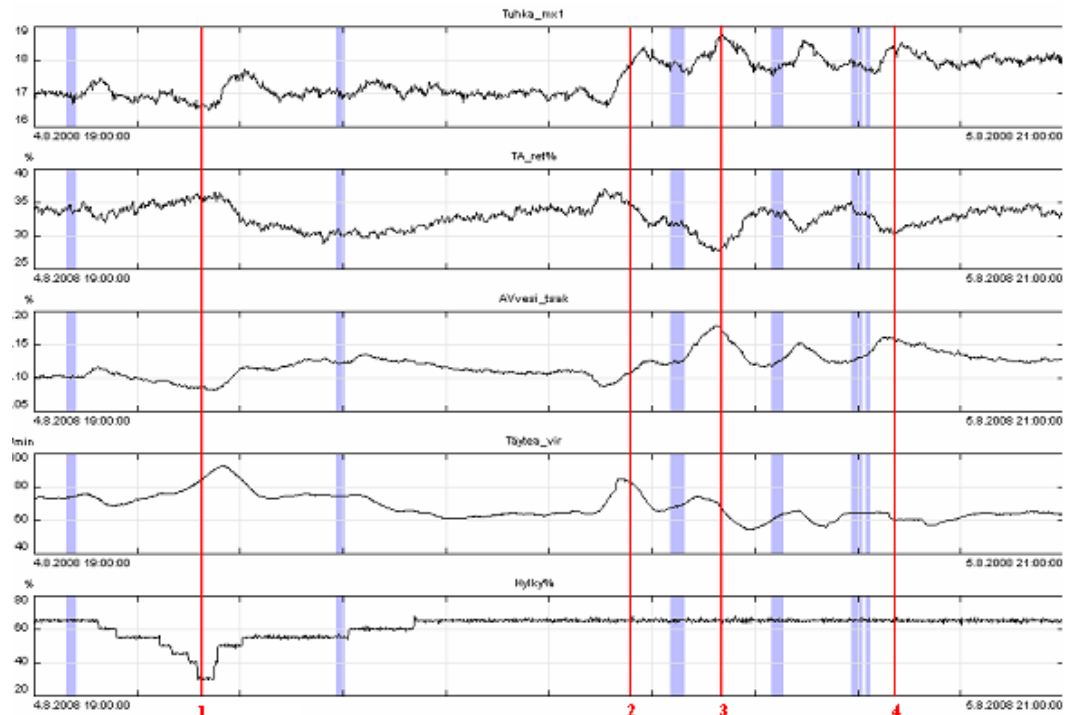
Kuva 80. Hylkysuhteet katkon aikana eri pulppereihin ajattaessa

Katkonaikainen hylkysuhteen suuri muutos vaikuttaa perälaatikkoon tulevan täyteaineen määrään. Katkon alkaessa tuoretäyteaineen virtaus vakioidaan virtausta säättävän mittapalkin siirryttyä radalta. Katkopaikasta riippuen tulee annosteluun 95 % joko päällystämätöntä tai päällystettyä hylkyä, jolloin tuhkasakeus perälaatikossa ajautuu hetkessä selvästi yli tai alle tavoitteen. Tuhkapitoisuuden muutos perälaatikossa näkyy myös retentiotasoissa. Kuvasta 81 nähdään märän pään katkon aikana tapahtuvat muutokset tuhassa ja retentiotasoissa, kun katkonaikainen hylkysuhteiden muutos on käytössä.



Kuva 81. Katkonaikaisen hylkysuhteen aiheuttamat muutokset märän pään katkon aikana

Kuvan 82 avulla on esitetty hylkyprosentin, tuhkaprocentin ja katkonaikaisen hylkysuhteen (asema-, softkalanteri- ja rullain katkoissa) muutoksen vaikutusta tuhka- ja retentiotasoihin.



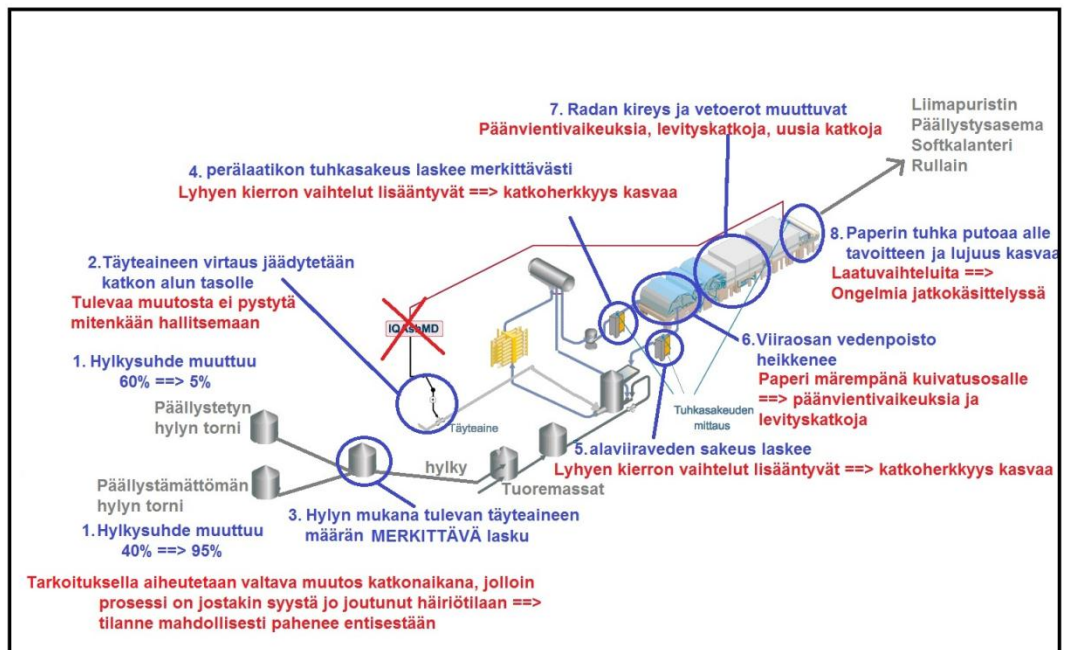
Kuva 82. Hylkyprosentin (kohta 1), tuhkan noston (kohta 2) ja katkonaikaisen hylkysuhteen muutoksen (kohta 3 ja 4) vaikutus prosessin stabilisuuteen

Kohdassa 1 on tehty nopea hylkyprosentin muutos, jolloin perälaatikon täyteainesakeus on laskenut hylyn mukana perälaatikkoon tulevan täyteaineen vähenemisen seurauksena. Tuhkan pudottua alle pyynnin on säätö lisännyt tuoretäyteaineen virtausta. Säätö on kuitenkin hidas, joten se ei pysy mukana kun hylkyprosentti nostetaan nopeasti takaisin tavoitteeseen. Paperin tuhka ajautuu selvästi yli tavoitteen (17 %) lisääntyneen hylyn mukana tulleen täyteaineen ja nousussa olevan tuoretäyteaineen virtauksen yhteisvaikutuksesta. Prosessin stabiilisuuden kannalta hylkyprosentin muutoksia oli hyvä ennakoida ja pyrkiä tekemään loivia muutoksia.

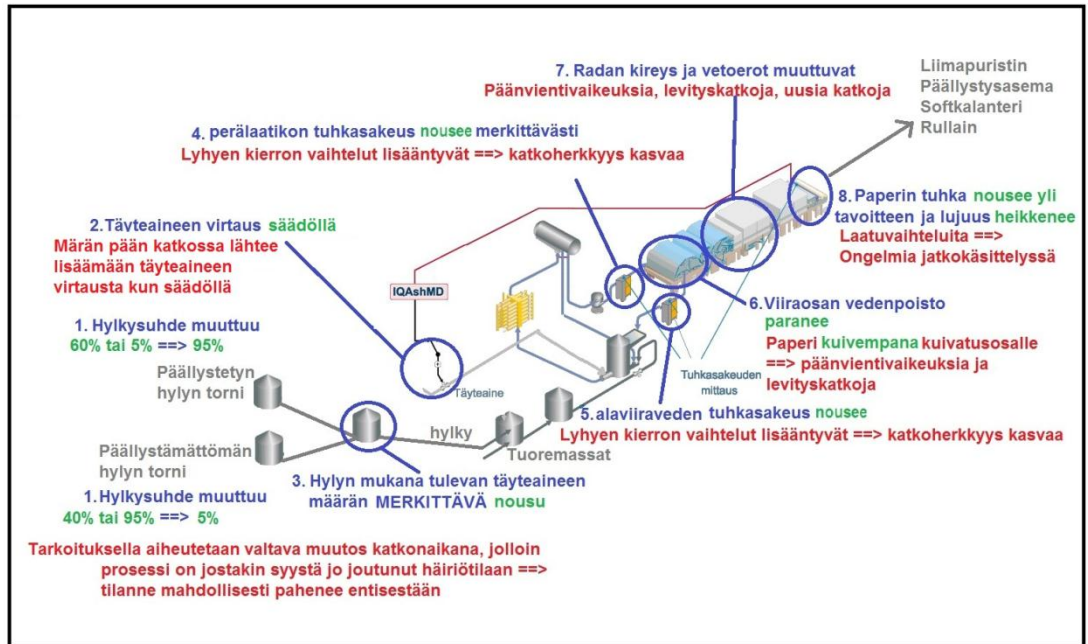
Kuvan 82 kohdan 2 ja 3 välillä nähdään katkonaikaisen hylkysuhteen muutoksen vaikutus perän täyteainesakeuteen ja paperin tuhkaprosenttiin. Asemakatko (sininen viiva) pitkittyy rullaimella. Annosteluun tuleva hylky on 95 prosenttisesti päällystettyä hylkyä. Suuri päällystetyn hylyn mukana tuleva täyteaineen määrä näkyy alaviiraveden täyteainesakeuden sekä tuhkan voimakkaana kasvuna. Kasvu jatkuu vielä senkin jälkeen kun paperi on saatu rullaimelle, sekoitus- ja konesäili-

ön viiveestä johtuen. Paperin tuhka nousee lähes prosenttiin yli asetusarvon ja alaviiraveden sakeus kasvaa myös voimakkaasti ennen kuin katko loppuu. Prosessin stabiloituessa tulee uusi katko ja em. tilanne toistuu. Perän täyteainesakeus nousee jälleen ja tuhka menee puoli prosenttia yli ja laskuvaiheessa puoli prosenttia ali asetus-arvon. Katkon lyhyydestä johtuen muutos ei kuitenkaan ole niin suuri kuin ensimmäisessä katkossa.

Massan ominaisuuksien suuri muutos katkon aikana ei ole hyväksi päänniennin kannalta. Märänpään katkoissa päällystämättömän hyllyn suuren osuuden myötä täyteaineen määrä vähenee radikaalisti perälaatikossa. Tästä seuraa myös paperin tuhkan lasku, minkä seurauksena paperi menee herkästi märäksi etukuivatusosalla ja vaikeuttaa päännientä. Kuvassa 83 esitetty katkonaikaisen hylkysuhteen muutoksen vaikutukset ja seuraukset märän pään katkon aikana. Kuvassa 84 on vastaavasti esitetty samat asiat, kun rataa ajetaan päällystysosalta, softkalanterilta ja rullaimelta pulpperiin.



Kuva 83. Katkonaikaisen hylkysuhteen muutoksen vaikutukset ja seuraukset, kun rataa ajetaan nokkakyyppiin, puristimen tai SymSizerin pulpperiin



Kuva 84. Katkonaikaisen hylkysuhteen muutoksen vaikutukset ja seuraukset, kun rataa ajetaan päällystysasemalta, softkalanterilta tai rullaimelta pulperiin

Katkonaikaisen hylkysuhteen aiheuttama prosessin huojunta aiheuttaa herkästi uusia katkoja ja vaikeuttaa päänvientiä. Hylkytornien yliajojen ehkäisemiseksi kannattaisi pyrkiä muihin ratkaisuihin. Hylkysuhteen muutos pienemmissä askeleissa ei aiheuttaisi yhtä suurta ja nopeaa muutosta. Toinen mahdollisuus on sitoa katkonaikainen hylkysuhteen muutos hylkytornien pintoihin. Tornien pintojen ollessa alhaisella tasolla on turhaa muuttaa hylkysuhteita, koska välitöntä yliajojen vaaraa ei ole. Rinnakkaiskoneen kanssa voitaisiin kehittää ja automatisoida hylkyjen ristiin pumppausta, jolloin hylkytila kaksinkertaistuisi.

Katkonaikaista muutosta helpottaisi katkon aikana perälaatikon tuhkasakeuden mittaukseen perustuva säätö. Silloin perälaatikon tuhkasakeuden kasvaessa säätö automaattisesti vähentäisi tuoretäyteaineen virtausta. Hylkysuhteiden muutoksen vaikutus on kuitenkin niin suuri ja nopea, ettei säätö millään voisi ehkäistä prosessin huojuntaa täysin. Mittausanturi täytyisi sijoittaa konesäiliön jälkeen, jolloin säätö pystyisi ennakoimaan tulevaa muutosta

15.4 Tuoretäyteaineen virtauksen säätö

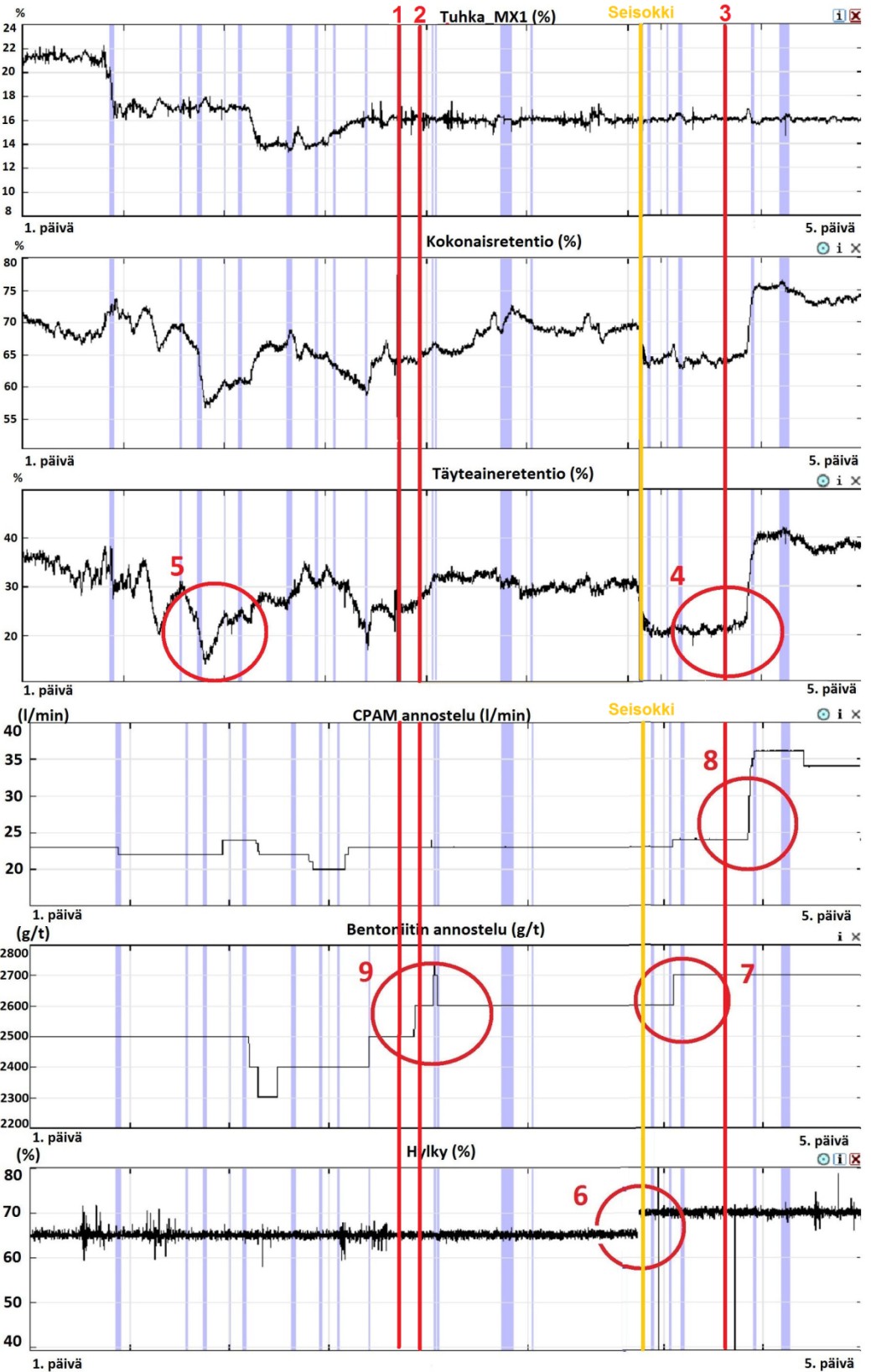
PK3:n tuoretäyteaineen virtauksen säätö aiheuttaa turhaa huojuntaa paperin tuhassa ja retentiotasoissa. Kuvan 82 kohdassa 2 tuhkaa on nostettu yhdellä prosen-

tilla. Täyteaineen virtaus on lähtenyt jyrkkään nousuun, jonka seurauksena tuhka on noussut yli asetus-arvon (18 %). Täyteaineen virtauksen säätö ei ole vähentänyt täyteaineen määrää tarpeeksi aikaisin, jolloin tuhka on ajautunut yli. Käänteinen tilanne tapahtuu myös nousua seuranneessa laskuvaiheessa täyteaineen virtauksen ajautuessa liian alas, jolloin tuhka % laskee alle asetus-arvon. Täyteaineenvirtauksen säätö ajaa muutostilanteissa tavoitteen yli tai ali, jonka seurauksena prosessivaihtelut lisääntyvät. Täyteaineenvirtauksen säätö olisi syytä virittää uudelleen.

Kuvan 82 kohdassa 4 otetaan tuoretäyteaineenvirtaus käsisäädölle. Tuhka menee jälleen puoli prosenttia yli asetus-arvon, mutta laskuvaiheessa tuhka ei mene alle asetus-arvon. Tuhkaprosentin annetaan pudota asetusarvoon, jonka jälkeen tuhkan säätö palautetaan automaatille. Manuaali ajotavalla estettiin täyteaineenvirtauksen säätöä ajamasta tuhkaprosenttia alle asetusarvon.

15.5 Varaustilan vaihtelut

Kemiantilassa tapahtuvat muutokset voivat vaikuttaa merkittävästi retentiotasoihin. Anionisuuden kasvun myötä partikkeleiden repulsiivoimat kasvavat ja retentoituminen voi vaikeutua /11/18/86/. Anionisuuden kasvu (varaustilan lasku) näkyy retentiotasojen laskuna ja retentioaineiden annostelutarpeen kasvuna. PK 3:lla merkittävin anionisuuden ja häiriöaineiden lähde on päällystetty hylky, jonka varaustilan vaihtelut näkyvät myös peränvarauksessa tasaisesta hyllyn annostelusta johtuen. Muutoin PK 3:lla ei puhtaiden vesien ja kemiallisten massojen ansiosta ole merkittäviä häiriöaineiden lähteitä. Annosteluun menevän yhdistetyn hyllyn varausta mitataan laboratoriossa kolme kertaa päivässä. Kuvassa 85 esitetään varaustilan laskun aiheuttama retentiotasojen lasku sekä eri retentioaineiden vasteet ko. tilanteessa.



Kuva 85. Anionisuuden kasvun vaikutus retentiotasoihin

Kuvan 85 viiden päivän trendistä voidaan havainnoida varaustilan laskun vaikutusta paperin tuhkaan, retentioihin ja retentioaineiden annosteluihin PK 3:lla. Lajinvaihdossa (tuhka 21 → 17%) on siirrytty koeajossa olleesta raskaasta hienopaperilajista takaisin tarran pintapapereihin. Lajinvaihdon jälkeen retentiotasot ovat laskeneet, täyteaineretentio alle 20 %:n (kohta 5). Retentioiden laskun kompensoimiseksi tuhkaa on laskettu (17 → 14 %). Retentiot ovat nousseet, jolloin tuhkaa on nostettu (14 → 16 %), jonka seurauksena retentiot ovat jälleen romahtaneet.

Kohdissa 1, 2 ja 3 (punaiset pystyviivat) on otettu varaustilamäärytyksiä, joiden tulokset on esitetty taulukossa 13. Tuloksista nähdään kuinka perälaatikon varaustila on huomattavasti normaalia alhaisempi, lähes -0,15 µekv/ml alhaisempi kuin esimerkiksi koeajossa 1. Koeajossa 2 hyllyn varaus oli samalla tasolla kuin perälaatikon varaus taulukon 12 mittauskohdissa 1 ja 2. Voimakkaan anionisuuden kasvun myötä retentiotasot ovat normaalia alhaisemmat partikkeleiden voimakkaan repulsion seurauksena.

Taulukko 12. Perälaatikon ja päällystetyn hyllyn varaustila määrytykset

Mittauskohdat	Perän varaus (µekv/ml)	Päällystetyn hyllyn varaus (µekv/ml)
Mittauskohta 1	-0,383	-0,621
Mittauskohta 2	-0,378	-0,632
Mittauskohta 3	-0,343	-0,545

Päällystetyn hyllyn osuus kasvaneeseen anionisuuteen voidaan havaita myös kohdista 4 ja 6. Kohdassa 6 on startattu seisokin (keltainen pystyviiva) jälkeen 5 %:a (65→70 %) korkeammalla hyllyn annostuksella. Kohdassa 4 nähdään kuinka täyteaineretentio on 10 %:a alhaisempi kuin ennen seisokkia. Syynä laskuun on luultavasti juuri nostettu hyllynannostus, jonka seurauksena entistä enemmän anionista ainesta tulee annosteluun. Samaan aikaan anionisuus on kuitenkin laskenut (kohdan 3 mittaus tulokset) verrattuna kahteen aikaisempaan varaustilamäärytykseen.

Eri retentioaineiden vasteet nähdään kohdissa 7,8 ja 9. Kohdissa 7 ja 9 on lisätty bentoniittia 200 g/t ja anionista mikropolymeeriä 25 g/t (ei kuvassa), mutta lisäyk-

sillä ei saatu minkäänlaista retentiovastetta (kohta 4). Anioniset retentioaineet eivät selvästikkään pysty toimimaan optimaalisesti kun anionisuus on korkea.

Vastaavasti kohdassa 8 on kationisista retentioaineineista lisätty CPAM annosta voimakkaasti. Noston jälkeen retentiot ovat kääntyneet selkeään nousuun (täyteaineretentio (20→40 %)). Kationisen polymeerin lisäksi myös kationisilla PAC:illa tai massatärkkelyksellä olisi todennäköisesti saatu samanlainen retentioaste. Tosin vaikutusmekanismi olisi ollut erilainen ja annoksen olisi luultavasti pitänyt olla suurempi, jotta partikkelin kaksoiskerrosta olisi saati painettua kasaan. Yhteenvetona voidaan todeta, että korkeasta anionisuudesta peräisin oleviin alhaisiin retentiotasoihin voidaan vaikuttaa selkeästi paremmin kationisilla retentioaineilla, joilla kyetään joko painamaan kaksoiskerrosta kasaan tai hyödyntämään polymeerin ketjunpituutta.

Kuvan 85 aikaisen korkean anionisuuden syynä saattaa olla hylyn mukana tulevan täyteaineksen normaalia korkeampi anionisuus. Tähän viittaa se, että hylyn annostusta nostettaessa on täyteaineretentio laskenut merkittävästi. Vastaavasti kun kationisen polymeerin annosta on nostettu ja polymeerin ketju on läpäissyt partikkelin kaksoiskerroksen, on täyteaineretentio noussut merkittävästi (20→40 %).

15.6 Pintatärkkelyksen vaihdon aiheuttama varaustilaston muutos

Pintatärkkelyksen vaihto maissitärkkelyksestä perunatärkkelykseen aiheutti merkittävän muutoksen koko PK 3:n varaustilaan (kuva 86), vaikka molemmat tärkkelykset omaavat saman varauksen. Anionisuus lisääntyi merkittävästi, mikä näkyi perän ja hylyn varausten jyrkkänä laskuna. Kuvasta 86 nähdään kuinka perän varaus putosi -0,1 $\mu\text{ekv/ml}$ tasolta, -0,2 - -0,3 $\mu\text{ekv/ml}$ välille ja hylyn varaus putosi -0,15 - -0,2 $\mu\text{ekv/ml}$ tasolta -0,4 $\mu\text{ekv/ml}$ tasolle.

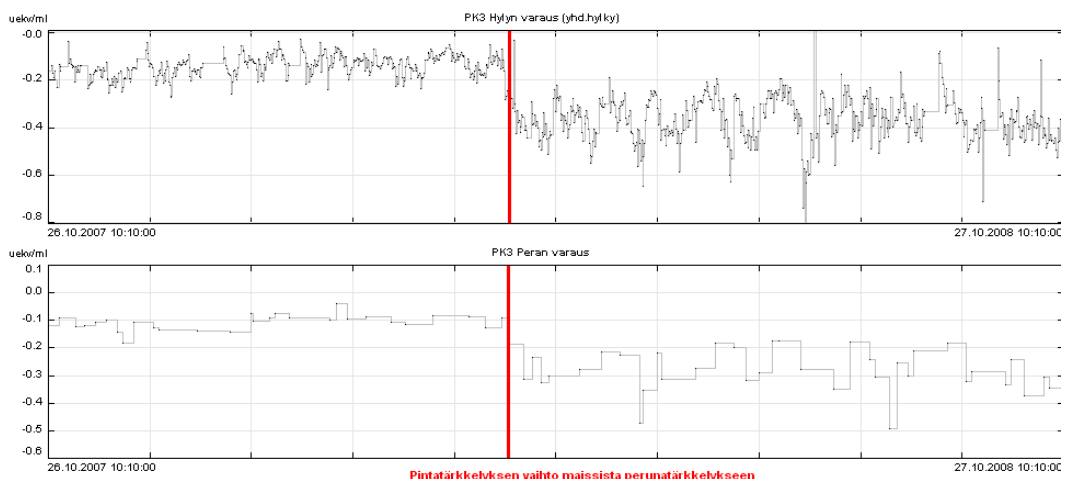
Näin merkittävä varaustilan muutos vaikuttaa myös retentioaineiden annostelutarpeeseen. Tämän työn retentioainesysteemin optimointi on tehty perälaatikon varaustilan ollessa -0,2 - -0,3 $\mu\text{ekv/ml}$ välillä. Pintatärkkelyksen mahdollinen vaihto aiheuttaa merkittävän muutostarpeen retentioaineiden annosteluun. Optimaaliset retentioaineiden annokset on määritettävä uudelleen. Todennäköisesti ainakin kationisten retentioaineiden annostelu tarve vähenee, kun varaustila muuttuu lähemmäksi nollaa. Tämä on erityisesti syytä huomioida kationisen polymeerin

kohdalla, jonka negatiivinen vaikutus voi pahentua, kun varaustila on lähempänä nollaa.

Kuvasta 86 nähdään myös kuinka varaustilan vaihtelu on lisääntynyt perunatärkkelyksen käyttöön siirtymisen jälkeen. Alhaisin hyllyn varaus (-0,8 µekv/ml) osuu aikajaksolle, jolloin pintaliimaa pääsi filmiliimapuristimelta suoraan pulpperiin. Hyllyssä lisääntynyt pintaliima näkyy hyllyn varaustilan merkittävänä laskuna. Tämä viittaa siihen, että varaukseton perunatärkkelys vaikuttaa jostain syystä selkeästi varaustilaan.

Kuvasta 86 nähdään kuinka hyllyn varauksen vaihtelut näkyvät suoraan myös perän varauksen vaihteluina, vaikka perälaatikosta otettuja varaustila mittauksia onkin vähemmän. Tämä vastaa täysin Holmbogin havaintoja /87/.

Hyllyn varaustilan hallinta fiksatiivin avulla /77/ (kuva 39) auttaisi todennäköisesti lyhyen kierron varauksen hallintaan, koska varausvaihtelut tulevat suoraan hyllystä. Tämä tarkoittaisi stabiilimpaa lyhyttä kiertoa, parempia toimintaedellytyksiä retentioaineille ja retention vaihteluiden vähenemistä. Koeajojen ja kuvan 82 perusteella sopiva hyllyn varaus olisi -0,37 - -0,40 µekv/ml, jolla peränvaraus asettuisi tasolle -0,23 - -0,25 µekv/ml. Tällä varaustilatasolla tuhkan nostaminen onnistui molemmissa koeajoissa yli tavoitetasojen ja ajettavuuden pysyessä hyvänä.



Kuva 86. Pintaliimatärkkelyksinä käytettävien peruna- (punaisen viivan oikeapuoli) ja maissitärkkelyksen (punaisen viivan vasen puoli) vaikutus PK 3:n varaustilaan

Tämän tutkimustyön aikana koneen ajettavuus oli selvästi parempi perunatärkkelykseen vaihdon jälkeen, kun oltiin kauempana nollavarauksesta ja kolloidit olivat

stabiilimmassa tilassa. Tämä on vastoin yleistä käsitystä, jonka mukaan nykypäivänä pyritään mahdollisimman lähelle nollavarausta /18/83/84/. Tosin vastakkaisia tapauksiakin löytyy kirjallisuudesta (kuva 45) /84/. Vaihdon jälkeistä ajettavuutta korostaa se, että tuhkapitoisuus oli nostettu tavoitetasolle tai ainakin lähelle sitä.

16. RETENTIOAINESYSTEEMIN OPTIMOINTI

Retentioainesysteemin optimointi on tehty koeajojen ja prosessin seurannan pohjalta. Eri retentioaineet vaikuttavat erilaisilla mekanismeilla retentioainesysteemissä. Bentonitiitti, massatärkkelys ja kationinen polymeeri vaikuttavat sekä kokonais- että täyteaineretentioon. Vastaavasti mikropolymeerin vaikutus on pääasiassa täyteaineen retentoitumisessa. Vaikutusmekanismeilla on merkitystä siinä mitä aineita kannattaa annostella eri lajeille.

16.1 Mikropolymeeri

Mikropolymeerin retentiovaste on nopea ja se vaikuttaa pääasiassa täyteaineeseen ja täyteaineretentioon. Kirjallisuudesta saadut havainnot olivat samanlaisia /37/38/47/. Erityisesti mikropolymeeri näyttäisi vaikuttavan tuoretäyteaineeseen, jonka retentiotia se selkeästi PK 3:lla parantaa. Tuoretäyteainevaikutus voidaan todeta alhaisen tuhkan lajeilla, joilla tuoretäyteainetta ei annostella kuin hyvin vähän tai ei ollenkaan. Mikropolymeerin lisäyksillä tai vähentämisillä ei kyseisillä lajeilla saada merkittävää retentiovastetta. Tuoretäyteaineen vuoksi mikropolymeeriä on turha annostella alhaisen tuhkan lajeilla, joilla tuoretäyteaineen annostelu on vähäistä.

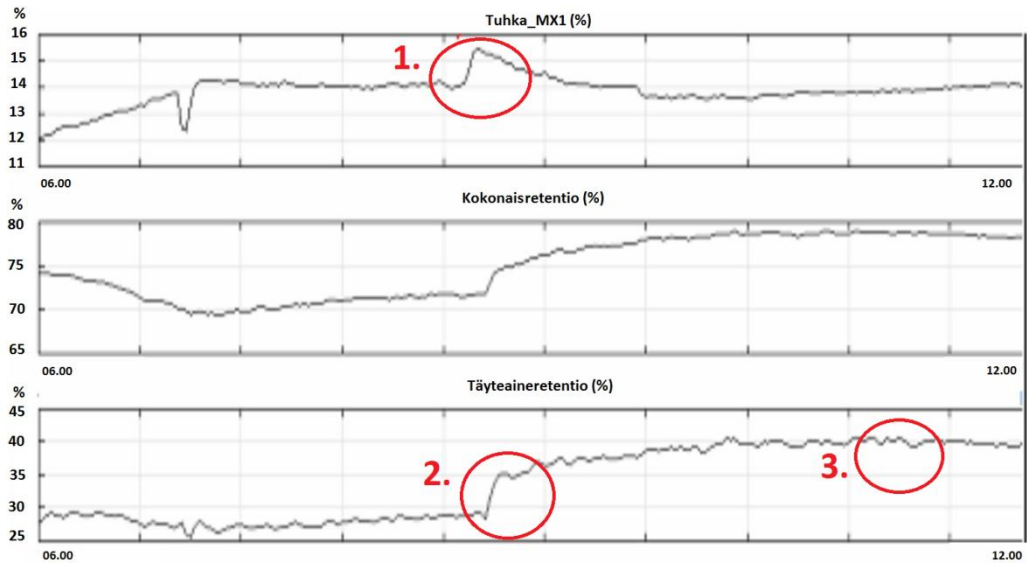
Ensimmäisessä koeajossa tuoretäyteaineen määrä oli korkea, mikä näkyi tuoretäyteaineen korkeana sakeutena ja virtauksena. Täyteaineretentio pysyi tasaisesti 40 % tasolla, vaikka täyteainepitoisuus nousi 4 %:a. Todennäköisesti mikropolymeeriä yliannosteltiin koeajon aluksi. Yliannostelun seurauksena koeajon ensimmäisen lisäyksen vaste oli vähäinen ja koeajon edetessä täyteaineretentio ei laskeutunut tuhkan nostosta huolimatta.

Mikropolymeerin nopeasta täyteaineretentio vasteesta johtuen paperin tuhkaprosentti ajautuu usein yli tuhkatavoitteen, ennen kuin prosessitietokone ehtii säätää tuoretäyteaineen virtausta alemmaksi. Muilla retentioaineilla lopullinen retentiovaste ei ole niin nopea, jolloin tuhkatasoissa ei tapahdu heilahdusta. Kuvassa 87 nähdään kuinka mikropolymeerin lisäys on nostanut paperin täyteainepitoisuuden välittömästi 1,5 % yli tavoitteen (kohta 1.). Lievempi täyteainepitoisuuden

nousu voidaan havaita myös toisen koeajon kahdessa ensimmäisessä mikropolymerin nostossa. Mikropolymerin nopeaa retentiovastetta voidaan hyödyntää tuhkaprosentin noston yhteydessä. Tuhkatasoa saadaan nostettua mikropolymerin annosta nostamalla, jonka jälkeen prosessitietokoneelle voi asettaa uuden tavoitearvon, jossa tuhkaprosentti jo valmiiksi on mikropolymerin noston jäljiltä.

Mikropolymerin annostelua on suunniteltu automatisoitavaksi. Annosteltava määrä riippuisi täyteainepitoisuudesta, hylyn määrästä ja tuoretäyteaineen virtauksesta. Kaikki edellä mainitut tekijät vaikuttavat mikropolymerin retentiovasteseen ja annostelutarpeeseen. Alle 10 % tuhkapitoisuuden paperilla mikropolymerin käyttö on käytännössä turhaa, koska myös muilla retentioaineilla saavutetaan riittävät retentiotasot. Hyllyn annostelu pyritään pitämään vakiona PK 3:lla (65 %). Mahdollinen hyllyn annosteluprosentin laskeminen tulee todennäköisesti kasvattamaan mikropolymerin roolia retentioainesysteemissä, koska tuoretäyteaineen virtaus tulee kasvamaan hyllyn laskun myötä. Hylkyprosentin lisäksi hylkysuhteella on myös merkittävä vaikutus mikropolymerin tehoon. 20 % -yksikön muutos hylkysuhteessa voi vaikuttaa huomattavasti enemmän mikropolymerin annostelutarpeeseen kuin sama muutos hylkyprosentissa. Päälystetyn hyllyn määrän kasvun myötä mikropolymerin retentiovaste vähenee, koska tuoretäyteaineen määrä laskee samalla. Mikropolymerin retentiovastetta hyllyn mukana tulevaan täyteaineeseen voidaan parantaa nostamalla massatärkkelyksen määrää.

Kuvassa 87 nähdään mikropolymerin vaikutus retentiotasoihin. Mikropolymeriä on lisätty kerralla 50 g/t → 135 g/t kohdassa 1. Nopean ja suuren noston vaikutus näkyy nopeana tuhkan ja täyteaineretention nousuna (kohta 1 ja 2). Mikropolymerin nopeat ja suuret lisäykset tai laskut eivät ole aiheuttaneet katkoja. Täyteainepitoisuuden palattua tavoitteeseen (14 %) on täyteaineretentio noussut yli 10 % -yksiköllä lähtötilanteesta (kohta 3). Muiden retentioaineiden annostelu oli jätetty trendin aikana. Mikropolymerilla saadaan kuvan 87 tason nosto, mutta koeajossa 2 tuli esille, että yli 150 g/t annoksilla retentiovaste on melko vähäinen.



Kuva 87. Mikropolymeerin annoksen noston (50→135g/t) vaikutus tuhkapitoisuuden (kohta 1) retentiotasoihin (kohta 2). Kohdassa kolme noston lopullinen vaikutus (täyteaineretentio nousi 12 %).

16.2 Massatärkkelys

Massatärkkelys retentoi varhaisesta annostelupaikastaan johtuen todennäköisesti hyllyn, suodosmassan ja kiertoveden mukana tulevaa täyte-, häiriö- ja hienoainesta. Lisäksi sillä on havaittu olevan vaikutusta myös mikropolymeerin retentiovaikuteeseen. Massatärkkelyksen annostelukatkokset ovat aiheuttaneet täyteaineretentioon jyrkkiä laskuja (kuva 88). Mikropolymeeri ei toimi ilman massatärkkelystä yhtä tehokkaasti, varsinkin jos hyllyn mukana tulevaa täyteainesta on paljon. Massatärkkelys vaikuttaa luultavasti hyllyn mukana tulevan täyteaineen pinnan ominaisuuksiin siten, että mikropolymeeri tarttuu täyteainepartikkeleihin paremmin.

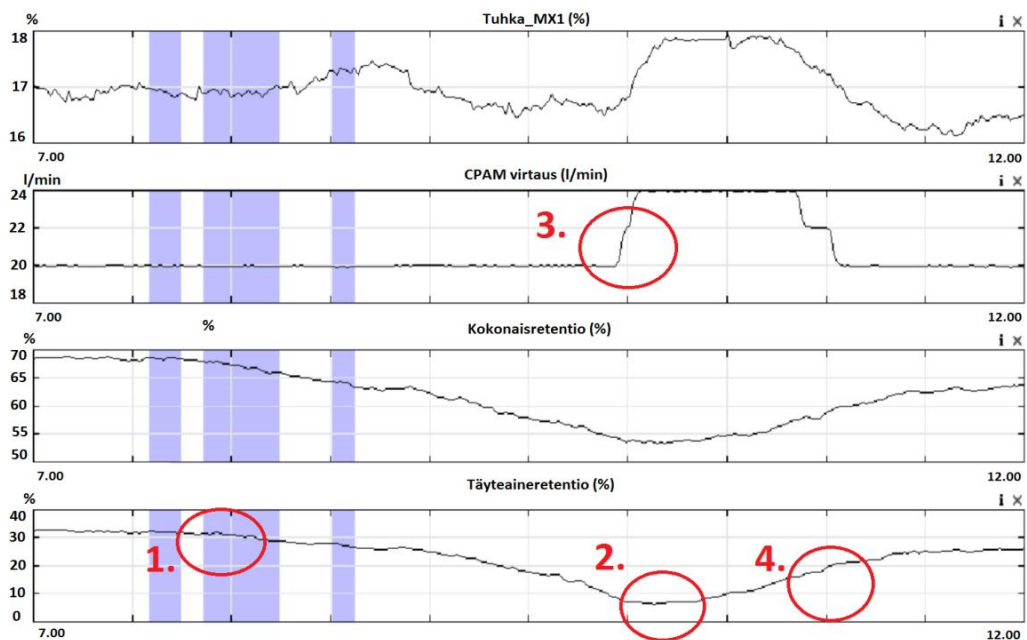
Massatärkkelyksen annosta on nostettu 2 kg/t lähtötasolta (6 kg/t → 8 kg/t) ja koeajoissa on annosteltu 11 kg/t. 8 kg/t on riittävä annos kun täyteainepitoisuus on 17 %:n tasolla. Täyteainepitoisuutta nostettaessa kannattaa massatärkkelyksen retentiovaikutusta käyttää hyväksi, varsinkin kun sen käyttö vaikuttaa positiivisesti myös lujuuksiin.

Massatärkkelyksen retentoituminen on tärkeää, koska vesikiertoihin rikastumisesta seuraa erilaisia limoittumis- ja vaahtoamisongelmia. Hubben /41/ mukaan maksimäärä massatärkkelykselle on 14 kg/t, joten annosteltaessa koeajo 2:n maksimimäärä (11 kg/t) aletaan olla lähellä ko. annosta, kun huomioidaan ASA:n mukana annosteltava massatärkkelys (2 kg/t). Massatärkkelyksellä saatiin kuitenkin

retentiovastetta koeajoissa kaikilla lisäyskerroilla, joten sen voidaan olettaa kiinnittyvän kuitu- ja täyteaineeseen myös korkeilla annoksilla.

Massatärkkelyksen aikaisempi annos oli 6 kg/t. Annosta ei nostettu sen korkeammalle, koska sen annoslisäykset eivät vaikuttaneet millään tavalla retentiotasoihin tai lujuuksiin. Tämä saattoi johtua ko. ajankohdan korkeasta kationisen polymeerin annoksesta sekä lähellä nollaa olleesta varaustilasta. Tätä teoriaa tukee myös Hubben havainnot /41/. Korkeampi kuituaineen varaustila vähentää massatärkkelyksen ja kuituaineen keskinäistä vuorovaikutusta. Kationisen polymeerin viemät kiinnityspaikat eri komponenteista laskevat kationisen tärkkelyksen adsorptio kapasiteettia. /41/

Kuvassa 88 nähdään massatärkkelyksen vaikutus retentioainesysteemiin. Massatärkkelyksen annostelu on loppunut (kohta 1), jonka seurauksena täyteaineretentio on pudonnut alle 10 %:iin (kohta 2.). Massatärkkelyksen loppumisesta on kompensoitu lisäämällä PAC:ia (ei kuvassa) ja kationista polymeeriä (kohta 3.), jolloin retentiotasot ovat hieman nousseet. Kohdassa 4 keitin on saatu takaisin päälle ja retentiotasot ovat palanneet normaalitasolle. Massatärkkelyksen suuri vaikutus täyteaineretentioon viittaa siihen, että se parantaa merkittävästi myös ennen perälaatikkoa annosteltavien anionisten retentioaineiden tehoa.

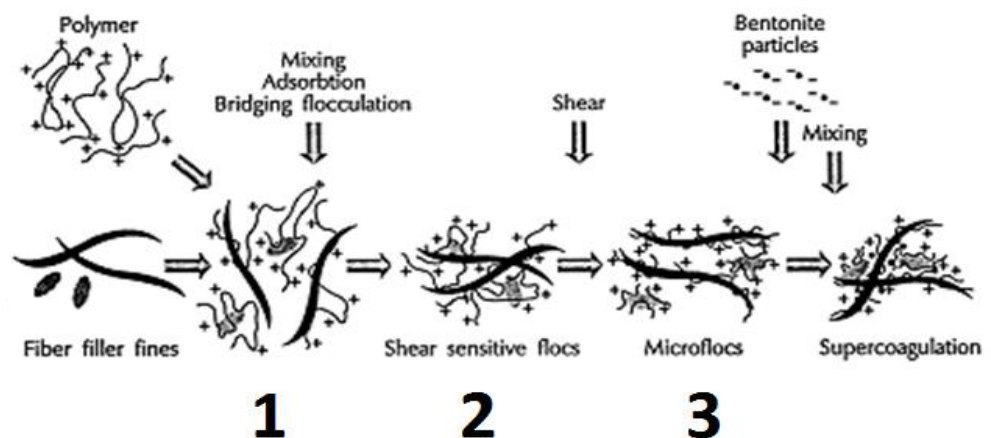


Kuva 88. Massatärkkelyksen vaikutus retentioihin. Kohdassa 1 massatärkkelyksen annostelu loppunut. Kohdassa 2 vaikutus täyteaineretentioon. 3. kationisen polymeerin annoksen nosto. Kohdassa 4 massatärkkelys takaisin annosteluun.

16.3 Kationinen polymeeri

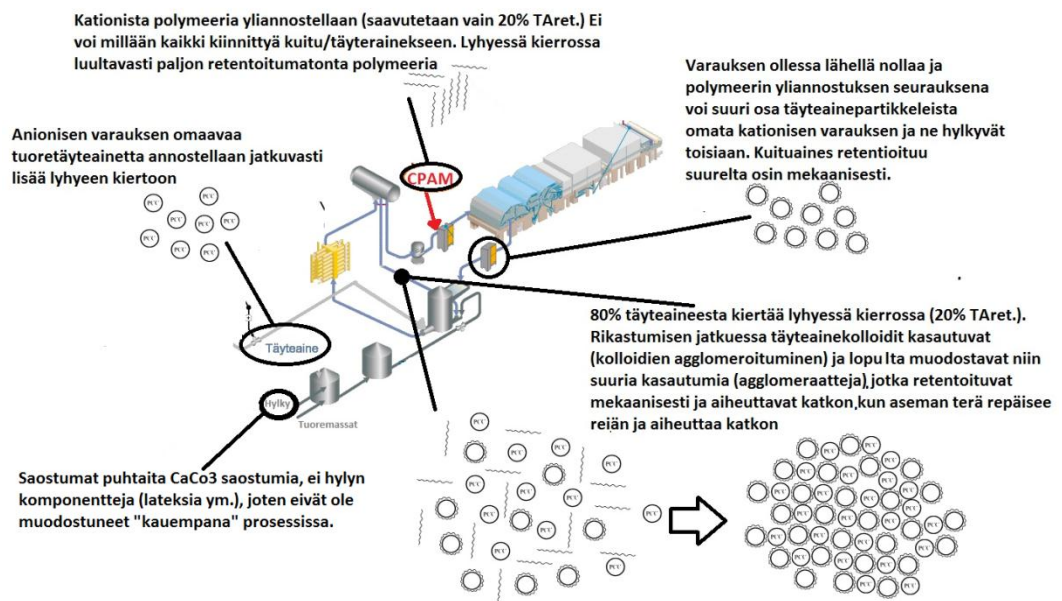
Kationisen polymeerin yliannostelulla on havaittu selkeä negatiivinen vaikutus PK 3:n ajettavuuteen myös mikropolymeerin käyttöönoton jälkeen. Eräs mahdollinen selitys kationisen polymeerin yliannostelun negatiiviseen vaikutukseen voi olla liian voimakkaan sillan muodostus ennen mikropartikkelin lisäämistä. Yliannosteltaessa polymeeriä, siltoja muodostuu niin paljon, etteivät ne yksinkertaisesti ehdi hajota vallitsevien leikkausvoimien vaikutuksesta ennen bentoniitin lisäämistä. Muodostuneista flokeista tulee isoja ja löyhiä, jotka näkyvät vikoina paperissa. CPAM annostelua laskettaessa siltoja muodostuu vähemmän, jolloin sillat katkeavat helpommin ja negatiivinen vaikutus vähenee.

PK 3:lla kationinen polymeeri annostellaan konesihdin jälkeen. Annostelupaikka on toisin kuin kirjallisuudessa /37/, jossa annostelupaikka on ennen sihtiä ja anioniset komponentit annostellaan sihdin jälkeen. Polymeerin annostelua sihdin jälkeen perustellaan sihdin tukkeutumisella aikaisempien kokemusten perusteella. Myöhäisestä annostelukohdasta saattaa seurata se, etteivät muodostuneet flokit ehdi hajota leikkausvoimien vaikutuksesta ennen perälaatikkoa (kuvan 89 kohdat 1 ja 2). Suurista flokeista saattaa seurata vikoja paperiin ja retentoituminen ei ole optimaalinen, koska bentoniitti lisätään ennen mikroflokkien muodostumista (kohta 3).



Kuva 89. Mikropartikkelitekniikan retentiomekanismi./11/ Kohdekoneen myöhäisestä annostelukohdasta saattaa seurata epätäydellinen flokkien hajoaminen (kohdat 1 ja 2), jolloin mikroflokkivaiheeseen (kohta 3) ei päästä ennen bentoniitin lisäämistä.

PK 3:lla esiintyneet täyteainesaostumat voivat olla peräisin kationisen polymeerin yliannostelusta ja huonosta täyteaineretentiosta johtuvasta korkeasta täyteaineen määrästä lyhyessä kierrossa (kuva 90). Saostumia ilmeni paperin tuhkaa nostettaessa, jolloin pudonneita retentiotasoja lähdettiin korjaamaan pelkällä polymeerin nostolla. Lyhyessä kierrossa lisääntynyt täyteaine ja polymeeri flokkasivat tai reagoivat voimakkaasti keskenään, jonka seurauksena muodostui katkoja aiheuttaneita täyteainekasautumia (kuva 90). Kyseessä voi olla kirjallisuudessa esitetty kolloidien (tässä tapauksessa täyteainepartikkeleiden) agglomeroituminen /73/ polymeerin flokkaamana.



Kuva 90. Eräs mahdollinen täyteainesaostumien muodostumismekanismi

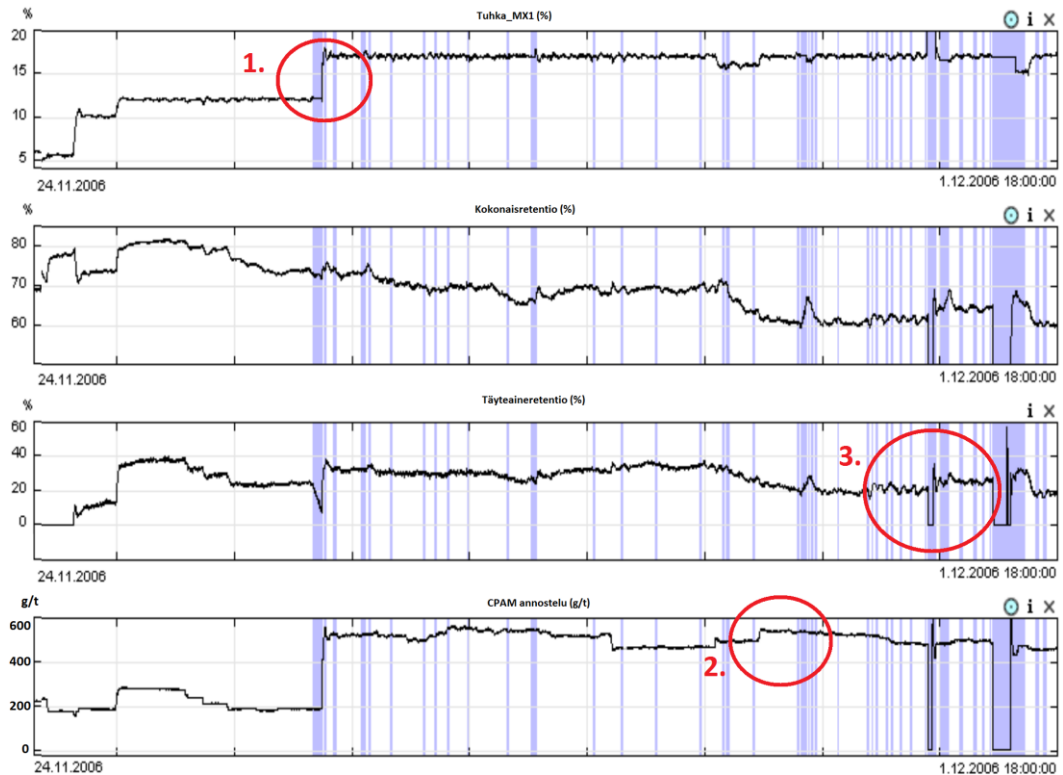
Katkojen seurauksena muodostui käsitys, että tuhkan nostaminen aiheutti koneen ajettavuuden heikkenemisen. Koneen ajettavuus parantui kun tuhkaprosenttia ja polymeerin annostelua laskettiin. Huonojen ajojaksojen jälkeen koneenhoitajilla oli tapana vaihtaa viirakaivoon tuoretta vettä, jolloin lyhyt kierto puhdistui. Lyhyen kierron puhdistuminen ja sitä seurannut ajettavuuden parantuminen viittaavat siihen että, ongelman aiheuttajat olivat peräisin lyhyestä kierrosta.

Luonnollisesti tätä teoriaa ei voida täysin todistaa mitenkään, mutta sitä tukevat useat eri havainnot. Täyteainesaostumien koostumus oli määritetty UPM:n tutki-

muskeskuksessa. Ne olivat sisältäneet 90 prosenttisesti pelkkää kalsiumkarbonaattia. Suuri karbonaattiosuus ja saostumien puhtaus viittaavat saostumisen tapahtuneen jossain lähellä perälaatikkoa. Muita yleisiä saostumien sisältämiä komponentteja, kuten päällystetyn hyllyssä olevaa lateksia, ei saostumista löytenyt. Koneelle annosteltavat massat ovat puhtaita kemiallisia massoja sekä käytettävä vesi on kemiallisesti puhdistettua, joten sitä kautta prosessiin ei tule merkittäviä saostumalähteitä. Ainoaksi mahdollisuudeksi jää jonkun annosteltavan kemikaalin reagointi karbonaatin kanssa. Kyseessä oleva kemikaali saattaisi olla kationinen polymeeri. Saostumaongelmien taustalla näyttäisi siis olevan kaksi eri tekijää. Huonosta täyteaineretentiosta johtuva korkea täyteainekuorma lyhyessä kierrossa ja kationisen polymeerin yliannostelu.

Kuvassa 91 on esitetty viikon trendi, jossa retention säätö on tehty pelkästään kationisella polymeerillä ennen mikropolymeerin käyttöönottoa. Trendin aluksi on ajettu alhaisen tuhkan taustapapereita, jolloin ajettavuus on ollut hyvä. Lajinvaihdon (kohta 1.) ja sitä seuranneen täyteainepitoisuuden sekä kationisen polymeerin annoksen noston jälkeen ajettavuus on heti merkittävästi heikentynyt. Kohdassa 2. ajojakson keskivaiheella on kationisen polymeerin määrää pystytty pudottamaan 400 g/t tasolle, jolloin katkoja on esiintynyt vähemmän. Ajojakson lopulla annos on nostettu yli 500 g/t tasolle, jonka jälkeen ajettavuus on mennyt todella heikoksi ja täyteaineretentio on pudonnut 20 % tasolle. Ajettavuuden heikkenemisen syynä saattaa olla juuri pitkän ajojakson aiheuttama kationisen polymeerin rikastuminen lyhyeen kiertoon ja heikosta täyteaineretentiosta johtuva korkea täyteaineen määrä lyhyessä kierrossa.

Kyseessä saattaa olla Alincen ja Bednarin /45/ kuvaama tilanne, jossa kationinen polymeeri on yliannostelun seurauksena adsorboitonut liikaa eri partikkeleihin (kuva 15). Teoriaa tukee se, että retentio laskee ajojakson edetessä (kuva 91 kohta 3), koska polymeeri peittää jatkuvasti enemmän ja enemmän partikkeleita. Retentoituminen ei onnistu, kun polymeeri toimii steerisenä stabilaattorina tai lyhyen kierron komponentit alkavat enenevässä määrin olemaan kationisia, kuten kuvassa 15.



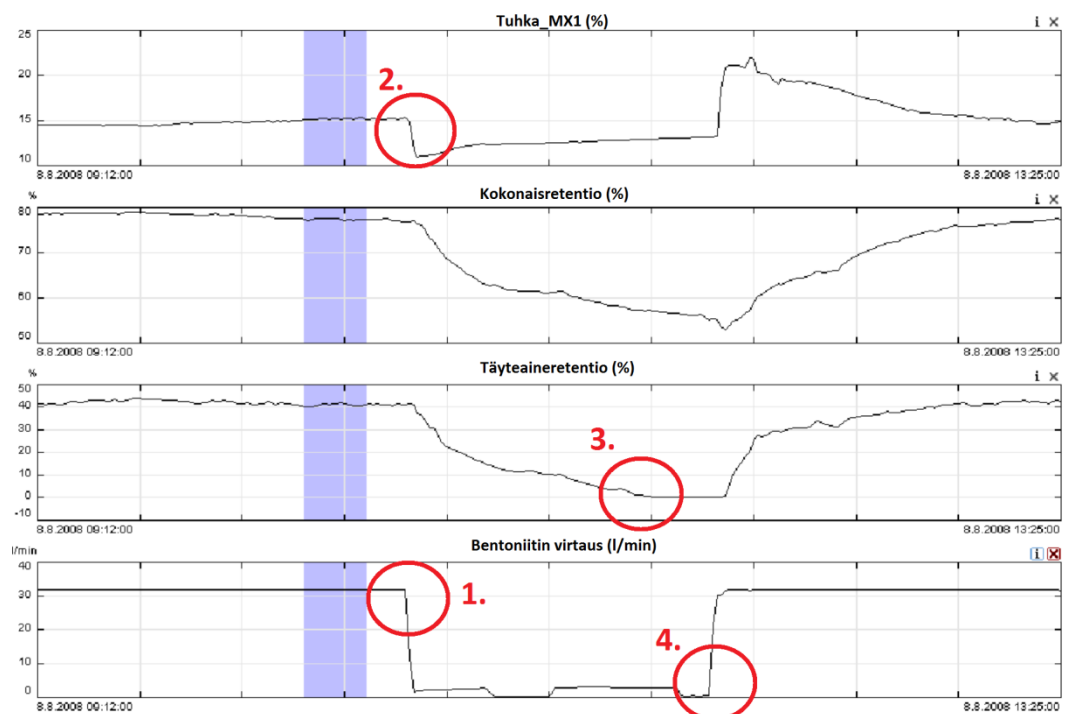
Kuva 91. Lajinvaihdossa (kohdassa 1) suoritetun kationisen polymeerin annoksen (kohdat 1 ja 2), tuhkapitoisuuden (kohta 1) noston vaikutus täyteaineretentioon (kohta 3) ja katkomääriin (siniset viivat) ajojakson edetessä, ennen mikropolymeerin käyttöönottoa.

16.4 Bentoniitti

Bentoniitti vaikuttaa selkeästi kationisten retentioaineiden tehoon PK 3:lla, kaksikomponenttisysteemin teorian mukaan. Bentoniitin yliannostelulla ei kuitenkaan ole havaittu samanlaista negatiivista vaikutusta kuin kationisella polymeerillä. Bentoniitin annostelu oli vakioitu mikropolymeerin käyttöönoton jälkeen raskailla pintapapereilla 2000 g/t tasolle. Annos ei kuitenkaan ollut koeajojen perusteella riittävä pyrittäessä raskaiden pintapapereiden tavoitetuhkatasoille ja niiden yläpuolelle. Bentoniittia kannattaa annostella jopa hieman yli, jolloin kationisen polymeerin vaste ei riippuisi ainakaan bentoniitin vähyydestä. Bentoniitille sopiva annos raskailla pintapaperille näyttäisi asettuvan välille 2500 - 2700 g/t.

Bentoniitin ja mikropolymeerin sama varaus sekä annostelupaikka voivat helposti luoda harhakuvan, että jompikumpi kannattaisi kustannusmielessä karsia pois retentioainesysteemistä. Retentiovaikutukseltaan ja koostumukseltaan bentoniitti ja mikropolymeeri ovat kuitenkin erilaiset. Siinä missä mikropolymeeri parantaa lähes pelkästään täyteaineretenttiota, vaikuttaa bentoniitti täyteaineretention lisäksi

myös hienoaineen retentoitumiseen. Pelkällä mikropolymeerillä ei pystytä korvaamaan bentoniitin retentiovastetta, kuten kuvasta 92 voidaan havaita. Bentonittipumpun pysähdysten (kohta 1) seurauksena retentiot, varsinkin täyteaineretentio, romahtivat (kohta 3). Myös paperin täyteainepitoisuus putosi 5 % -yksikköä (kohta 2.), koska muiden retentioaineiden kapasiteetti ei riittänyt tavoite tuhkatasolle. Pumpun korjauksen jälkeen (kohta 4) tuhka ja retentiotasot palasivat normaalitasolle. Kuvan 92 perusteella bentoniitti on kenties merkittävin komponentti koko retentioainesysteemissä. Muiden retentioaineiden annostelut olivat normaalitasolla pumpun pysähtyessä.



Kuva 92. Bentonitiin merkitys retentioainesysteemissä. 1. Bentonittipumppu pysähtynyt, 2 ja 3 vaikutus tuhkassa ja täyteainerentiossa. 4. Bentonittiannostelu jälleen päälle.

16.5 Retention säätö ja retentioaineiden annostelutavat

Kaksi- ja monikomponenttisysteemien perinteinen retention säätö tapahtuu yleensä kationisen polymeerin avulla. Kationista polymeeriä annostellaan alaviiraveden sakeuden perusteella joko manuaalisesti tai automaattilla. PK 3:lla säätö tapahtuu retentiotasojen mukaan, joka on useiden eri kirjallisuuslähteiden /33/34/35/mukaan huono tapa hallita retentiota (kuva 8). PK 3 poikkeaa kuitenkin monista muista paperikoneista sen laajan lajivalikoiman muodossa. Eri lajien välillä on isoja eroja paperin laatuarvoissa, erityisesti neliömassassa ja tuhkaprosen-

tissa. Isot tuhkaprosentin ja neliömassan muutokset vaativat myös suuria muutoksia retentioaineiden annosteluihin. Pelkästään kationisella polymeerillä suoritettava retention säätö monilajikoneella tarkoittaisi merkittäviä muutoksia polymeerin annoksiin eri lajien välillä. Tällainen yhden retentioainekomponentin muutoksiin perustuva annostelutapa ei ole sopiva PK 3:lle, varsinkin kun kationisen polymeerin annoksella on vaikutusta koneen ajettavuuteen.

Alaviiraveden automaattinen sakeussäätö olisi hyvä ratkaisu, mikäli koneen lajivalikoima olisi suppea, koneen retentioainesysteemi yksinkertainen ja kationisen polymeerin annoksen suuruudella ei olisi vaikutusta koneen ajettavuuteen. Laajan lajivalikoiman vuoksi kaikille eri neliömassoille ja täyteainepitoisuuksille jouduttaisiin etsimään optimaaliset tavoite sakeudet. Optimaalisten sakeuksien löytäminen olisi pitkäaikainen prosessi. Säädessä käytettävän kationisen polymeerin merkitys PK 3:n retentioainesysteemissä ei ole muita retentioaineita suurempi, päinvastoin. Lajinvaihdossa ajauduttaisiin tilanteeseen, jossa myös muiden retentioaineiden annoksia joudutaan muuttamaan. Tällöin automaattisäädöstä ei saataisi manuaalisesti suoritettavaan säätöön verrattuna suurtakaan hyötyä, koska samalla voidaan muuttaa myös kationisen polymeerin annosta.

Lajinvaihdon jälkeen, tasaisissa ajojaksoissa, automaatti säädöllä olisi mahdollista saavuttaa stabiilimpi lyhytkierto. Stabiilisuuden edellytyksenä olisi kuitenkin se, ettei mitään suuria prosessimuutoksia tehtäisi. Esimerkiksi hylkysuhteen, hylkyprosentin tai kemian tilan muutos vaikuttaa perälaatikkoon tulevan täyte- ja häiriöaineksen määrään. Muutoksen seurauksena kationisen polymeerin tarve tietyn sakeuden saavuttamiseksi voi olla niin suuri, ettei siihen päästä ilman erittäin suurta polymeerin annosta. Juuri nopeilla ja suurilla kationisen polymeerin annosmuutoksilla on havaittu olevan negatiivinen vaikutus PK 3:n ajettavuuteen. Alaviiraveden sakeuteen perustuvaa automaattisäätöä kokeiltiin PK 3:n rinnakkaiskoneella PK 4:llä, jossa ongelmaksi muodostuivat juuri nopeat ja suuret muutokset kationisen polymeerin annoksissa. Nopeiden annosmuutosten yhteydessä koneen ajettavuus heikentyi merkittävästi.

Mikäli kationisen polymeerin toimintaedellytyksiä haluttaisiin parantaa, olisi jatkuvatoiminen varaustilamittaus ja varaustilan säätöön sopiva fiksaatiivi lisättävä

prosessiin. Tämän lisäksi myös täyteaineen annostelu olisi optimoitava, jolloin perälaatikkoon tulevaa häiriöaineksen ja täyteaineen määrää voitaisiin hallita.

PK 3:n retentionsäätö on nykyisellä systeemillä syytä suorittaa useamman eri retentioaineen yhteisvaikutusta hyväksi käyttäen. Bentoniitin, mikropolymeerin ja massatärkkelyksen retentiovaikutusta kannattaa hyödyntää, kun pyritään raskaiden pintapapereiden tavoite tuhkatasoille ja mahdollisesti niiden yli. Neljän eri retentioaineen käyttö vaatii kuitenkin erityistä huomiota muutostilanteissa. Lajinvaihdossa ja prosessin muutostilanteissa on ymmärrettävä retentioaineiden vaikutusmekanismit ja osattava reagoida oikealla tavalla. Retention säätämisen helpottamiseksi bentoniitille, mikropolymeerille ja massatärkkelykselle voidaan käyttää tiettyjä, ajettavan lajin ja tuhkaprosentin perusteella määräytyviä vakioannoksia.

Tällaisella annostelu tavalla retention hienosäätö voidaan edelleen suorittaa polymeerin avulla ja mahdollisesti käyttää myös automaattista alaviiraveden sakeuteen perustuvaa säätöä. Eri lajien retentiotasot on kuitenkin haettu myös muiden retentioaineiden avulla, eikä pelkästään kationisella polymeerillä. Tällä säätötavalla kationisen polymeerin annostelussa ei pitäisi tulla suuria heittoa.

16.6 Retentiotasot

Raskaiden pintapapereiden kokonais- ja täyteaineretentiotasojen tavoite oli aluksi asetettu 75 - 80 % ja 40 % tasolle. Tuhkan nostaminen ja koneen nopeuden nousu kuitenkin vaikuttavat retentiotasoihin laskevasti. Koeajoissa täyteaineretentiossa pysyttiin suhteellisen hyvin alkuperäisessä tavoitteessa. Kokonaisretentio laski kuitenkin jopa alle 70 %, mutta sillä ei havaittu olevan vaikutusta ajettavuuteen. Retentiotasot laskivat, vaikka retentioaineiden annostelua lisättiin korkeamman tuhkaprosentin ja nopeuden nousun myötä. Alkuperäisille tavoitetasoille pääseminen vaatisikin selvää retentioaineiden annosten nostamista.

Retentiotasojen nostamiselle takaisin alkuperäiselle tavoitetasolle ei ajettavuuden tai paperin laadun kannalta ole perusteita. Massatärkkelyskoeajossa 20 %:n tuhkatasolla ajettiin 68 % kokonais- ja 35 % täyteaineretentiotasoilla ilman ajettavuus ongelmia. Pidemmissä ajojaksoissa kokonaisretentiotasoa kannattaa kuitenkin pyrkiä 70 % yläpuolelle, koska alhaisen retention vaikutus voi näkyä vasta ajojaksojen lopulla. PK 3:lle sopiva kokonaisretentiotaso yli 17 %:n tuhkatasoilla näyt-

täisi olevan 70 - 72 %. Täyteaineretenttiota kannattaa pyrkiä pitämään raskailla pintapaperilajeilla 32 - 37 % välillä.

Raskaampia taustapapereita voidaan ajaa korkeammalla kokonaisretentiotasolla, koska alhaisesta tuhkaprosentista ja korkeasta mekaanisesta retentiosta johtuen päästään helposti 75 %:n tasolle. Raskaita taustapapereita ajettaessa on kuitenkin huomioitava, että retentioaineiden yliannostelu voi nostaa kokonaisretention selvästi yli 80 %, jolloin pohjapaperiin tulevien vikojen määrän on huomattu kasvavan selvästi. Alhaisen neliöpainon taustapapereilla kaikkien retentioaineiden annostelu pidettävä alhaisella tasolla. Alhaisiin tuhkatavoitteisiin ei välttämättä muuten päästä, koska prosessissa kiertävä sekä hyllyn mukana tuleva täyteaine retentoituu paperiin

16.7 Retentioaineiden suhde

Retentioaineiden annostelussa on syytä huomioida kationisten ja anionisten retentioaineiden suhdetta, erityisesti jos jonkun retentioaineen vaste on heikko. Retentioaineiden suhteen vaikutus voi ilmetä saman retentioaineen erilaisena retentiovasteena eri annostelu ajankohtana. Esimerkiksi toisessa koeajossa ensimmäinen massatärkkelyksen lisäys ei näkynyt niin selvästi retentiotasojen nousuna kuin kolmas massatärkkelyksen lisäys. Edellä mainittujen massatärkkelys lisäys kertojen väliin mahtui kuitenkin monta anionisten komponenttien annosten nostoa. Suuri merkitys massatärkkelyksen viimeisen noston selvään vasteeseen saattoi olla ennen viimeistä massatärkkelyksenannoksen lisäystä tehdyllä anionisen mikropolymerin annoksen lisäyksellä, jolla ei lisäysvaiheessa saatu minkäänlaista vastetta.

Varausten kannalta käännteinen tilanne ilmeni tuhka koeajossa ennen bentoniitin annoksen ensimmäistä nostoa. Kationisen polymeerin annoksen nostot eivät vaikuttaneet merkittävästi retentiotasoihin, mutta bentoniittimäärän lisäys käänsi retentiotasot selvään nousuun. Bentoniitin ja CPAM suhde oli todennäköisesti liian voimakkaasti polymeerivoittoinen, eikä bentoniittiä ollut riittävästi yhdistämään partikkeleissa olleita positiivisia kohtia. Polymeerin ja bentoniitin suhdetta kannattaisi pitää PK 3:lla bentoniitti voittoisena. Tällä annostelu tavalla varmistutaan siitä, että jokaisella polymeerin nostolla saataisiin vastetta.

16.8 Optimaaliset annokset eri lajeille

Taulukossa IV on esitetty eri lajeille määritetyt optimaaliset retentioaineiden annokset. Annoksissa on kuitenkin syytä huomioida koneen nopeuden, kemiantilan ja hylkyprosentin vaikutus. Eri annokset on optimoitu normaali tilanteessa, jossa koneen nopeus on noin 1100m/min. Koneen nopeuden nostaminen laskee jonkin verran retentiotasoa vaikka annostelu (g/t) olisikin sama. Lisäksi kemiantilan ja hylkyprosentin muutokset voivat vaikuttaa retentioaineiden annostelutarpeeseen. Muuttujat on kuitenkin pyritty huomiomaan niin, että retention säätö onnistuisi eri retention tavoitetasoille polymeerin annoksen muutoksilla. Käytännössä retentiota säädetään edelleen polymeerillä mutta eri lajien retentiotasot on pääasiassa haettu muilla retentioaineilla.

Raskailla pintapapereilla, joihin työssä pääasiassa keskityttiin, retentiotasot haetaan pääasiassa bentoniitin, massatärkkelyksen ja mikropolymeerin annosmuutoksilla. Massatärkkelystä käytetään pääasiallisena kationisena komponenttina. Sen annoksen nostolla korvataan aikaisemmin kationisena komponenttina käytetyn kationisen polymeerin retentiovastetta. Massatärkkelyksen annoksen nostolla ei ole havaittu negatiivista vaikutusta ajettavuuteen. Lisäksi sen avulla pystytään kompensoimaan ja jopa parantamaan lujuuksia täyteainepitoisuutta nostettaessa. Sopivaksi bentoniitin annokseksi raskaiden pintapaperiden tavoite tasolla muodostui 2500 g/t. Täyteainepitoisuutta nostettaessa 20 % tasolle bentoniittia kannattaa lisätä 100 - 200 g/t. Mikropolymeerillä ei juurikaan saada vastetta retentioihin yli 160 g/t annoksilla raskailla pintapapereilla. Kationisen polymeerin annos on optimoitu niin, että sen annos pystytään pitämään alle 200 g/t.

Taulukko 13. Optimaaliset retentioaineannokset eri paperilajeille

Laji	Neliö-Paino (g/m ²)	Tuhka %	Kokonais-retentio	Täyteaine-retentio	CPAM (g/t)	Bentoniitti (g/t)	Massatätkkelys (kg/t)	Mikropoly-meeri (g/t)	PAC (g/t)
Raskaat Pinta-paperit	77 - 80	17 - 18	70 - 72	35-38	130-200	2500	10	160	650
		19 - 20	68 - 70	35-38	130-200	2600	12	170	650
	85 - 90	17 - 18	70 - 74	37-40	130-200	2500	10	160	650
		19 - 20	68 - 72	37-40	130-200	2600	12	170	650
Kevyet Pinta-paperit	50	8	72 - 75	30-32	130-170	2000	8	130	650
	60	12	72-75	30-32	130-170	2300	8	130	650
	70	14	70-72	30-35	130-170	2500	8	140	650
	70	8	77-80	20-25	50-100	2000	8	90	650
Raskaat Tausta-paperit	78 - 82	10	77-80	30-32	50-80	2000	8	90	650
	85 - 90	13	77-80	30-32	50-80	2000	8	90	650
Kevyet Tausta-paperit	52 - 65	5	75-80	20	50-80	1400	6	0- 40	650

17. KOKEELLISEN OSAN YHTEENVETO

Työn tavoitteena oli päästä raskaiden pintapapereiden täyteainepitoisuudessa niille asetetuille tavoitetasoille. Työn tavoite saavutettiin koneen ajettavuuden pysyessä hyvänä ja paperin laadun sille asetetuissa tavoitteissa. Täyteainepitoisuutta nostettiin myös onnistuneesti kahdessa koeajossa yli täyteainepitoisuudelle asetettujen tavoitteiden. Koeajoissa tuhkatasa nostettiin 3 %-yksikköä yli tavoitteen ilman normaalista poikkeavia ajettavuus ongelmia. Kaiken kaikkiaan täyteainepitoisuutta nostettiin onnistuneesti 7 %-yksikköä lähtötasolta koeajoissa. Vianilmaisimien havaitsemien vikojen määrässä tai laadussa ei tapahtunut muutoksia tuhkapitoisuutta nostettaessa. Kemiantila pysyi myös stabiilina ja muuttumattomana kemiantilasta otettujen määritysten perusteella. Aikaisemmin ajettavuuden heikentymiseen syynä olleita täyteaineperäisiä saostumia ei koeajojen tai koko työn aikana ilmennyt.

Työn toisena tavoitteena oli PK 3:n retentioainesysteemin optimointi korkeammilla täyteainepitoisuuksilla. PK 3:n retentioainesysteemi on monen eri retentioaineen muodostama kokonaisuus. Monimuotoisuudestaan huolimatta se on toimiva kokonaisuus, jossa jokaisella komponentilla on oma merkityksensä. Viimeisenä systeemiin lisätty mikropolymeeri on parantanut merkittävästi täyteaineretenttiota ja mahdollistanut raskaiden pintapapereiden täyteainepitoisuuden noston. Täyteaineretentio on noussut noin 8-10 % tavoite tuhkatasoilla mikropolymeerin käyttöön oton jälkeen, mikä on todennäköisesti suurin yksittäinen syy miksi raskaiden pintapapereiden täyteainepitoisuuden nosto onnistui. Mikropolymeeri retentoi selkeästi tuoretäyteainetta. Sen tehoon hylyn mukana tulevaan täyteaineeseen voidaan vaikuttaa massatärkkelyksen annostelulla. Mikropolymeerin käyttöön oton jälkeen kationisen polymeerin annosta oli mahdollista laskea 400 g/t raskaiden pintapapereiden tavoitetasolla.

Kationisen polymeerin korkea annos oli todennäköisesti toinen suuri syy ajettavuuden heikkenemiseen korkean tuhkan papereilla. Pelkällä kationisella polymeerillä suoritettulla retention säädöllä ei saavutettu riittävää täyteaineretenttiota, vaikka kationisen polymeerin annos oli korkea. Heikon täyteaineretention seurauksena lyhyessä kierrossa oli paljon täyteainetta. Suuri täyteainekuorma ja lyhyeen kier-

toon rikastunut kationinen polymeeri saattoivat reagoida keskenään ja aiheuttaa ajettavuus ongelmia ja saostumia. Ajettavuuden heikkeneminen vaikutti pahenevan ajojaksojen edetessä, mikä voisi johtua retentioitumattoman täyteaineen ja polymeerin kasvusta lyhyessä kierrossa. Näiden kahden tekijän negatiiviseen vaikutukseen viittaa myös se, että ajettavuus parantui siirryttäessä takaisin matalan tuhkan lajeihin, jolloin täyteaineen määrää ja kationisen polymeerin annosta laskettiin.

Kationisen polymeerin retentiovastetta pystyttiin korvaamaan massatärkkelyksellä. Massatärkkelyksen retentiovasteesta saatiin viitteitä ensimmäisessä koeajossa ja toisessa koeajossa sitä käytettiin retentioaineena retention säätöön. Massatärkkelys vaikutti myös selkeästi paperin lujuuksiin. Siinä missä ensimmäisessä koeajossa lujuudet laskivat 18 % tuhkatason jälkeen, toisessa koeajossa lujuuksissa ei tapahtunut negatiivista muutosta tuhkaa nostettaessa, vaan päinvastoin. Vetolujuudet pysyivät lähes muuttumattomina läpi koeajon, mutta repäisylujuuksien ja palstautumislajuuden arvot nousivat 17 % tuhkatason arvoista. Massatärkkelystä nostettiin toisessa koeajossa 3 kg/t kunnes keittimen kapasiteetti tuli vastaan. Perusteita suurempaan nostoon lujuuksien ja retentiovasteen kannalta olisi kuitenkin olemassa. Massatärkkelyksen retentiovaikutus on todennäköisesti suuri hylyn mukana tulevaan täyteaineeseen. Massatärkkelys retentoi ja muuttaa hylyn mukana tulevan täyteaineen pinnan ominaisuuksia, jolloin konesihdin jälkeen annosteltavien retentioaineiden teho paranee.

Bentoniitin annos oli vakioitu 2000 g/t mikropolymeerin käyttöön oton jälkeen. Ensimmäisessä koeajossa bentoniitin annoksen nostolla saatiin selvää retentiovastetta. Koeajon jälkeen bentoniitti otettiin mukaan retention säätöön ja sen annokseksi raskailla pintapapereilla muodostui 2500 g/t. Bentoniitti vaikuttaa selvästi kationisen polymeerin tehoon ja sillä on suuri rooli koko retentioainesysteemissä. Bentoniitti adsorboi myös häiriöaineita suuren ominaispinta-alansa takia, mikä saattoi vaikuttaa PK 3:n parantuneeseen ajettavuuteen annoksen nostoa seuranneina kuukausina.

PK 3:n retentionsäätö kannattaa suorittaa kaikilla neljällä käytettävissä olevilla retentioaineilla. Pelkällä kationisella polymeerillä tehtävä retention säätö ei ole toimiva tapa, mikä nähtiin erittäin huonoina ajojaksoina ennen mikropolymeerin

käyttöönottoa. Retentioaineiden annostelu tarpeet vaihtelevat merkittävästi eri lajien välillä. Monipuolisen retentioainesysteemin, suurien erojen retentioaineiden annoksissa eri lajien välillä ja kationisen polymeerin negatiivisen vaikutuksen vuoksi automaattiseen alaviiraveden sakeuteen perustuvaan säätöön ei ole nykyisellään perusteita. Säädön seurauksena polymeerin annokset nousisivat korkeiksi ja muutokset olisivat nopeita, esimerkiksi hylkysuhteiden muutosten ja lajinvaihtojen seurauksena. Nopeat ja suuret kationisen polymeerin annosmuutokset on havaittu haitallisemmaksi ajettavuuden kannalta, verrattuna alaviiraveden sakeudessa tapahtuviin loiviin muutoksiin. Säädön seurauksena muiden retentioaineiden annostelumuutokset olisi edelleen tehtävä manuaalisesti. Retentioaineiden suhteilla on myös suuri merkitys saavutettavaan retentioon. Kationisen polymeerin ja bentoniitin, sekä massatärkkelyksen ja mikropolymeerin välisillä annostelu suhteilla on vaikutusta aineiden tehoon.

PK 3:n suurimmat retention vaihtelut ovat peräisin lajinvaihdoista, hylkysuhteiden ja hylkyprosentin muutoksista sekä kemiantilassa tapahtuvista muutoksista. Monilajikoneella lajinvaihtoja tehdään usein, jolloin retentioiden muutoksiin tarvitsee reagoida. Retentioaineiden annoksia kannattaa muuttaa jo muutoksen tapahtuessa, jolloin retentiotasojen turhalta soutamiselta vältytään. Hylkysuhteiden ja hylkyprosentin määrän muutokset vaikuttavat merkittävästi perälaatikkoon tulevan täyteaineen määrään. Päällystetyn hyllyn mukana tulevan täyteaineen lisääntyminen näkyy välittömästi retentiotasojen laskuna. Erityisen selkeästi tämä havaitaan katkonaikaisen hylkysuhteen muutoksen seurauksena. Katkonaikaisen hylkysuhteen vaikutus on niin suuri, että sen seurauksena prosessin vaihtelut lisääntyvät. Vaihteluiden seurauksena prosessista tulee herkempi, mikä saattaa näkyä lisääntyneinä katkoina. Mahdollinen katkojen aiheutuminen hylkysuhteen muutoksesta vie pohjan sen alkuperäiseltä tarkoitukselta, eli estää hylkytornien yliajot. PK 3:n hylkysysteemin kehittyminen ristiinpumppauksen osalta mahdollistasi luopumisen hylkysuhteen muutoksesta kokonaan. Tuoretäyteaineen virtauksen säätö aiheuttaa muutostilanteissa vaihteluita. Säädön seurauksena paperin tuhka menee usein ylitai alituhkaan.

Varaustilalla on merkittävä vaikutus PK 3:n retentioaineiden annostelutarpeeseen. Anionisuuden kasvu näkyy välittömänä retentiotasojen laskuna, johon pystytään vaikuttamaan pääasiassa kationisilla retentioaineilla. PK 3:n suurin anionisuuden

lähde on päällystetty hylky, jonka varaustilan muutokset näkyvät myös perälaatikon varauksessa. PK 3:lla varaustila mittauksia otetaan hylystä 3 kertaa päivässä, mutta perälaatikosta vain noin kerran kahdessa viikossa. Muutokset varaustilassa voivat olla nopeita eikä niitä pystytä havaitsemaan pelkästään hyllyn varauksen avulla. Hyllyn varaus antaa suuntaa muutoksista, mutta on-line mittaus lyhyessä kierrossa olisi ainoa keino havaita nopeat varaustilamuutokset. On-line mittauksen avulla voitaisiin helpommin ymmärtää ja reagoida varaustilasta johtuvia retentiotasojen muutoksia.

PK 3:n varaustilassa tapahtui merkittävä muutos pintaliimana käytetyn maissitärkkelyksen vaihduttua perunatarkkelykseen. Perälaatikon varaustila laski -0,1 $\mu\text{ekv/ml}$ tasolta, -0,2 - -0,3 $\mu\text{ekv/ml}$ tasolle. PK 3:n ajettavuus oli parempi, kun oltiin kauempana nollavarauksesta.

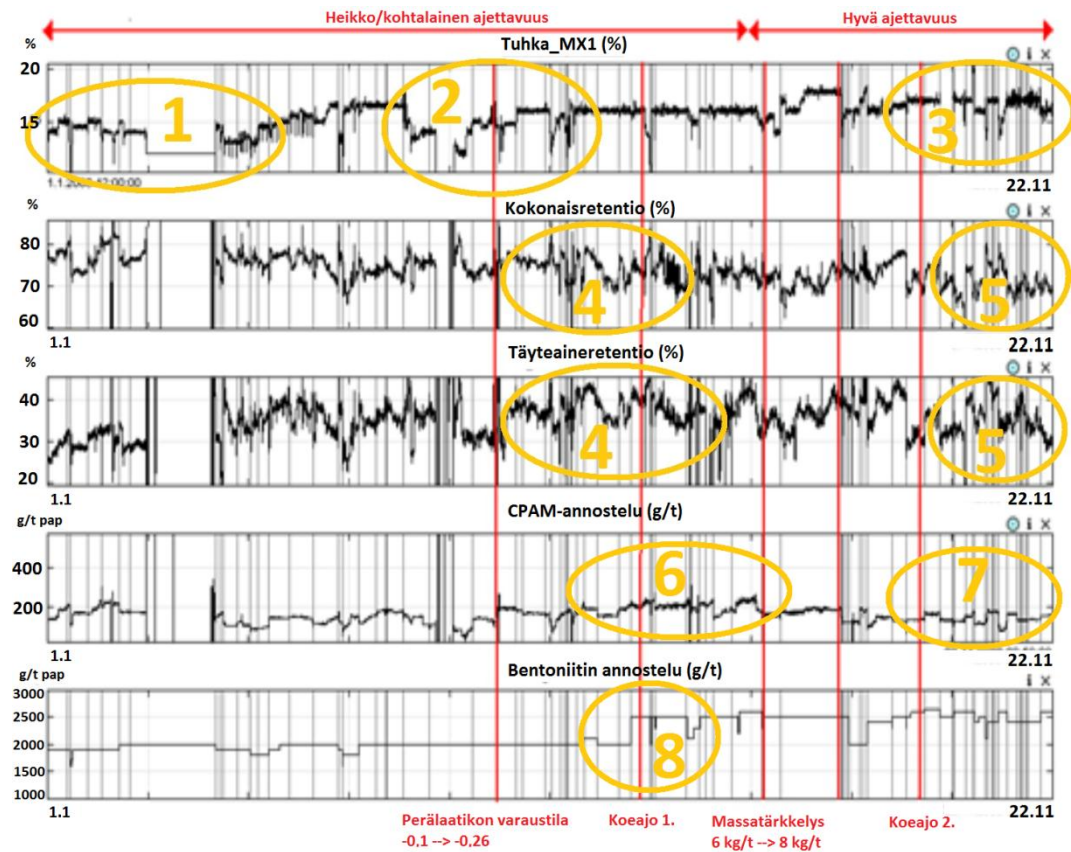
Kuvassa 93 on esitetty yleisimmän raskaan pintapaperilajin 11 kuukauden trendinä tuhkan, retentoiden ja retentioaineiden annostelujen suhteen. Siitä voidaan nähdä kokonaiskuva tapahtuneista muutoksista täyteainepitoisuutta nostettaessa. Ylimpänä trendinä on tuhkapitoisuus. Lähtötasolla oltiin 13 - 14 % tuhkassa (kohta 1.), josta tuhkaa lähdettiin nostamaan. 16 % tasolla täyteainepitoisuuden laskeminen oli edelleen hyvin yleistä (kohta 2.). Ajettavuus kuitenkin parani ja trendin puolivälin jälkeen laskuja ei enää tapahtunut. Kohdassa 3. nostettiin tuhka pintapaperin tavoite tuhkatasolle ajettavuuden pysyessä hyvänä.

Kokonais- ja täyteaineretention tasot muuttuivat täyteainepitoisuuden noston edessä. Kohdassa 4 tuhka oli nostettu 16 % tasolle ja samalla pyrittiin ajamaan yli 75 % kokonais- 40 % täyteaineretentiolla. Vikoja oli paljon ja ajettavuus samalla heikkoa. Trendin lopuksi kohdassa 5 on ajotapa muuttunut kokonaisretention osalta lähemmäksi 70 % tasoa ja täyteaineretention 35 % tasolle. Tavoitetason lasku ei vaikuttanut negatiivisesti ajettavuuteen. Osaltaan retentioden laskuun vaikuttivat täyteainepitoisuuden nousun lisäksi prosessin varaustilan muutos negatiivisemmaksi pintaliimatärkkelyksen vaihdon seurauksena ja koneen nopeuden noston mahdollistuminen paremman ajettavuuden seurauksena.

Kationisen polymeerin annos pysytteli alle 200 g/t aina prosessin varaustilan muutokseen asti. Anionisuuden kasvu nosti annoksen yli 200 g/t (kohta 6). Vastaavasti

annos putosi takaisin alle 200 g/t kun massatärkkelyksen annosta lisättiin. Kohdassa 7 ollaan lopullisella tasolla (n. 150 g/t), kun tuhka on nostettu tavoitetasolle ja retentiotasoissa tultu alaspäin. Ero on huomattava lähtötilanteeseen kun otetaan huomioon selkeä anionisuuden kasvu sekä täyteainepitoisuuden nousu neljällä prosentilla.

Bentoniitin annos oli vakioitu 2000 g/t tasolle aina ensimmäiseen koeajoon asti. Koeajon jälkeen bentoniitti otettiin mukaan retentioainesysteemin säädettävien aineiden joukkoon, jolloin sen annos kasvoi 2500 g/t tasolle. Anionisen mikropolymerin annos kasvoi 11 kuukauden aikana 110 – 120 g/t tasolta 160 - 170 g/t tasolle tuhkan ja koneen nopeuden nousun myötä.



Kuva 93. Tuhkapitoisuudessa, retentiotasoissa ja retentioaineiden annostelussa tapahtuneet muutokset työn aikana

18. JATKOTOIMENPIDE-EHDOTUKSET

Kationisen polymeerin ja ajettavuuden heikkenemisen välistä yhteyttä on syytä tutkia tarkemmin. Onko nykyinen polymeeri oikea (ketjunpituus ja varaustiheys), onko annostelupaikka oikea, onko annostelu- tai liettojärjestelmässä jotain korjattavaa?

Katkonaikaista hylkysuhteiden muutosta olisi syytä kehittää, varsinkin kun ris-tiinpumppaus mahdollisuuksia on lisätty. Nykyisellään muutos on raju ja se lisää herkästi päänvienti vaikeuksia etukuivatusosalla, aiheuttaa vaihteluita paperiin, heiluttaa koko lyhyttä kiertoa ja pahimmillaan lisää katkoja.

Tuoretäyteaineen virtauksen säätö on hidastunut koneen nopeustason nousun myötä. Säätö on viritettävä uudelleen, jottei lajinvaihdossa ja tuhkan nosto tilanteissa tule turhaan vaihteluita.

Massatärkkelyksellä saatiin retentiovastetta, se paransi anionisten retentioaineiden tehoa ja paperin lujuuksia. Keittimen kapasiteetti tuli kuitenkin vastaan, koska myös rinnakkaiskone käyttää saman keittimen massatärkkelystä. Keittimen uusinta on edessä, mikäli annosta meinataan nostaa toisen koeajon maksimimäärään (11 kg/t). Annosnoston yhteydessä on myös syytä seurata useamman päivän ajan COD:ta ja liuennutta tärkkelystä.

Perälaatikon katkonaikaista tuhkasäätöä olisi mahdollista kokeilla, mikäli katkon- aikaisesta tuhkansäädöstä luovutaan. Nykyisellä ajotavalla katkonaikainen tuh- kasäätö ei millään ehdi mukaan nopeisiin ja suuriin muutoksiin, joita hylkysuhteiden muutoksista tulee. Investointi sekoitussäiliölle asennettavaan tuhkasäätimeen nopeuttaisi säätöä ja stabiloisi lyhyttä kiertoa.

PK 3:n varaustilan muutokset ovat peräisin päällystetystä hylystä. Toimiva hyllyn automaattinen varaustilan säätö stabiloisi huomattavasti lyhyttä kiertoa ja ehkäisi- si vaihteluita.

Toimivan tuhkansakeus- ja varaustilasäädön jälkeen voisi olla mahdollista ottaa käyttöön myös viiravedensakeuteen perustuva retentiosäätö. Nykyisessä tilantees- sa katkonaikainen hylkysuhteen muutos, varaustilan vaihtelut, hyllyn määrän ja

suhteen muutokset tulevat suoraan lävitse lyhyeen kiertoon. Tästä seuraisi nopeat muutokset kationisen polymeerin annokseen mikäli automaattinen säätö olisi käytössä.

LÄHDELUETTELO

1. White D., Jones P., Modified fillers for enchanted paper performance, 6th Pira international wet end chemistry conference, Boston, MA, USA, 19-20 Oct. 2005, Paper 10, 13 s.
2. Nazir, B., Dias, I., Fillers and Chemicals impacting paper quality and wet end performance, Pira conference, Lisbon 30.5.2005, 74 s.
3. Hentunen, P., Täyteaineet, AEL-METSKO, Paperikoneen kemia, Rauma, 2.4.1997.
4. Zhao Y., Hu, Z., Ragauskas, A., Improvement of paper properties using starch-modified precipitated calcium carbonate, *Tappi journal* 4(2005), 2 s. 3-7.
5. Nazir, B., Challenges of filler retention and emerging trends,, Pira conference, Atlanta, Georgia, USA, 9-10 Nov. 2005 s. 1-30.
6. Campbell A., The effects of fillers on wet end chemistry, Wet end chemistry, Boston, MA, USA, 19-20 Oct. 2005, Paper 10, 13 s.
7. Vahtila, M., Krogerus, B., Ritala, R., Täyteaineen käytön lisääminen hienopapereissa ja SC-papereissa, KCL seloste 1844, 18.5.1988.
8. White, D., Jones, P., Modified fillers for enhanced paper performance, Pira conference, Boston, USA, 19-20, Oct, 2005.
9. Gratton R., Raymond L., The challenges of increasing fillers in fine paper, Scientific & technical advances in fillers & pigments for papermakers - Pira international conference proceedings, Barcelona, Spain, 20-21 May. 2003, s.1-16.
10. Sten, M., Johdatus paperikemiaan, LTKK, Lappeenranta, 1997, 237 s.
11. Ryösö, K, Paperikemia – virtuaalikurssimateriaali, LTY, Lappeenranta, 2004, vaati salasanan.
12. Manner, H., Holm, M., Retention of filler into the fine paper by using pre-flocculation in pigments as paper raw material, Technology program report, TEKES – the National Technology Agency of Finland, Helsinki s. 18-23.

13. VTT Tuotteet ja tuotanto, Pronowledge Oy, KnowPap 10.0, Paperitekniiikan ja automaation oppimisympäristö. Saatavissa: Intranet LTY:n sisäisessä käytössä, vaatii salasanan. [viitattu 28.11.2011] .
14. Gill, R.A., Aarni, E., Imppola, O., Laakso, A.P., Use of precipitated calcium carbonate (PCC) fillers to improve the brightness and opacity of wood-free and wood containing papers. Pira 1997 International Use Of Minerals in papermaking Conference. Manchester, UK, Febraury 26-27, 1997 Pira international, 1997. s. 113-132.
15. Holmberg, M., Liennut kalsium paperin ja kartongin valmistuksessa, KCL seloste 2113, 3.1.1994.
16. Manner H., Kääpä J., Kalsiumin liukoisuus ja kalsiumsaostumat paperikoneen kiertovesijärjestelmässä - Teknillinen korkeakoulu. Paperitekniiikan laboratorio. Series B5. Otaniemi 1994. s. 25.
17. Selin, J., Kalsiumkarbonaatin käyttö paperin täyteaineena ja käytön vaikutus prosessiin, UPM-sisäinen raportti, 5.2.2002.
18. Petander, L., Märän pään kemian merkitys retention hallinnassa ja retentioaineet, AEL-METSKO, Paperikoneen kemia, Rauma, 2.4.1997.
19. Modgi S. , McQuaid M. E. , Englezos P., Interaction of precipitated calcium carbonate (PCC) with starch in distilled and deionized water (DDW) and process water (PW), *Nordic Pulp and Paper Research Journal* **21**(2006), 5 s. 716-723.
20. Manner, H., Holm, M., Stability of preflocculated calcium carbonate filler flocs, 57th Appita annual conference and exhibition, Melbourne, Australia, 5-7 May. 2003, s. 337-342.
21. Mabee, S., Harvey, R., Filler flocculation technology – Increasing sheet filler content without loss in strength or runnability parameters, TAPPI papermakersconference and trade fair 200, s.797-810.
22. Krogerus, Kationisen tärkkelyksen toimintamekanismeja lujuuutta ja täyteaineretentiota tavoiteltaessa, KCL seloste 1876, 25.1.1989.
23. Imppola, O., Kalsiumkarbonaatti ka kaoliini paperin täyteaineet. Helsinki 2001. AEL-INSKO, Julkaisu P906906/99, Täyteaineet ja lisäaineet paperikoneen märkäosan hallinnassa. S. 1-17.

24. Matula, J., Ruuska, T., Täyteaineen ja kemikaalien annostelu lähelle perälaatikkoa, Innovaatiosta tulevaisuuteen – Paperitehdaspäivät savonlinnassa, 17-18.2006 s.1-27.
25. Matula, J., Ruuska, T., Immediate and efficient mixing of wet end additives close to PM headbox, TAPPI – papermakers conference 24-27, April, 2006. S. 1-20.
26. Stabilization of colloids,
http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=stabilization_of_colloids&DokuWiki=011add7efefd6f1bd6b9974b3a66990f, 27.2.2012.
27. Neimo, L., Viiraretention hallintaan liittyviä tekijöitä. 13-14.5.1998 Vantaa AEL-INSKO, Julkaisu P906204/98, Märkäosan kemian hallinta paperinvalmistuksessa, s. 1-26.
28. Classification of Colloids, Differences between lyophilic and lyophobic solutions,
http://www.tutorsonnet.com/chemistry_homework_help/physical_chemistry/colloids_and_surface_phenomenon/classification_of_colloids_assignment_help_tutoring.htm, 27.2.2012.
29. Krogerus, B., Täyteainepigmenttien retentio kemialliseen massaan, KCL tutkimus B3413-1, 15.5.1996.
30. Jokinen, O., Retention ja retentioaineiden merkitys paperin valmistuksessa, AEL-METSKO, Paperikoneen kemia, Rauma, 2.4.1997.
31. Brouillette F. , Morneau D. , Chabot B. , Daneault C., Brouillette F , Morneau D , Chabot B , Daneault C. *Appita* **58**(2005), 1, s. 47-51.
32. Blanco, A., Negro, C., Impact of trends in papermaking on wet end chemistry, 5th International Scientific & technical advances in wet end chemistry - Pira international conference proceedings, Lisbon, Portugal, May 31-June 1. 2005, s.1-34.
33. Rantala, T., Paperikoneen mittaus- ja säätöjärjestelmä periaatteet märkäosan prosessiin. AEL-METSKO-kurssimateriaali, Paperikoneen märän pään toimintojen hallinta, Rauma 15-17.12.1997.
34. Nokelainen, J. Lyhyen kierron säätösovelluksia, AEL-METSKO-kurssimateriaali, Paperikoneen märän pään toimintojen hallinta, Rauma 15-17.12.1997.

35. Genest P., Advanced wet end concept to improve filler retention and stabilize paper machine running. 56th ATIP Annual meeting, Grenoble, France, 7-9 Oct. 2003, s.7.
36. Pundir, M., Mathur, G., Paper making – retention of fibres and fillers, IPPTA Convention Issue, 2003 s. 117-119.
37. Cutts P., Improved paper quality and operational benefits: the successful decoupling of retention, drainage and formation. *Int. Papwirtsch.* no. 9, 2007, 43-46.
38. Ford P., A new multi component organic/inorganic system, the path forward for microparticle technology, 2003 Spring technical conference and exhibit, Chicago, IL, USA, 11-15 May 2003, Session 29, 10s.
39. Freeman. W L., New retention/drainage product offers mills predictable results *Pulp and Paper* **80**(2006), 5, s 54-57.
40. Hubbe M., Wet end chemistry solutions, Intertech Pira Workshop: improving the wet end for mill profitability, Charleston, SC, USA, 12 Dec. 2006, 21 s.
41. Hubbe, M., Mini-Encyclopedia of Papermaking Wet-End Chemistry, <http://www4.ncsu.edu/~hubbe/CST.htm>, 18.2.2012.
42. Modgi S. , McQuaid M. E. , Englezos P., Interaction of precipitated calcium carbonate (PCC) with starch in distilled and deionized water (DDW) and process water (PW), *Nordic Pulp and Paper Research Journal* **21**(2006), 5 s. 716-723.
43. Mirza, S., Conyngham, M., Covarrubias, R., New advances in microparticle retention technologies, 56th APPITA annual conference, Roturua, New Zealand, 18-20 March 2002.
44. Carr D. , Tokarz M., Silica nanoparticles build bridge to better retention, sheet formation. *Pulp and Paper* **80**(2006), 2, s. 34-37.
45. Alince B. , Bednar F. , van de Ven T. G. M., Deposition of calcium carbonate particles on fiber surfaces induced by cationic polyelectrolyte and bentonite. *Colloids Surf.* **190**(2001), 1-2, s. 71-80.
46. Lindeman, M., Retentionhallinta uudistetulla tarrapaperikoneella, Diplomityö, LUT, Kemiantekniikan osasto, Lappeenranta, 1998, 129 s.
47. Lewis, C., Polverari, M. New micropolymer technologies for increased drainage and retention for both wood and nonwood containing furnishes,

KemiraChemicals.

http://www.kemira.com/SiteCollectionDocuments/Solutions_Products/PulpPaper/KemForm%20Technical%20Paper.pdf

48. Honig, D., Turnbull, R., Wheeler, C., Retention systems for highly filled paper, TAPPI Papermakers conference, Atlanta, USA 1-4. March 1999.
49. McGregor, C., Perform SP – Raising the standard for filler retention, Fillers & Pigments for Papermakers conference, Berlin Germany, 13-14 June 2007.
50. Sundberg, K., Saostumien analysointi – niiden estäminen. , Märkäosan kemian hallinta paperinvalmistuksessa luentokansio, Vantaa 13-14.1998. AEL-METSKO
51. Hubbe M., Emerging Technologies in Wet-End Chemistry, Pira on paper, 2006, s. 49-56.
52. Bapat, V., New age fixing agents: challenges and effectiveness, *Tappi journal* **16**(2004), 3 s. 119-125
53. Petander, L., Dutreix, J., Preventive measures in deposit control. The starting point. How can the formation of deposits be prevented? The degree of difficulties and the critical factors for different paper grades, Kemira chemicals Raportti.
54. Käyhkö, J, Epäpuhtauksien hallinta – virtuaalikirssimateriaali, LTY, Lappeenranta, 2004, vaati salasan
55. Holmbom, B., Saostumien alkuperä – miten saostumat syntyvät, Märkäosan kemian hallinta paperinvalmistuksessa luentokansio, Vantaa 13-14.1998. AEL-METSKO
56. Lempinen, A., Paperikoneen määränpään kemiallisen tilan seuranta, AEL-METSKO, Paperikoneen kemia, Rauma, 2.4.1997.
57. Sokka, T., Päälystyksen kemiaa – virtuaalikirssimateriaali, LTY, Lappeenranta, 2009.
58. Hiltunen, E., Päälystetyn hyllyn vaikutus paperikoneen märkäosan kemiin, Teknillinen korkeakoulu, Puunjalostustekniikan laitos, 1994, 65 s.
59. Stenius, P., *Macromolecular, surface, and colloid chemistry*, Papermaking Science and Technology (CD-ROM), Book 3, Stenius, P., Pakarinen, H.(Ed.), Fapet Oy. Jyväskylä, Finland, 1999

60. Tripathy, T., De, B., Flocculation: A New Way To Treat Waste Water, *Journal of physical sciences* **10**(2006), s. 93-127
61. Hubbe, M. Sensing the electrokinetic potential of cellulosic fiber surfaces, *BioResources* 1 (2006) s. 116-121
62. Weiner, B., Fairhurst, D., Tscharnuter, W., Zeta potential: A New Approach, Canadian Mineral Analysts Meeting, Winnipeg, Canada, 8-12, september, 1994. s. 1-12.
63. The Zeta Potential, Colloidal Dynamics, www.colloidal-dynamics.com/docs/CDEITut1.pdf, 27.2.2012
64. Sillanpää, M., Sainio, P., Haapala, H., Teollisesti valmistettujen nanohiukkasten määrittäminen ympäristönäytteistä, Suomen ympäristökeskuksen raportti 13 (2010), saatavana vain Internetistä.
www.ymparisto.fi/download.asp?contentid=122316&lan=fi
65. Zeta Potential: A Complete Course in 5 Minutes, Zeta-meter Inc., www.zeta-meter.com/5min.pdf, 27.2.2012.
66. Derjaguin, Landau, Verwey and Overbeek theory, Malvern solutions for Colloids,
http://www.malvern.com/labeng/industry/colloids/colloids_home.htm
67. Daignault, L., Jones, D., Importance of cleaning and deposit control in improving paper machine efficiency. PAPTAC 87th annual meeting – Book C 1.2.2001. s. 145-148.
68. Lai, R., Nilsoon, J., Choosing the right fixing chemical – the key to improving runnability. PIRA conference - 5th international scientific and technical advances in wet end chemistry, Lisbon, 31th of may 2005. 5 s.
69. Leduc, M., McAllister, M., Sawicki, J., New polymers for the coated broke in the manufacture of coated fine papers. PAPTAC 91st annual meeting preprints – Book A. February 8, 2005 s. 87-90.
70. Kanto Öqvist, C., Microbial life and deposits in paper machine circuits, Helsingin yliopisto, Sovelletun kemian ja mikrobiologian laitos, Helsinki, 2008, 58 s.
71. Hinger, S., Paperikoneen kemiaa – Paperikoneen märän pään toiminnot AEL-METSKO koulutusmateriaali. 29-31.2002 Tampere.

72. Hubbe, M., http://www4.ncsu.edu/~hubbe/TShoot/G_Depos.htm, 19.3.2012.
73. Kekkonen, J., Saostumat paperikoneella, kemikaalien ja vaahdon merkitys.. 29-31.2002 Tampere AEL-METSKO koulutusmateriaali., Julkaisu P904301/02, Paperikoneen märän pään toiminnot, s. 1-12.
74. Vähäsalo L., White pitch deposition – Mechanism and measuring techniques, *Tappi journal* 4(2005), 5 s. 27-31.
75. Vähäsalo, L., Holmbom, B., Factors Affecting white pitch deposition, *Nordic Pulp and Paper Research Journal* **20**(2005), 2 s. 164-168.
76. Niilola, O., Paperinvalmistuksen lisäaineet, Paperikoneen kemia. Rauma 2.4.1997. AEL-METSKO.
77. Anon., Closed loop fixative control in coated broke – Fine Paper, BTG-site. 2 s.
78. Lempinen, A., Paperikoneen märän pään kemiallisen tilan seuranta, AEL-METSKO, Paperikoneen kemia, Rauma, 2-3.4.1997.
79. Örså, F., Holmbom, B., Thorton, J., Dissolution and dispersion of spruce wood components into hot water. *Wood Science and Technology* (1997) N.31 s. 287-290.
80. Laufmann, M., Neutral, Wood-containing papermaking, PTS Symposium, Munich 1986 10 s.
81. Hoekstra, P.M., Slimeces, Preservaties, and Other Microorganism Control Agents, *Chemical Processing Aids In Papermaking*. TAPPI Press, USA 1992 s 1 – 26.
82. Aloï, F., Trsksak, R., Retention In neutral and alkaline papermaking, Retention of fines and fillers during papermaking, TAPPI Press, USA Atlanta 1998 s. 61 – 108.
83. Korpi, T., Kemiallisen häiriön tutkiminen – onko kyse kemiasta? 29-31.2002 Tampere AEL-METSKO koulutusmateriaali., Julkaisu P904301/02, Paperikoneen märän pään toiminnot, s. 1-7.
84. Korpi, T., Kemian hallinta paperinvalmistuksessa – tavoitteet hallinnan parantamiseksi. 13-14.1998 Vantaa AEL-METSKO koulutusmateriaali., Julkaisu P906204/98, Märkäosan kemian hallinta paperinvalmistuksessa, s. 1-17.

85. Ojala, T., Märkäosan on-line mittaukset. 13-14.1998 Vantaa AEL-METSKO koulutusmateriaali., Julkaisu P906204/98, Märkäosan kemian hallinta paperinvalmistuksessa, s. 1-17.
86. Pruszyński P., Achieving process control and stability, Wet end and water systems management for papermakers, Charleston, SC, USA, 14-15 Dec. 2006, 22 s.
87. Homburg, K., Charge balance in a wood free fine paper mill to optimize wet end chemistry - Pira international conference proceedings, Madrid, Spain, Sept. 25-27 2006, s.1-12.
88. KnowJoki, UPM Kymmene Jokilaakson paperitekniiikan ja automaation oppimisympäristö. Saatavissa: UPM:n sisäisessä käytössä, vaatii salasanan. [viitattu 28.11.2011] .