



CACTUS

MASTER

Vähävetinen paperinvalmistus
Water Management in Papermaking

RECEIVED

NOV 22 1999

OSTI

CACTUS

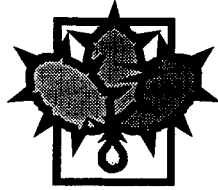
Teknologiaohjelman Vuosikirja 1998

DISTRIBUTION OF THIS DOCUMENT IS UNLIMITED
FOREIGN SALES PROHIBITED

VTT Energia
Jyväskylä 1998

DISCLAIMER

Portions of this document may be illegible in electronic image products. Images are produced from the best available original document.



CACTUS

Vähävetinen paperinvalmistus
Water Management in Papermaking

CACTUS

Teknologiaohjelman Vuosikirja 1998

Eija Alakangas (toim.)

VTT Energia
PL 1603, 40101 JYVÄSKYLÄ
Puh. 014-672611
Faksi 014-672569

Teknologian kehittämiskeskus

Vähävetinen paperinvalmistus Water Management in Papermaking

Koordinointi:

Kari Edelmann, VTT Energia
PL 1603, 40101 JYVÄSKYLÄ
puh. (041) 672 611, faksi (041) 672 596
e-mail: kari.edelmann@vtt.fi

Tekesin yhdyshenkilö

Mikko Ylhäisi, Teknologian kehittämiskeskus
PL 69, 00101 HELSINKI
puh. 010 521 5877, faksi 010 521 5905
e-mail: mikko.ylhaisi@tekes.fi

Päivi Minkkinen (taitto)

Vähävetinen paperinvalmistus [www-sivut:](http://www.tekes.fi/ohjelmat/keb/vahaveti)
<http://www.tekes.fi/ohjelmat/keb/vahaveti>

Julkaisija VTT Energia	Projektin tunnus/projektinumero N7SU00145 - Koordinointi	Paikka ja päiväys Jyväskylä 4.5.1998
PL 1603, 40101 Jyväskylä Puh. 014- 672 611, faksi 014- 672 596	Toimeksiantaja(t) Teknologian kehittämiskeskus - Tekes	
Tekijä(t) Alakangas, E. (toim.)	Hankkeen nimi CACTUS-teknologiaohjelma	
Raportin nimi CACTUS - teknologiaohjelman vuosikirja 1998		
Tiivistelmä Tulevaisuuden paperinvalmistuksessa on varauduttava entistä ympäristöystävällisempiin ratkaisuihin. Paperinvalmistuksen ympäristönsuojelun keskeiset tulevaisuuden haasteet liittyvät teknologioihin, joilla voidaan vähentää päästöjä vesistöön ja ilmaan sekä jätteiden muodostumista. Paperinvalmistuksen vedenkäytön merkittävä pienentäminen edellyttää uusien valmistusmenetelmien ja tuotteiden kehittämistä ja käyttöönottoa. Reunaehtoina ovat tällöin parempi paperin laatu ja ajettavuus sekä prosessin hallinta.		
OHJELMAN RAKENNE 1. Haitta-aineiden erotus- ja käsittelytekniikat 2. Mittaustekniikka ja prosessikemia 3. Prosessin mallinnus ja simulointi 4. Konsentraattien loppukäsittely Ohjelman tavoitteena on osaaminen, jonka avulla paperitehtaassa päästään: • Raakaveden käytön oleelliseen pienentämiseen • Vähintään nykyisen paperin laatuun ja ajettavuuteen • Kemikaalien käytön tarkempaan kohdistamiseen • Energian taloudelliseen käyttöön • Nykyistä puhtaampaan prosessiin ja parempaan prosessin hallintaan • Ympäristövaikutusten pienentämiseen vedessä, ilmassa ja maassa.		
Vuonna 1997 käynnissä olleet tutkimukset keskittyivät erilaisten prosessivesien karakterointiin, vedenkäsittelymenetelmiin ja rejektivirtojen käsittelyyn sekä tehdasintegraatin kokonaistarkasteluihin mekaanisia massoja raaka-aineena käytettäessä. Ohjelman kestoajaksi on suunniteltu vuodet 1996-1999. Ohjelma koostuu julkisista tutkimushankkeista (26) ja Tekesin avustamista yrityshankkeista (15). Ohjelman kokonaiskustannuksiksi on arvioitu 140-160 Mmk, josta Tekesin osuus on 70-80 Mmk. Vuonna 1998 toteutettavien tutkimushankkeiden kokonaiskustannukset ja rahoitus on yhteensä 14,2 miljoonaa markkaa. Tässä vuosikirjassa esitellään CACTUS-teknologiaohjelman projektien vuoden 1997 keskeiset tulokset ja projektien jatkosuunnitelmat vuodelle 1998.		
Avainsanat Paperiteollisuus, paperi, tuotanto, päästöt, ympäristönsuojelu, jätteet, vesiensuojelu, energiankulutus, kemikaalit, CACTUS-teknologiaohjelma		Luokitus ja/tai indeksointi 676.08:628.52/58:676.04: 676.012.3
Kokonaissivumäärä 302 s.	Kieli Suomi, ruotsi englanninkieliset tiivistelmät	Hinta 200 mk + alv Luottamuksellisuus Julkinen
Julkaisun jakaja VTT Energia, Kirjasto Puh. (014) 672 566, e-mail: hannu.luoma@vtt.fi		Lisätietoja Kari Edelmann, VTT Energia, e-mail:kari.edelmann@vtt.fi Mikko Ylhäisi, Tekes, e-mail: mikko.ylhaisi@tekes.fi



CACTUS

Publisher VTT Energy		Project code/project number N7SU00145 - Coordination	Place and date Jyväskylä 4.5.1998
P.O. Box 1603, FIN-40101 Jyväskylä tel. +358-14-672 611, fax +358-14- 672 596		Commissioned by Technology Development Centre, Tekes	
Author(s) Eija Alakangas (ed.)		Name of project CACTUS Technology programme	
Title CACTUS Technology Programme - Yearbook 1998			
Abstract In the future, the paper industry must be prepared to make itself more environmentally friendly. The main challenge is to come up with technologies capable of lowering emissions to air and water and at the same time reducing the formation of waste. To achieve a significant reduction in water consumption at paper mills it will be necessary to develop and to introduce new processes and products. The requirements are better paper quality and runnability and better process management. To assess the process alternatives a technology programme was established in 1996. The goal of this four year programme is to create knowledge that can be used at paper mills to achieve substantial reductions in raw water consumption without jeopardizing paper quality and runnability, increasing the consumption chemicals and impairing the energy efficiency. The costs of the programme are evaluated to be FIM 140-160 million, of which Tekes will supply FIM 70-80 million. The rest of funding is covered by participating companies from paper and chemical industry and from equipment producers. At present, CACTUS programme is focused on four research areas, 1) separation techniques and treatment methods, 2) measurements and process chemistry, 3) process modelling and simulation and 4) final placement of concentrates. The total cost of research projects within these areas in 1998 is about FIM 14 million. This yearbook summarises the main research results and future plans of the CACTUS projects. There are 26 research projects and 15 industrial joint projects going on in 1997 -1998.			
Keywords paper industry, paper production, emissions, environmental protection, wastes, water protection, energy consumption, chemicals, CACTUS Technology programme		Classification 676.08:628.52/.58:676.04: 676.012.3	
Pages 302 p.	Language Finnish, English abstracts	Price 200 FIM + VAT	Confidentiality Public
Distributed VTT Energy, Library Tel. +358-14-672 566, e-mail: hannu.luoma@vtt.fi		Further information Kari Edelmann, VTT Energy, e-mail: kari.edelmann@vtt.fi Mikko Ylhäisi, Tekes, e-mail: mikko.ylhaisi@tekes.fi	

SISÄLTÖ

CACTUS-ohjelman siemen on itänyt	11
Mikko Ylhäisi, Teknologian kehittämiskeskus	
Vähävetinen paperinvalmistus -teknologiaohjelman toteutus	13
Kari Edelmann, VTT Energia	

EROTUS- JA KÄSITTELYTEKNIIKAT

Rasvaliukoiset uuteaineet ja kiintoainetappiot mekaanisen massan23	
katkaisupesussa - EKT 02	
Hannu Manner, Jari Käyhkö & Kirsi Keskinen, Lappeenrannan teknillinen korkeakoulu, Kemiantekniikan osasto	
Nanosuodatusprosessin kehittäminen flotaatiokäsittelylle paperitehtaan35	
jätevedelle - EKT 08	
Mika Mänttari, Jutta Nuortila-Jokinen & Marianne Nyström, Lappeenrannan teknillinen korkeakoulu, Kemiantekniikan osasto	
Esikäsittelyvaiheiden vaikutus ultra- ja nanosuodatustekniikoilla tapahtuva47	
kiertovesien puhdistukseen - EKT 09	
Jutta Nuortila-Jokinen & Marianne Nyström, Lappeenrannan teknillinen korkeakoulu, Kemiantekniikan osasto	
Esikäsittelyiden vaikutus kalvoerotusprosessien tehostamiseen57	
paperinvalmistuksen vesikiertoissa - EKT 01	
Jutta Nuortila-Jokinen & Marianne Nyström, Lappeenrannan teknillinen korkeakoulu	
Keraamikalvo uusioveden valmistuksessa - EKT 0563	
Niina Laitinen, Antero Luonsi, Erkki Levänen, Tapio Mäntylä & Jari Vilen, Hämeen Ympäristökeskus	
Hapetustekniikoiden käyttö metsäteollisuuden vesikiertojen73	
sulkemisessa. - EKT 04	
Arto Laari Lappeenrannan teknillinen korkeakoulu, Susanna Korhonen, Kuopion yliopisto, Juha Kallas, Lappeenrannan teknillinen korkeakoulu, Tuula Tuhkanen, Mikkelin ammattikorkeakoulu	
Entsyymit paperitehtaan kiertovesien käsittelyssä - EKT 06.....77	
Antti Mustaranta, VTT Bio- ja elintarviketekniikka, Rainer Ekman & Peter Spetz, Åbo Akademi, Johanna Buchert, VTT Bio- ja elintarviketekniikka, Kari Luukko, Teknillinen korkeakoulu, paperitekniiikan osasto	

Mekaanisen massan uuteainepitoisuuden alentaminen - EKT 07	83
Kari Edelmann, VTT Energia	
Zedivap jatkokehitys - EKY 01.....	95
Heikki Jaakkola, Ahlstrom Machinery Oy, Heat Engineering	
Paperitehtaan vedenkäytön vähentäminen - EKY 02.....	99
Teuvo Pekuri & Aleksi Pekkanen, UPM-Kymmene Oyj	
Ultrasuodatuslaitteiston kehitys - EKY 03	107
Jaakko Paatero, Raisio Chemicals Oy	
COD:n vähentäminen AOP-menetelmällä metsäteollisuuden jätevesistä - EKY 04.....	109
Kaj Jansson & Håkan Wikberg, Kemira Chemicals Oy	
Taidepaperitehtaan sulkemisasteen nosto - EKY 05.....	111
Maija Pitkänen, Metsä-Serla Oyj	
Paperikoneen kompakti märkääpää - EKY 06.....	113
Paul Olof Meinander, POM Technology Oy Ab	
Mekaanista massaa käyttävän paperitehtaan jäteveden puhdistus ja uudelleenkäyttö - EKY 07	121
Raija Mattemäki, Enso Publication Papers Oy Ltd	

MITTAUSTEKNIikka JA PROSESSIKEMIA

Paperikoneen kiertoveden tilan seuranta laajakaistaisella impedanssimittauksella - MPKT 02	125
Timo Varpula, VTT Automaatio	
Flödescytometri för snabb karaktärisering av kolloidala partiklar av olika typ i bakvatten - MPKT 05	131
Ralf Degerth & Bjarne Holmbom, Åbo Akademi	
Paperiteollisuuden prosessivesianalytiikka MPKT 09.....	139
Juha Knuutinen, Raimo Alén, Pasi Harjula, Jukka Kilpinen, Raija Pallonen & Viivi Jurvela, Jyväskylän yliopisto	
Anionien on-line määrittäminen kapillaarielektroforeesilla - MPKT 10	151
Heli Sirén, Timo Särme, Tapio Kotiaho, Tarja Hiissa, Pekka Savolahti & Veikko Komppa, VTT Kemiantechniikka	
Näytteenoton ja käsittelyn kehittäminen prosessinesteiden analytiikan ja on-line mittaustekniikan tarpeisiin - MPKT 11	157
Kyösti Karttunen, Oulun yliopisto, Mittalaitelaboratorio	

TAKE, taitekerroinmittaustekniikan kehittäminen teollisuuden tarpeisiin - MPKT 12	159
Jukka Rätty, Oulun yliopisto, Mittalaitelaboratorio	
Monivaiheinen pH:n säätöstrategia painopaperin valmistuksessa - MPKT 08	161
Jean-Peter Ylén & Pentti Jutila, Teknillinen korkeakoulu, Säätötekniikanlaboratorio	
Kiertovesien käyttömahdollisuudet kemikaalien syöttövesinä - MPKT 07	171
Hannu Manner, Kati Ryösö, Erja Harju, Heli Viik & Mirka Töyry, Lappeenrannan teknillinen korkeakoulu, Kemiantekniikan osasto	
Tuoreveden käytön minimointi paperikemikaalien käytössä - MPKT 06	179
Kati Ryösö, Lappeenrannan teknillinen korkeakoulu, Kemiantekniikan osasto	
Dynaamisen kemiallisen tilan mallintaminen paperikoneen yksikköoperaatioissa - MPKT 04	183
Jean-Peter Ylén & Pentti Jutila, Teknillinen korkeakoulu, Säätötekniikan laboratorio	
Paperikoneen kiertovesien konsentroitumisen vaikutus mikrobien kasvuun - MPKT 03	191
Terhi Ylöstalo, Teknillinen korkeakoulu, Säätötekniikan laboratorio	
Paperitehtaan kiertovesiin rikastuvat aineet ja vesikiertojen sulkemisen vaikutukset paperinvalmistusprosessiin ja lopputuotteen ominaisuuksiin - MPKT 01	195
Jaakko E. Laine, Jouni Paltakari & Hannu Paulapuro, Teknillinen korkeakoulu, Paperitekniikan laboratorio	
Vähävetisen paperinvalmistuksen häiriötekijät - MPKY 01	201
Irma Nyblom, Jaakko Asikainen, Martti Salerma & Kaj Schlupp, Oy Keskuslaboratorio	
Tehdasoloissa tapahtuva anionien kapillaarielektroforeettinen on line määrittäminen ja sen hyödyntäminen prosessivalvonnassa - MPKY 02	205
Raimo Kokkonen, Martin Holmberg & Veikko Vainikka, Oy Keskuslaboratorio	
Effects of wood polymers and extractives on the adsorption of wet-end chemicals and the properties of the sheet - MPKY 03	211
Veronica Bobacka, Dan Eklund, Bjarne Holmbom, Jonas Konn, Johan Lindholm, Maristiina Nurmi, John Näsman, Anna Sundberg & Stefan Willför, Åbo Akademi	
Paperikoneen kiertoveden kolloidisen tilan mittaus - MPKY 04	227
Heikki Palonen & Håkan Wikberg, Kemira Chemicals Oy	
Biofilmin muodostus paperiteollisuudessa ja sen estäminen luonnonmukaisten menetelmien avulla - MPKY 05	229
Pentti Väättänen & Håkan Wikberg, Kemira Chemicals Oy	

PROSESSIN MALLINNUS JA SIMULOINTI

Haitta-ainevirrat ja -tasot paperikoneella - PMST 01.....	231
Pirjo Tervonen, Kari Edelmann & Sakari Kaijaluoto, VTT Energia	
Total site integration ja paperikoneteknologia - PMST 02	239
Timo Puumalainen, Sakari Kaijaluoto, Pirjo Tervonen & Kari Edelmann, VTT Energia	
Kansallinen paperitehtaan suunnittelu ympäristö PMST 03.....	251
Sakari Kaijaluoto VTT Energia	
Vähävetisen paperikoneen vesijärjestelmän dynamiikan tutkiminen - PMSY 01	261
Ismo Laukkanen, Finntech Finnish Technology Ltd Oy	
Paperikoneen lämmöntalteenottosysteemin optimointi - PMSY 02	267
Henrik Pettersson, Valmet Oyj	

KONSENTRAATTIEN LOPPUKÄSITTELY

Kiertovesien käsittelyn kokonaisratkaisu perustuen	271
haihdutustekniikkaan - KLT 01	
Leena Fagernäs & Paterson McKeough, VTT Energia, Johanna Buchert, VTT Bio- ja elintarviketekniikka	
Sisäisen puhdistuksen rejektikonsentraattien kelpoistaminen - KLT 02	277
Hannu Manner & Maria Nissen, Lappeenrannan teknillinen korkeakoulu, Kemiantekniikan osasto	
Metsäteollisuuden jätevesien haihduttamokonsentraattien jatkokäsittely - KLT 03	285
Leena Fagernäs, VTT Energia	
Jätelämpöjen käyttö metsäteollisuuden lietteiden kuivatuksessa -	295
lietteiden "hävittämisestä" nettoenergian hyödyntämiseen - KLY 01	
Pentti Pirkonen, VTT Energia / Finntech	

CACTUS-OHJELMAN SIEMEN ON ITÄNYT

Mikko Ylhäisi
Teknologian kehittämiskeskus, Tekes
PL 69, 00101 Helsinki
Puh.: 010-521 5877, Faksi: 010-521 5905
e-mail: mikko.ylhaisi@tekes.fi

Kädessäsi on toinen CACTUS-ohjelman vuosikirja. Ensimmäisen, tosin huomattavasti suppeamman version julkaisimme ohjelmaa käynnistettäessä elokuussa 1996. Tässä vuosikirjassa on raportit kaikista käynnissäolevista ohjelman projekteista. Pidemmälle ehtineistä on luonnollisesti jo tuloksia ja vasta käynnistyneistä on esitelty tutkimus-suunnitelmat. Ohjelman käyntiinlähtö on ollut hidasta. En tiedä johtuuko hidas alku veden vähyydestä - siemen on kuitenkin onnistuneesti idullaan.

Paperikoneen vesijärjestelmät, märkäosan hallinta, tavoitteet vedenkäytön vähentämiseksi, kiertojen sulkemiseksi ja sitä kautta päästöjen minimoimiseksi ovat osoittautuneet vaikeiksi asioiksi. Ei ehkä aina niinkään tekniseltä kannalta katsottuna, vaan tavoitteet ja päätökset mihin olemme itseasiassa pyrkimässä ovat antaneet hakea itseään. Huolena on kaiketi pystymmekö tuottamaan vähintään nykyisellä laatutasolla paperia yhä suljettuihin kiertojen olosuhteissa ja menetämmekö kustannuskilpailukymme uusien puhdistustekniikkainvestointien myötä.

CACTUS-ohjelmalla tavoitellaan selvää osaamisen ja ymmärryksen lisäämistä paperikoneen vesijärjestelmistä. Tärkeitä asioita ovat märkäosan kemiallisten ilmiöiden ja vuorovaikutuksien ymmärtäminen, prosessitekniikan perustiedon tuottaminen uusien laitetekniikoiden kehittämiseksi, kehittynyt mittaus- ja analyysitekniikka on keskeinen väline uuden tiedon tuottamisessa, mallinnuksen ja simuloinnin avulla pääsemme uusiin konsepteihin paremmin ja hyvin halvalla käsiksi. Vaihtoehtoehtoisten ratkaisumallien taloudellisuus ja arkielämän realismi usein unohtuu uppouduttaessa mielenkiintoisiin kemian tai prosessi- ja laitetekniikan yksityiskohtiin. Vaikka useiden tutkimushankkeiden kanssa olemmekin innovaatioketjun aivan perus- tai soveltavan tutkimuksen alueella, on tutkijalla velvollisuus jatkuvasti verifioida tulostensa taloudellisia vaikutuksia sekä kustannussäästöjen että tarvittavien investointikustannusten osalta. Toisaalta ei ole myöskään oikein, että tutkimustulosten tulevat hyödyntäjät teollisuus lyhytnäköisyydellään ja kustannusrealismillaan tyrmää uusien ideoiden ja näkökulmien liikkeellelähdon.

CACTUS-ohjelma on hyvä esimerkki ns. metsäklusterin yhteistyöstä. Ohjelmassa on mukana yhdeksän yritystä edustaen lähes 100% maamme paperin ja kartongin valmis-

tuksesta, keskeiset kone- ja laitevalmistajat ovat mukana ja myös tärkeä kemikaalipuoli. Yhteistyön laajentuminen teknologia- ja pk-yritystoiminnan suuntaan antaa vielä odottaa itseään. Potentiaalia ja mahdollisuuksia uuteen liiketoimintaan voisi löytyä mittaus- ja analyysitekniikoiden, uusien vesien puhdistusteknologioiden ja myös uusilla mallinnus/simulointityökaluilla voidaan palvella metsäklusterin yrityksiä.

Ohjelmassa mukana olevien yritysten keskinäisestä kilpailutilanteesta huolimatta ohjelman sisällön suunnittelu ja prioriteettien valinta on sujunut rakentavassa ilmapiirissä. Täysin julkisten korkeakoulujen, yliopistojen ja tutkimuslaitosten projektien lisäksi ohjelmaan ja sen raportointiin on liitetty toistakymmentä yritysten tuotekehitys- ja demonstraatiohanketta, joiden kokonaisvolyymi tällä hetkellä on yli 76 milj.mk. Kauppa- ja teollisuusministeriö on myös halunnut liittää ohjelman koordinaatioon eräitä tukemiaan aiheeseen liittyviä uuden teknologian käyttöönottoa edistäviä energiansäästöinvestointihankkeita.

CACTUS-Vähävetinen Paperinvalmistus-ohjelman tavoitteita tukevaa tutkimusta ja tuotekehitystä on tehty Suomessa jo vuosia. Eräillä alueilla on haluttu edetä nopeastikin jopa lähes täyden mittakaavan sovellutuksiin ilman, että ilmiöitä käytettävän teknologian takana ei ole täysin tunnettu. Tämä ei toki ole historiassa vierasta paperiteollisuudelle. Puuhun on kuitenkin viimekädessä noustava tyvestä. Ohjelman myötä halutaan Suomeen saada aikaan toimiva paperikoneen märkäosan ja vesikiertojen hallintaan kykynevä valtakunnallinen osaamisverkko, jonka puitteissa erilaisia tutkimusvalmiuksia rakennetaan järkevän työnjaon periaatteella. Samanlaisia niin henkisiä kuin laiteteknisiä valmiuksia ei kannata investoida jokaiselle kampukselle. Tutkimusryhmien on opittava enenevään tutkimuspalveluiden alihankintaan kolleegaryhmiltään ja näin saadaan aikaan muutakin vuorovaikutusta kuin mitä juuri kyseinen tehtävä tuo tullessaan. Tässä piilee suomalaisten usein niukkojenkin resurssien vahvuus.

Ohjelman tutkimus ja sen käytännön toteutus on jaettu neljään osa-alueeseen, joissa kussakin on useampia projekteja. Tällä tutkimuksen organisoinnilla on selvät toiminnan tehostumisen ja byrokratian vähentämisen tavoitteet. Projektikohtaisen seurannan ja ohjauksen tilalle on tutkimustuloksia hyödyntävälle teollisuudelle on haluttu tarjota mahdollisuus saada tuntuma ja tulokset useammasta projektista samalla kertaa. Myös tutkijat osallistumalla eri osa-alueiden kokouksiin saavat hyvän kokonaiskuvan koko aktiivisesta tutkimuskentästä ja mahdollisuus keskinäiseen vuorovaikutukseen lisääntyy ja kynnys uusien yhteistyökuvioiden synnyttämiseen madaltuu.

Valtioneuvoston tekemien päätösten pohjalta panostaa merkittävästi tutkimukseen ja tuotekehitykseen ja nostaa kansallinen T&K-satsaus 2,9% BKT:sta tuo Tekesille kautta aikojen parhaimmat mahdollisuudet tukea suomalaista tutkimusta ja tuotekehitystä. Tekesin käytettävissä olevat resurssit ovat tänä vuonna yli 2,1 Mrd mk ja taso oletettavasti vuonna 1999 on yli 2,3 Mrd mk. Lisääntyneet resurssit eivät merkitse löysää rahaa. Tutkimuksen tason ja haasteellisuuden on säilyttävä vähintään nykyisellä tasolla. Monilla tutkijaryhmillä on myös parantamisen varaa. Järkevän yhteistyön varmistamiseksi, josta jo aikaisemmin mainitsin, projektien yksikkökokoja tulisi kasvattaa. Yhden tutkijamodulin/vuosi projekteista tulisi päästä ainakin 3-6 tutkijan yhteisiin paketteihin.

VÄHÄVETINEN PAPERINVALMISTUS -TEKNOLOGIAOHJELMAN TOTEUTUS

Kari Edelmann
VTT Energia
PL 1603 40101 Jyväskylä
Puh.: 014-672 640, Faksi: 014-672 596
e-mail: kari.edelmann@vtt.fi

Abstract: Water Management in Papermaking (CACTUS) - Implementation of the Technology Programme

In the future, the paper industry must be prepared to make itself more environmentally friendly. The main challenge is to come up with technologies capable of lowering emissions to air and water and at the same time reducing the formation of waste. To achieve a significant reduction in water consumption at paper mills it will be necessary to develop and to introduce new processes and products. The requirements are better paper quality and runnability and better process management. To assess the process alternatives a technology programme was established in 1996. The goal of this four year programme is to create knowledge that can be used at paper mills to achieve substantial reductions in raw water consumption without jeopardizing paper quality and runnability, increasing the consumption chemicals and impairing the energy efficiency. The costs of the programme are evaluated to be FIM 140-160 million, of which Tekes will supply FIM 70-80 million. The rest of funding is covered by participating companies from paper and chemical industry and from equipment producers. At present, CACTUS programme is focused on four research areas, 1) separation techniques and treatment methods, 2) measurements and process chemistry, 3) process modelling and simulation and 4) final placement of concentrates. The total cost of research projects within these areas in 1998 is about FIM 14 million.

1. Tausta

Suuren yleisön ympäristötietoisuus on kasvamassa. Metsäteollisuus on menneinä vuosikymmeninä tehnyt mittavia ponnisteluja ympäristövaikutusten pienentämiseksi, ja hyviä tuloksia on saatu aikaan sekä vesistökuormituksen että energiantuotannon ja ilmapäästöjen osalta. Tästä huolimatta kohdistuu paperinvalmistukseen lisääntyviä ympäristöodotuksia. Tämä on näkynyt mm. metsäyhtiöiden eräiden asiakkaiden viimeaikaisessa käyttäytymisessä Saksassa ja viranomaisten suhtautumisessa energiantuotannon emissioihin Hollannissa. Keski-Euroopassa on raakavesi tänä päivänä jo merkittävä kustannus- ja eräissä tapauksissa niukkuustekijä. Paperitehtaan vedenkäytön pienentämistä tutkitaan intensiivisesti eri puolilla maailmaa.

Tulevaisuuden paperinvalmistuskonsepteissa on varauduttava entistä ympäristöystävällisimpiin ratkaisuihin. Tämän johdosta liittyvät paperinvalmistuksen ympäristönsuojelun keskeiset tulevaisuuden haasteet teknologioihin, joilla voidaan entisestään vähentää päästöjä vesistöön ja ilmaan sekä jätteiden muodostumista.

Vesistökuormituksen pienentämisessä käytetään tänä päivänä laajalti jäteveden biologista puhdistusta, joka poistaakin jätevedestä varsin tehokkaasti BOD-kuormaa. Useissa tehtaissa on jäteveden lämpötila niin korkea, että sitä joudutaan käytännössä jäähdyttämään biologisen eliöstön toiminnan turvaamiseksi. Lisäksi tuottaa puhdistamo matalan kuiva-ainepitoisuuden omaavaa biolietettä, jonka lämpöarvo on mekaanisen vedenerotuksenkin jälkeen alhainen. Noin puolet puhdistamoiden tuottamista lietteistä päättyy tänä päivänä kaatopaikoille.

Ilmastopäästöihin vaikuttavat lähinnä polttotekniikka ja poltto-olosuhteiden hallinta sekä paperinvalmistuksen energiankulutus. Jätteiden hävittäminen tulisi toteuttaa hallitusti energiantuotannon yhteydessä.

”Vesikierroiltaan suljetussa” paperitehtaassa se orgaanisen ja epäorgaanisen aineksen määrä, mikä nykyään johdetaan prosessista jäteveden käsittelyyn, on tavalla tai toisella erotettava prosessivedestä sisäisten puhdistusmenetelmien ns. ”munuaisten” avulla. Onko realistista puhua jätevedettömästä paperinvalmistuksesta vai ei, riippuu tarvittavien puhdistus- ja rejektienkäsittelymenetelmien investointi- ja käyttökustannuksista. Jätevedettömän kuorimon toteutusmahdollisuuksia voitaneen tarkastella paperinvalmistusprosessista erotettavana olevana kysymyksenä. Kuorimovesien orgaaninen aines on biologisesti vaikeimmin hajoitettavissa. Vedenkäyttöä vähennettäessä on olennaista, että uusille rejektivirroille on löydettävissä ympäristön kannalta kestävä ratkaisu.

Paperinvalmistuksessa käytetään raakavettä kuidun prosessoinnin ohella prosessilaitteiden voiteluun, tiivistykseen ja jäähdytykseen. Suurin osa prosessoinnin tarvitsemasta vedestä käytetään paperikoneen suihkuvesinä viira- ja puristinosilla kudosten kunnostukseen ja kitkavoimien alentamiseen. Suihkuvesinä käytetään kriittisimmissä kohteissa kemiallisesti puhdistettua vettä. Merkittäviä määriä puhdasta vettä käytetään myös kemikaalien annostelussa. Suihkuvesien määrä vaikuttaa paperikoneen lyhyessä kierrossa esiintyvien liuenneiden aineiden konsentraatioihin. Epäedullisissa olosuhteissa voivat nämä ns. haitta-aineet muodostaa paperikoneen ajettavuutta ja paperin laatua huonontavia saostumia. Lisäksi on huomattava, että suihkuvesissä käytettävän raakaveden määrä vaikuttaa paperikoneen lämmöntalteenoton tehokkuuteen.

Myös erilaisiin prosessilaitteiden jäähdytys- ja tiivistevesien kierrätykseen on kiinnitettävä huomiota, sillä eiväthän ne samalla tavalla likaannu kuin prosessivedet. Nykyisellään ne joissakin tehtaissa tarpeettomasti kuormittavat jäteveden puhdistamista. Asia voitaneen ratkaista jäähdyttämisen ja näiden vesien laadun monitoroinnin avulla.

Kemiallisen veden korvaaminen kiertovedellä paperikoneen suihkuissa ei ilman sen puhdistusta tule kysymykseen, sillä kiertovesi voi sisältää kuitujen ja täyteaineiden ohella mm. uuteaineita, ligniinejä ja lignaaneja, rasvahappoja, multivalenttisia metallioneja ja -suoloja, klorideja ja mikrobeja, sekä mikrobiologista toimintaa edistäviä aineita (mm. sokereita ja muita raaka-aineiden pilkkoutumistuotteita) sekä paperinvalmistuksen apuaineita. Liuenneiden orgaanisten aineiden kemiallinen hapenkulutus mekaanista massaa käytettäessä on paperikoneen lyhyessä kierrossa tänä päivänä noin 500-2000 mg/l tuotteesta ja tehtaasta riippuen. Mekaanisista massoista liukenee ns. haitta-aineita enemmän kuin kemiallisista massoista. Mikrobiologisen toiminnan kurissapitämiseksi annostellaan paperikoneen kiertoveteen ns. fungisideja.

Keskeinen kysymys kiertoveden käyttämiseksi paperikoneen suihkuissa on sen puhtausvaatimus. Likaantumisen ohella kiertoveden laatu voi vaikuttaa retentiojärjestelmän toimivuuteen. Kiertoveden puhdistamismenetelmien valinnassa on huomioitava myös investointi- ja käyttökustannukset. Siten on olennaista tuntea eri prosessivaiheissa syntyvien vesien laatu ja toisaalta miten vesiä olisi käsiteltävä niiden uudelleen käyttämisen mahdollistamiseksi. On myös huomattava, että jätepaperia raaka-aineena käytettäessä, paperinvalmistuksessa paperiin sitoutuneet kemikaalit päätyvät takaisin paperinvalmistusprosessiin. Siten saattavat paperinvalmistuksen ja -painatuksen kemikaalit lisätä prosessoinnissa tarvittavan veden määrää ja vaikeuttaa veden puhdistamista.

Paperinvalmistuksen vedenkäytön pienentämisen kannalta on tärkeää, ettei eri käyttökohteissa käytetä ”tarpeettoman puhdasta vettä”. Hyvä tavoite on, että puhdas vesi tuodaan ainostaan paperikoneelle ja että vedenkäytössä noudatetaan ns. vastavirtaperiaatetta niin pitkälle kuin mahdollista. Tällöin on huolehdittava siitä, etteivät paperikoneelta tulevat vedet ole liian ”likaisia” esim. massan valkaisun kannalta, mikä lisää valkaisu-kemikaalien tarvetta. Takaisinkytkennän takia on toisaalta tärkeää, ettei massan mukana siirry tarpeettomasti ns. haitta-aineita paperikoneelle. Tässä mielessä on massan- ja paperinvalmistuksen vedet pidettävä mahdollisimman tarkoin erossa toisistaan. Lisäksi on huomattava, etteivät edellä kuvatussa tapauksessa paperikoneelta tulevat vedet välttämättä riitä tyydyttämään massanvalmistuksen laimennusvesitarvetta ja että veden kierrätystä massaosastolla on lisättävä. Lisääntyvä kierrätys ja takaisinkytkennät tekevät vedenkäytön hallinnasta sangen monimutkaisen. Haitta-aineiden konsentroitumisen estäminen on tällöin hoidettava riittävällä vedenpuhdistuksella.

On myös huomattava, että paperinvalmistuksen raaka-aineiden prosessointisakeus on useimmiten varsin alhainen ja että massojen pitkät viiveet varastosäiliöissä aiheuttavat mikrobiologista toimintaa, jonka seurauksena voi syntyä paperin laatua ja paperikoneen ajettavuutta huonontavia saostumia. Siten on tutkittava myös mahdollisuuksia siirtosakeuksien nostoon, säiliötilavuuksien alentamiseen ja säiliöiden likaantumistaipumuksen vähentämiseen.

Ympäristövaikutusten pienentämisessä on tarkasteltavan tasealueen oltava riittävän laaja. Yhtenä lähtökohtana voisi olla esim. tehdaspaikalla käytettävissä olevat polttokelpoiset materiaalit kuten kuori, erilaiset lietteet ja vedenkäytön vähentämisestä aiheutuvat rejektit. Kun vedenkäytön vähentäminen johtaa sekundäärienergiatarpeen pienentymiseen, voisi toisena lähtökohtana olla vähän vettä käyttävän paperitehtaan erilaisten energioiden tarve. Tällöin olisi huomioitava myös paperinvalmistusteknologian tulevan kehityksen energiavaikutukset. Tavoitteena tulisi olla sähköomavaraisuuden nostaminen ja energiantuotannon ja -käytön tasapainottaminen.

Jotta osa nykyisestä vesistökuormituksesta voidaan siirtää polttoon, edellytetään ”munuaisilta” sitä, että niiden rejektit ovat mahdollisimman korkeassa kuiva-ainepitoisuudessa ja etteivät ne vaikuta polttoprosessiin haitallisesti. Siten esim. vaativat kalvoerotuksen rejektit lisäkäsittelyä. Erotusprosessien rinnalla on ehkä tutkittava myös jätteitä tuottamattomien kemiallisten ja biokemiallisten prosessien mahdollisuuksia.

2. Ohjelman tavoitteet

Ympäristövaikutusten merkittävä pienentäminen nykytasosta edellyttää uusien valmistusmenetelmien ja tuotteiden kehittämistä ja käyttöönottoa sekä valmistusprosessin nykyistä parempaa hallintaa. Ohjelman tavoitteena on osaaminen, jonka avulla paperitehtaassa päästään:

- Raakaveden käytön oleelliseen pienentämiseen
- Vähintään nykyisen paperin laatuun ja ajettavuuteen
- Kemikaalien käytön tarkempaan kohdistamiseen
- Energian taloudelliseen käyttöön
- Nykyistä puhtaampaan prosessiin ja parempaan prosessin hallintaan
- Ympäristövaikutusten pienentämiseen vedessä, ilmassa ja maassa

Siten on ohjelmassa tuotettava tietoa mm. seuraavista aiheista:

- Paperitehtaan erilaisten prosessivesien laadusta ja mittaamisesta
- Erilaisten saostumien syntyyn vaikuttavien tekijöiden hallinnasta
- Suihkuvesien määrä- ja laatuvaatimuksista
- Erilaisten vedenpuhdistuslaitteiden ja -menetelmien sekä -konseptien toiminnasta
- Puhdistusmenetelmien integroimisesta tehtaaseen
- Rejektien käsittelystä ja hyödyntämisestä
- Paperinvalmistuskemikaalien vaikutuksesta rejektien laatuun
- Vedenkäyttötapojen ja kierrätyksen sekä valmistusprosessin hallinnasta
- Vesikierroiltaan suljetun paperitehtaan energiatalouden parantamisesta
- Vaihtoehtoisista ympäristövaikutusten pienentämiskeinoista ja kustannuksista

Tavoitteiden saavuttaminen on riippuvainen laitevalmistajien, paperinvalmistajien ja tutkimusorganisaatioiden välisestä yhteistyöstä.

3. Ohjelman rakenne

Vuonna 1997 käynnissä olleet tutkimukset keskittyivät erilaisten prosessivesien karakterointiin, vedenkäsittelymenetelmiin ja rejektivirtojen käsittelyyn sekä tehdasintegraatin kokonaistarkasteluihin mekaanisia massoja raaka-aineena käytettäessä.

Vähemmälle huomiolle olivat jääneet vesikierroiltaan suljetumman paperinvalmistuksen vaikutukset prosessin likaantumiseen, paperin laatuun ja itse prosessin koon kasvu ja monimutkaistumien. Ongelmana on myöskin muutostilanteista johtuva prosessin dynamiikan hallinta ja toiminnan ymmärtäminen kokonaisuutena.

Ohjelman fokusoimiseksi järjestettiin elokuussa teollisuuden ja tutkimustahojen kanssa tuplatiimitalkoot, jonka tulosten pohjalta avattiin suunnattu haku. Painopisteinä olivat:

- Prosessikemia ja -kinetiikka

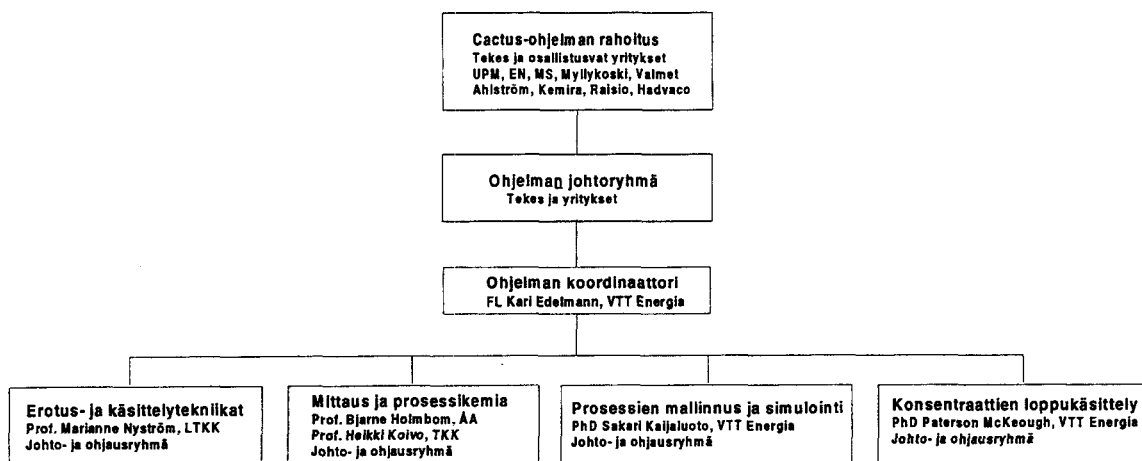
- Prosessin dynamiikan hallinta, mittaus, säätö ja ohjaus
- Prosessien mallinnus ja simulointi
- Edistykselliset vedenkäsittelykonseptit

Suunnatun haun tulosten perusteella ja tutkimusryhmien, teollisuuden sekä Tekesin edustajien kanssa käytyjen keskusteluiden pohjalta on päädytty CACTUS-ohjelman tutkimusten kokoamista seuraavien tutkimusalueiden alle:

1. Haitta-aineiden erotus- ja käsittelytekniikat
2. Mittaustekniikka ja prosessikemia
3. Prosessin mallinnus ja simulointi
4. Konsentraattien loppukäsittely

4. Ohjelman organisaatio

Ohjelmaan osallistuvat seuraavat yritykset: UPM-Kymmene Oyj, Enso Oyj, Metsä-Serla Oyj, Myllykoski Paper Oyj, Valmet Oyj, Ahlström Machinery Oyj, Hadwaco Oy, Kemi-ra Chemicals Oyj ja Raisio Chemicals Oyj. Ohjelman johtoryhmä muodostuu osallistuvien yritysten ja Tekesin edustajista. Kullekin tutkimusalueelle on valittu ns. johtava tutkija, joiden roolina on yhdessä ohjelman koordinaattorin kanssa edistää tutkijoiden välistä yhteistyötä, järjestää tutkijatapaamisia ja kehittää alueiden tutkimusta. Ohjelman organisaatio on esitetty kuvassa 1.



Kuva 1. CACTUS-ohjelman organisaatio

5. Tutkimusalueiden tavoitteet ja projektit

5.1 Erotus- ja käsittelytekniikka (CACTUS 1)

Erotus- ja käsittelytekniikan alueella keskitytään mekaanisen massan valmistusprosessia koskeviin tutkimuksiin, joiden tavoitteena on vähentää puusta sen prosessoinnin aikana veteen siirtyvien haitallisten aineiden siirtymistä paperikoneelle. Täten on tutkimusten tavoitteena selvittää mm., miten voidaan

- mekaanisen massan pesua tehostaa
- erotustekniikoiden toimivuutta parantaa esim. kemiallisin ja biokemiallisin keinoin
- kuitutappioita vähentää esim. entsyymikäsittelyin
- paperikoneen vesikiertojen haitta-ainepitoisuuksia alentaa
- mikrobiologian hallintaa parantaa uusien menetelmin

Toisaalta on myös selvitettävä, mitä muutoksia kiertovesien puhdistusmenetelmät aiheuttavat massan valkaisuun, paperin laatuun ja ajettavuuteen

Tavoitteiden saavuttamiseksi on käynnistetty seuraavat tutkimushankkeet:

1. Rasvaliukoiset uuteaineet ja kiintoainetappiot mekaanisen massan katkaisupesussa, LTKK, Prof. Hannu Manner
2. Esikäsittelyiden vaikutus kalvoerotusprosessien tehostamiseen paperinvalmistuksen vesikiirroissa, LTKK, Prof. Marianne Nyström
3. Hapetustekniikoiden käyttö metsäteollisuuden vesikiertojen sulkemisessa, LTKK, Prof. Juha Kallas
4. Entsyymit paperitehtaan kiertovesien käsittelyssä, VTT BEL, erikoistutkija Johanna Buchert

5.2 Mittaus ja prosessikemia (CACTUS 2)

Mittaus ja prosessikemian tutkimusalueen tavoitteena on kehittää kiertovesien kemiallisen tilan kuvaamisessa tarvittavia mittaus- ja analysointimenetelmiä, mallintaa kiertovesien kemiallista ja biokemiallista käyttäytymistä ja edistää prosessikemian tuntemusta.

Tavoitteiden saavuttamiseksi on käynnistetty seuraavat mittaustekniikkaa ja prosessikemiaa koskevat hankkeet:

Mittaustekniikka

1. Paperikoneen kiertoveden tilan seuranta laajakaistaisella impedanssimittauksella, VTT AUT, tutkimusjohtaja Heikki Seppä
2. Paperitehtaan prosessivesianalytiikka, Jyväskylän Yliopisto, Prof. Juha Knuutinen
3. Tehdaoloissa tapahtuva anionien kapillaarielektroforeettinen on-line määrittäminen ja sen hyödyntäminen prosessivalvonnassa, KCL, DI Martin Holmberg
4. Anionien on-line määrittäminen kapillaarielektroforeesilla, VTT KEM, tutkimusprofessori Veikko Komppa

5. Näytteenoton ja käsittelyn kehittäminen prosessinesteiden analytiikan ja on-line mittaustekniikan tarpeisiin, Oulun Yliopisto, Kajaanin Kehittämiskeskus, Mittalaitelaboratorio,
6. TAKE, taitekerroinmittaustekniikan kehittäminen teollisuuden tarpeisiin, Oulun Yliopisto, Kajaanin Kehittämiskeskus, Mittalaitelaboratorio,

Prosessikemia

1. Dynaamisen kemiallisen tilan mallintaminen paperikoneen yksikköoperaatioissa, TKK, Prof. Heikki Koivo
2. Paperikoneen kiertovesien konsentroitumisen vaikutus mikrobien kasvuun, TKK, Prof. Heikki Koivo
3. Paperikoneen kiertovesiin rikastuvat jakeet ja vesikiertojen sulkemisen vaikutukset paperinvalmistusprosessiin ja lopputuotteen ominaisuuksiin, TKK, Prof. Hannu Paulapuro
4. Vähävetisen paperinvalmistuksen häiriötekijät, KCL, DI Irma Nyblom
5. Tuoreveden käytön minimointi paperikemikaalien käytössä, LTKK, Prof. Hannu Manner

5.3 Prosessien mallinnus ja simulointi (CACTUS 3)

CACTUS-ohjelmassa tuotetaan uusia prosessimalleja ja uutta tietoa prosessin häiriöai-
nekäyttäytymisestä. Näille tiedoille tarvitaan niiden tehokkaan hyödyntämisen kannalta
ympäristö, mihin ne voidaan liittää ja minkä avulla niitä voidaan hyödyntää. Prosessin
mallinnus ja simulointi tutkimusalueen tavoitteena on rakentaa simulointiympäristö, jota
tydyttää myös CACTUS-tutkimusohjelmaan liittyvien erilaisten tutkimushankkeiden
simulointi- ja mallinnustarpeet.

Tavoitteen saavuttaminen edellyttää mm. paperinvalmistuksen kehitystyössä tarvittavien
veden ja energian käytön optimointi- ja simulointityökalujen, paperinvalmistuksen eri
osa-alueet kattavan prosessimallikirjaston luomista ja uusien prosessikonseptien ympä-
ristövaikutuksien ja käytännön toteutettavuuden selvittämistä. Tällöin tarvitaan sekä jat-
kuvuustila- että dynaamisiin tarkasteluihin soveltuvia simulointityökaluja.

Tutkimusalueella on käynnistetty seuraavat hankkeet:

1. Haitta-ainevirrat ja -tasot paperikoneella, VTT Energia, johtava tutkija Kari Edel-
mann
2. Total Site Integration ja paperikoneteknologia, VTT Energia, johtava tutkija Kari
Edelmann
3. Kansallinen paperitehtaan simulointiympäristö, VTT Energia, erikoistutkija Sakari
Kajaluoto

5.4 Konsentraattien loppukäsittely (CACTUS 4)

Paperinvalmistuksen vedenkäytön merkittävä vähentäminen edellyttää prosessiveden
uudelleenkäytön lisäämistä. Orgaanisten ja epäorgaanisten aineiden pitoisuuksien pitä-
minen paperinvalmistusta häiritsemättömällä tasolla edellyttää ns. prosessin sisäisiä

munuaisia. Konsentraattien loppukäsittelyn tutkimusalueen tavoitteena on kehittää loppukäsittelyprosessi paperitehtaan runsaasti alkaleja sisältäville konsentraateille.

Konsentraatin johtaminen nykyiseen jätevedenkäsittelyyn on perusteltua vain tapauksessa, jossa se on biologisesti täysin hajoavaa ja jossa raakavesi ei ole niukkustekijä. Jäteveden biologisen hajoavuuden parantamista kemiallisin keinoin tutkitaan erotus- ja käsittelytekniikan tutkimusalueella.

Potentiaalisina konsentraatin loppukäsittelymenetelminä tutkitaan haihdutusprosessin tehostamisen ohella erilaisia konsentraatin kuivatus- ja polttotekniikoita sekä prosessi-integraatioetuja ja arvioidaan konsentraatin käyttöä asfaltin teossa.

Tutkimus toteutetaan hankkeessa:

1. Kiertovesien käsittelyn kokonaisratkaisu perustuen haihdutustekniikkaan, VTT Energia, johtava tutkija Paterson McKeough

6. Ohjelman kustannukset ja rahoitus

Ohjelman kestoajaksi on suunniteltu vuodet 1996-1999. Ohjelma koostuu julkisista tutkimushankkeista ja Tekesin avustamista yrityshankkeista. Ohjelman kokonaiskustannuksiksi on arvioitu 140-160 Mmk, josta Tekesin osuus on 70-80 Mmk. Vuonna 1998 toteutettavien tutkimushankkeiden kokonaiskustannukset ja rahoitus (kmk) on esitetty taulukossa 1.

Johtoryhmän rahoitus toteutetaan vuonna 1998 jäsenmaksuperiaatteella. Oma rahoitus koskee VTT:n omarahoitusosuutta. Muu rahoitus liittyy vuonna 1997 käynnistettyjen hankkeiden jatkorahoitukseen.

Taulukko 1. Yhteenveto ohjelman kustannuksista ja rahoituksesta vuonna 1998

Tutkimusalue	Kokonaiskustannukset	Tekes	Johtoryhmän rahoitus	Tutkimuslaitokset	Muu rahoitus
CACTUS 1	2997	2390	607	0	0
CACTUS 2	6504	4924	585	403	592
CACTUS 3	3350	2010	400	440	500
CACTUS 4	1000	600	200	200	0
Muut	360	180	180	0	0
Yhteensä	14211	10104	1972	1043	1092
%	100	71,10	13,88	7,34	7,68

7. Ohjelman toteutus

Projektien ryhmittely on pyritty suorittamaan siten, että kustakin tutkimusalueesta tulee mahdollisimman ehyt ja tutkimusryhmien välistä yhteistyötä korostava kokonaisuus. Alueen ohjaus- ja johtoryhmä koostuu ohjelman johtoryhmätyöskentelyyn osallistuvien yhtiöiden nimeämistä henkilöistä. Yksittäisen projektin seurantaan voi osallistua myös johtoryhmän ulkopuolisia yrityksiä. Johtoryhmien tehtävät ovat:

- täsmentää alueelle asetetut tavoitteet ja hyväksyä projekteja koskevat suunnitelmat
- käsittelee projektisuunnitelmien tarkistukset ja muutokset
- valvoo ja tukee projektipäälliköiden toimintaa
- hyväksyy projektien tulokset ja toteaa projektin loppuunsaamisen
- käsittelee muut projekteja koskevat tärkeät asiat mm. julkaisuluvat

Ohjelmakoordinaattorin ja johtavien tutkijoiden roolina on tutkimustarpeiden jatkuva kartoitus, uusien tutkimushankkeiden valmistelu, ohjelman piirissä olevan tutkijaverkoston tehokkaan käytön edistäminen, yhteistyön kehittäminen eri tutkimuslaitosten välillä. Tutkimusalueiden projektien tulosten esittely suoritetaan 2-3 kertaa vuodessa järjestettävissä seminaareissa, mikä parantaa yhteistyötä ja helpottaa tiedonsiirtoa, tutkimusten ohjausta ja seurantaa.

8. Julkaisut

CACTUS - Vähävetinen paperinvalmistus 1996 -1999, ohjelman esite, Tekes 1997

RASVALIUKOISET UUTEAINEET JA KIINTOAINE- TAPPIOT MEKAANISEN MASSAN KATKAISUPESUSSA - EKT 02

Hannu Manner, Jari Käyhkö, Kirsi Keskinen
Lappeenrannan teknillinen korkeakoulu/Kemiantekniikan osasto
Paperitekniikan laboratorio
PL 20, 53851 Lappeenranta
Puh.: 05-621111, Faksi: 05-6212199
e-mail: jari.kayhko@lut.fi

Abstract: Lipophilic extractives and the loss of solid material in mechanical pulp washing

In this project the aim is to produce basic information for the optimization of mechanical pulp washing. In the first stage, the main emphasis is put on the behavior of lipophilic extractives and on the solid material which is lost during washing.

First task was make the simulation of mill scale washing processes on a laboratory scale possible. This has been achieved by building two laboratory scale presses and comparing them to mill scale presses. The experimental information obtained there from verified that similar conditions could be obtained on a laboratory scale as from mill scale presses.

The main research areas and results obtained in this project are:

- **Washing studies:** A considerable deresination efficiency can be obtained in a single washing stage with reasonable water usage.
- **Dissolution and dispersion of wood components in the mixing:** Temperature, time and power in the mixing of mechanical pulp has a significant effect on the dispersion of the lipophilic extractives. Also, the dissolution and dispersion of wood components in the mixing may form quite a complex issue to study.
- **Form of the lipophilic extractives in the filtrates:** The amount of lipophilic extractives in the solid phase of the filtrates obtained from the presses was so low that it had no effect on the deresination efficiency.
- **The effect of the dispersing agents on the deresination efficiency:** The deresination efficiency can be significantly improved by the optimum usage of dispersing agents.

Research work in these areas will be continued.

1. Tausta

Mekaanista massaa raaka-aineena käytävissä paperitehtaissa suurin osa paperin valmistusta häiritsevistä aineista tulee mekaanisen massan valmistuksesta. Tarve näiden aineiden haittavaikutusten minimoimiseksi on kasvanut mm. vesikiertojen sulkemisen, neutraaliin paperin valmistukseen siirtymisen, ajettavuuskehityksen ja kohonneiden laatuvaatimusten takia. Useassa tehtaassa on jo otettu käyttöön erillinen mekaanisen massan pesuvaihe, jolla häiriöaineiden määrää paperikoneen kierto-vesissä on saatu vähennettyä.

Mekaanisen massan pesun optimointi muodostaa monitahaisen kokonaisuuden. Samanaikaisesti optimoitavia kohteita on useita kuten paperikoneelle menevän massan puhtaus, valkaisun teho/kustannus, kiintoainetappiot, vedenkäyttö ja lämpövirrat. Näihin voidaan vaikuttaa monella eri tavalla, mutta eri toimenpiteiden vaikutusten arviointia vaikeuttaa se, että alueelta löytyy liian vähän optimointia tukevaa perustietoa.

2. Tutkimuksen tavoitteet

Tutkimuksen tavoitteena on tuottaa perustietoa, jota voidaan hyödyntää mekaanisen massan pesun optimoinnissa. Pääasiallisena tutkimuskohteena on rasvaliukoisten uuteaineiden erotustehokkuus ja siihen vaikuttavat tekijät. Merkittävin rasvaliukoisten uuteaineiden erotustehokkuuden maksimointia rajoittava tekijä on kiintoainetappioiden kasvu. Olennaisena osana tutkimuksia on siten myös näiden kiintoainetappioiden kvantitatiivinen ja kvalitatiivinen määrittäminen, mikä luo pohjaa kiintoainetappioiden merkityksen arvioinnille prosessin kokonaistalouden kannalta. Tavoitteena on selvittää myös muiden ns. häiriöaineiden käyttäytymistä mekaanisen massan pesussa.

3. Toteutus

Ensimmäisessä vaiheessa projektissa luotiin pohja mekaanisen massan pesun tutkimiselle sekä koelaitteiden että analytiikan osalta. Projektissa rakennettiin kaksi sakeutuslaitetta, mäntäpuristin ja ruuvipuristin. Laboratoriokokeilla kerättiin tietoa näiden laitteiden hallintasuureiden vaikutuksesta suodoksen ominaisuuksiin sekä tehdaskokeissa laitteita verrattiin tehdasmittakaavaisiin puristimiin. Tämä kokeellinen aineisto mahdollistaa ja varmentaa sen, että näillä laitteilla voidaan tehdä pesukokeita todellisia pesuvaiheita vastaavissa olosuhteissa.

Projektissa on kehitetty täryseulontaan perustuva mekaanisen massan fraktiointimenetelmä jolla voidaan fraktioida korkean kiintoainepitoisuuden omaavia suodospölyjä ilman tuorevesilisäystä. Tällöin kiintoaineen kemiallisessa koostumuksessa ei tapahdu fraktiointin aikana muutoksia. Fraktiointimenetelmää käytetään pääasiassa suodoksen kiintoaineen kemiallisten ja paperiteknisten ominaisuuksien tutkimiseen.

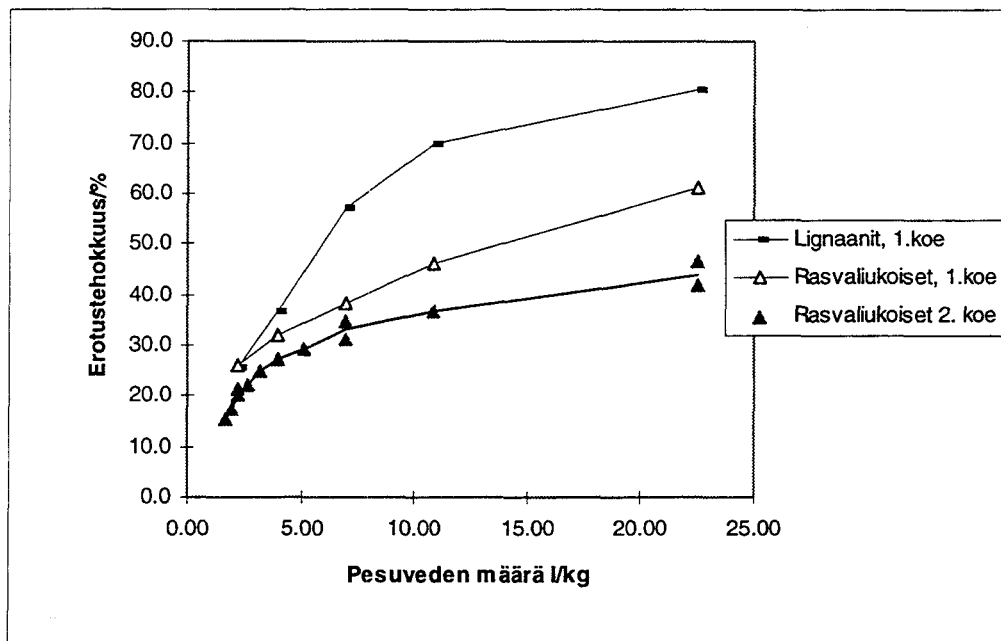
Lisäksi projektissa on tehty laboratorio- ja tehdastutkimuksia, joissa on selvitetty mm. seuraavia kokonaisuuksia:

- Suodoksen ominaisuudet ja rasvaliukoisten uuteaineiden erotustehokkuus pesuveden määrän funktiona
- Sekoitustuotosten vaikutus eri aineiden liukenemiseen ja dispergoitumiseen mekaanisesta massasta
- Rasvaliukoisten uuteaineiden pitoisuus suodoksen kiintoaineessa
- Dispergoitumisen vaikutus rasvaliukoisten uuteaineiden erottumiseen sakeutuksessa

4. Tulokset

4.1 Suodoksen ominaisuudet ja rasvaliukoisten uuteaineiden erotustehokkuus pesuveden määrän funktiona yksittäisessä pesuvaiheessa.

Suodosta kierrättämällä selvitettiin suodoksen ominaisuuksien muuttumista sakeutuksessa. Koejärjestely voidaan rinnastaa yksittäiseen pesuvaiheeseen, jossa osa suodoksesta käytetään syötömassan laimennukseen, loput poistetaan prosessista ja pesuveden määrä on sama kuin poistettavan suodoksen määrä. Laboratoriokokeen kierrätyskerrat voidaan tällöin laskennallisesti muuttaa kuvaamaan pesuveden määrää kyseisessä pesuvaiheessa. Koeolosuhteet olivat seuraavanlaiset: Massana II-vaiheen hiertimeltä otettu TMP, CSF 140 ml, pesun syöttösakeus 4 %, sekoituslämpötila 60 °C, puristimena ruuvipuristin, sekoitusaika 1. kokeessa 1.5 h ja 2. kokeessa 1 h. Kuvassa 1 on esitetty rasvaliukoisten uuteaineiden ja lignaanien erotustehokkuus pesuveden määrän funktiona.

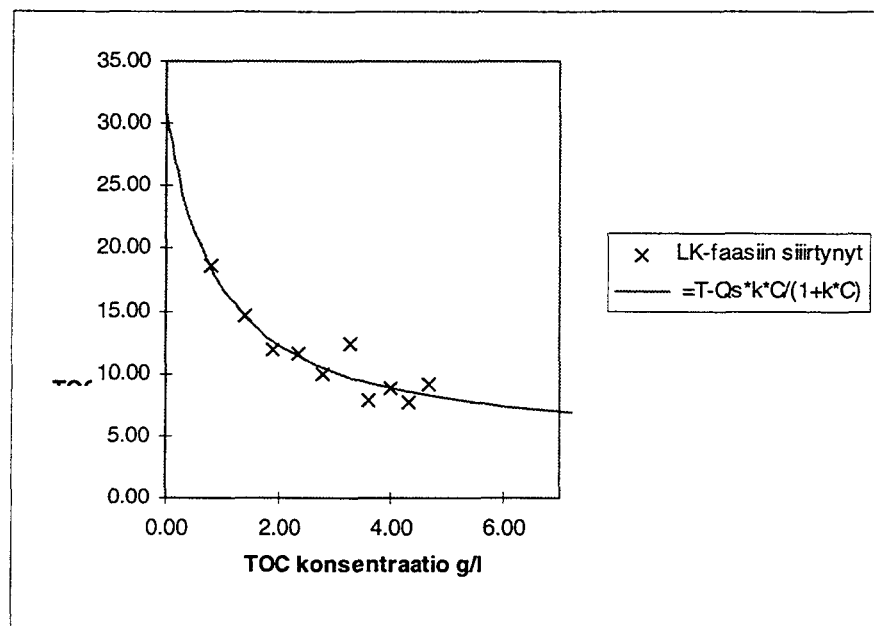


Kuva 1. Rasvaliukoisten uuteaineiden ja lignaanien erotustehokkuus mekaanisen massan pesukokeessa.

Tuloksista voidaan vetää seuraavat johtopäätökset:

- Yksittäisessä pesuvaiheessa on mahdollista saavuttaa merkittävä uuteaineiden erotustehokkuus kohtuullisella pesuveden määrällä.
- Sekoitusaajalla on merkittävä vaikutus rasvaliukoisten uuteaineiden erotustehokkuuteen
- Lignaanit ovat suhteellisen vesiliukoisia uuteaineita, jolloin oletettavasti niiden erotustehokkuus tulisi olla huomattavasti suurempi kuin rasvaliukoisilla uuteaineilla. Lignaanien erotustehokkuus laskee kuitenkin jyrkästi veden käytön pienentyessä, jolloin alhaisilla pesuveden määrillä erotustehokkuus on samaa luokkaa kuin rasvaliukoisilla uuteaineilla.

Kuvassa 2 on esitetty jokaisen kierrätyskerran jälkeen massasta LK-faasiin siirtyneen orgaanisen hiilen määrä konsentraation funktiona. Kuvasta havaitaan, että Langmuirin adsorptioisotermi sopii hyvin kuvaamaan massasta liuenneen aineen määrää eri konsentraatioissa. Vastaavista tuloksista ovat raportoineet aikaisemmin Wearing et al.¹⁾. Vastaavuus pätee myös erikseen liuenneelle ja kolloidaaliselle aineelle koska näiden suhde oli eri koepisteissä vakio. Kolloidaalisen aines erotettiin sentrifugoidusta suodoksesta 0.1 µm huokoskoon omaavalla suodattimella.

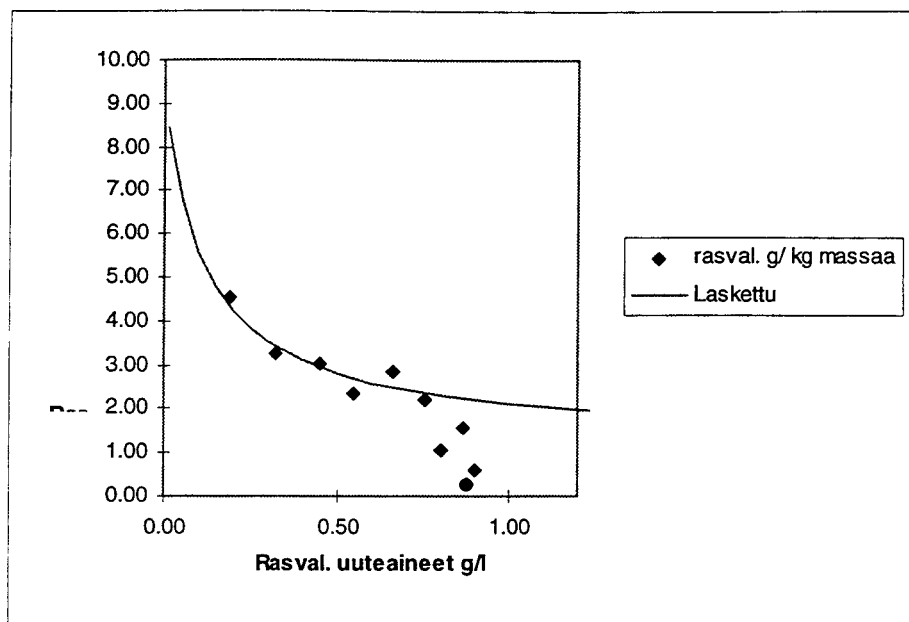


Kuva 2. Massasta liuenneen ja dispergoituneen aineen määrä konsentraation funktiona (2. koesarja) sekä tulosten perusteella laskettu Langmuirin adsorptioisotermi.

Havaittua vastaavuutta voidaan hyödyntää simuloinnissa. Määrittämällä massan adsorptioisotermien vakiot (T = LK-aineiden määrä g/kg kun konsentraatio lähestyy nollaa, Q_s = Adsorboituneen aineen määrä g/kg suurimmillaan, k = kuinka adsorboitunut määrä riippuu konsentraatiosta) voidaan periaatteessa (muutamin reunaehdoin) ennustaa prosessin LK-ainekonsentraatiot kun virtaukset ja sakeudet tunnetaan. Jatkossa tullaan selvittämään saadaanko tietylle massalle samat parametrit riippumatta siitä tehdäänkö kokeet laimentamalla massa eri sakeuksiin, kierrättämällä suodosta vai pesemällä massa toistuvasti puhtaalla vedellä.

Kuvassa 3 on esitetty vastaavat tulokset rasvaliukoisille uuteaineille. Rasvaliukoisille uuteaineille kyseinen mallintaminen ei sovellu. Liukoisuus-konsentraatio kuvaaja antaa sen sijaan hyvän kuvan uuteaineiden käyttäytymisestä eri pitoisuuksissa. Alhaisemmissa pitoisuuksissa käyttäytyminen näyttäisi olevan adsorptiotyypistä kun taas korkeammilla pitoisuuksilla saavutetaan rajakonsentraatio, jonka yli pitoisuus ei nouse.

¹⁾ Wearing, J.T., Huang, S., Piggot, A., Ouchi, M.D., Wong, A., New whitewater management strategies for integrated newsprint mills. Pulp & Paper Canada 86(1985):5, p. 62-68.

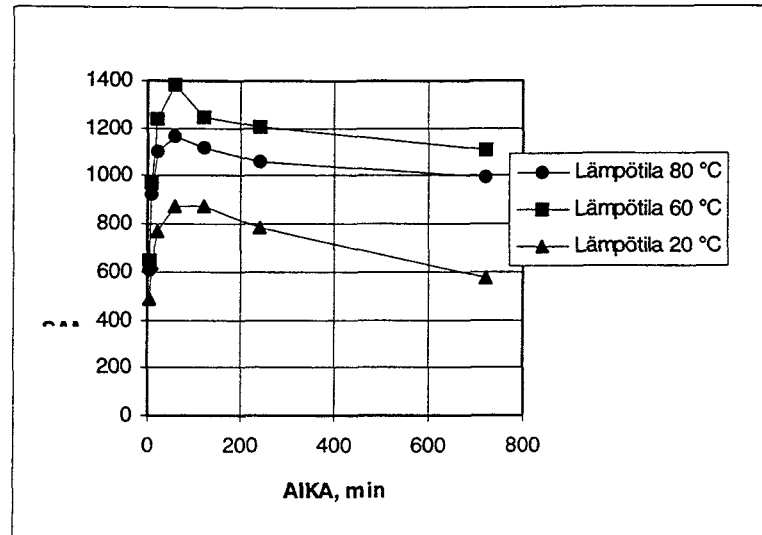


Kuva 3. Massasta LK-faasiin siirtyneet rasvaliukoiset uuteaineet konsentraation funktiona (2. koesarja) sekä tulosten perusteella laskettu Langmuirin adsorptioisotermi.

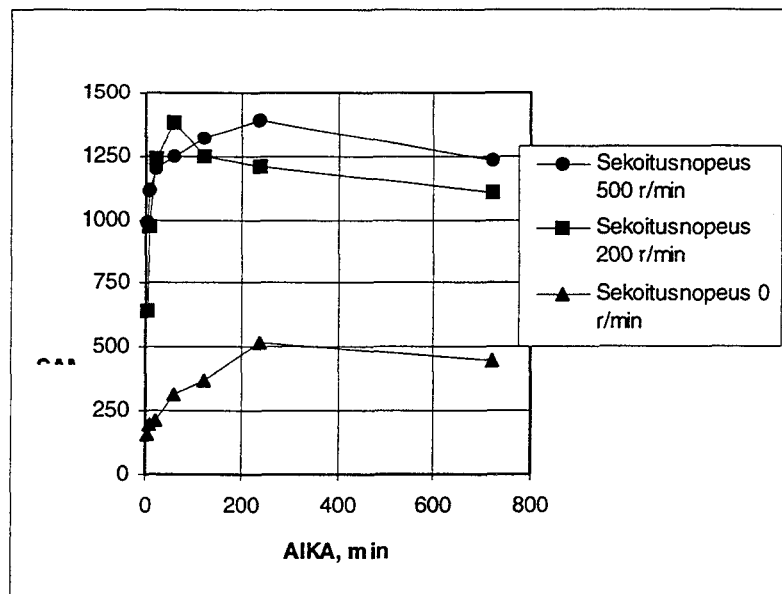
4.2 Sekoitusmuuttujien vaikutus eri aineiden liukenemiseen ja dispergoitumiseen mekaanisesta massasta

Projektissa on tällä hetkellä meneillään koesarja jossa tavoitteena on selvittää massakomponenttien liukenemista ja dispergoitumista mekaanisen massan sekoituksessa. Alkuoletuksena oli, että eri komponenteille voitaisiin määrittää selkeästi aineensiirtonopeus ja tasapainokonsentraatio. Alustavien tulosten perusteella aihealue näyttäisi muodostavan tutkimuksellisesti oletettua monimutkaisemman kokonaisuuden. Esimerkiksi sentrifugoidun suodoksen sameus kasvaa aluksi sekoitusajan funktiona, mutta kääntyykin sen jälkeen laskuun (kuva 4), samoin käy myös rasvaliukoisille uuteaineille. Lisäksi mm. lignaanien ja ligniinin kohdalla on saatu hieman odottamattomia tuloksia.

Kuvista 4 ja 5 havaitaan että sekoitusnopeudella, sekoitusajalla ja lämpötilalla on merkittävä vaikutus sentrifugoidun suodoksen sameuteen ja siten todennäköisesti myös rasvaliukoisten uuteaineiden dispergoitumiseen mekaanisesta massasta.



Kuva 4. Sentrifugoidun suodoksen sameus sekoitusajan funktiona eri lämpötiloissa. Koemassana valkaisuamaton TMP CSF 140 ml, sakeus 4 %, sekoitusnopeus 200 r/min, sekoituksen jälkeen suodos erotettu sulpusta ruuvipuristimella.



Kuva 5. Sentrifugoidun suodoksen sameus sekoitusajan funktiona eri sekoitusnopeuksilla, koemassana valkaisuamaton TMP CSF 140 ml, sakeus 4 %, sekoitusnopeus 200 r/min, sekoituksen jälkeen suodos erotettu sulpusta ruuvipuristimella.

4.3 Rasvaliukoisten uuteaineiden pitoisuus suodoksen kiintoaineessa

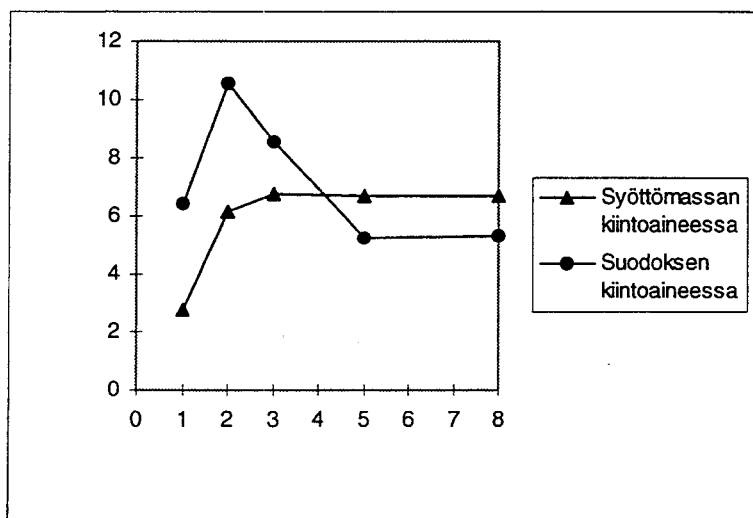
Taulukosta 1 nähdään, että merkittävä osa suodoksen rasvaliukoisista uuteaineista seuraa kiintoainetta. Tulosten perusteella oletettiin, että korkean uuteainepitoisuuden

omaavan hienoaineen erottumisella sakeutuksessa voi olla merkittävä vaikutus rasvaliukoisten uuteaineiden erotustehokkuuden muodostumisessa.

Taulukko 1. Suodoksista mitattuja uuteaine- ja kiintoainepitoisuuksia.

	Rasval. kiintoaineessamg/ g	Kiintoaine pitoisuus mg/l	Rasval. LK- faasissa mg/l	kiintoaineen rasval. / kokonaismäärä %
Ruuvipuristin, valkaisu hioke, CSF 300 ml	56	1900	120	47
Ruuvipuristin, valkaistu hioke, CSF 300 ml	39	2800	165	40
Koeruuvipuristin, valkaisu hioke, CSF 300 ml	44	1400	156	28
Telapuristin, valkaisu hioke, PGW CSF 140 ml	25	990	64	28

Taulukon 1 analyyseissä kiintoainetta ei kuitenkaan erotettu välittömästi suodoksesta, joten rasvaliukoisten uuteaineiden adsorboituminen kiintoaineeseen on voinut tapahtua myös näytteen oton jälkeen. Tätä mahdollisuutta tukevat kuvassa 6 ja taulukossa 2 esitetyt tulokset.



Kuva 6. Kierrätyskokeen suodoksen ja syöttömassan kiintoaineen uuteainepitoisuudet, suodokset sentrifugoitu välittömästi näytteenoton jälkeen.

Taulukko 2. Kierrätyskokeen (1. koe), ensimmäisen ja viimeisen suodosnäytteen kiintoaineen uuteainepitoisuus, suodokset sentrifugoitu n. 3 h näytteenoton jälkeen.

	Suodoksen kiintoaineen rasvaliukoiset uuteaineet, mg/g
1. kierros	6
8. kierros	26

Kuvasta 6 havaitaan suodoksen kiintoaininen uuteainepitoisuuden olevan samaa tasoa kuin syöttömassassa. 8. kierrätyskerran kohdalla havaitaan kiintoaineen uuteainepitoisuuden olevan myöhemmin sentrifugoidussa näytteessä moninkertainen verrattuna heti sentrifugoituun näytteeseen. Todennäköisimmäksi syyksi tähän eroon oletettiin näytteen lämpötilassa tapahtuva lasku.

Talukko 3. Tehdas- ja koeruuvipuristimien suodosten kiintoaineen uuteainepitoisuudet, sentrifugointi tehty välittömästi näytteenoton jälkeen.

	Suodoksen kiintoaineen rasvaliukoiset uuteaineet, mg/g
Ruuvipuristin, valkaisuhioke, CSF 300 ml	6
Koeruuvipuristin, valkaisuhioke, CSF 300 ml	5
Ruuvipuristin, valkaistu hioke, CSF 300 ml	8
Koeruuvipuristin, valkaistu hioke, CSF 300 ml	9

Taulukosta 3 havaitaan, että kun kiintoaine erotetaan välittömästi näytteenoton jälkeen, tehdas- ja koepuristimen suodosten kiintoaineen uuteainepitoisuudet ovat hyvin alhaiset.

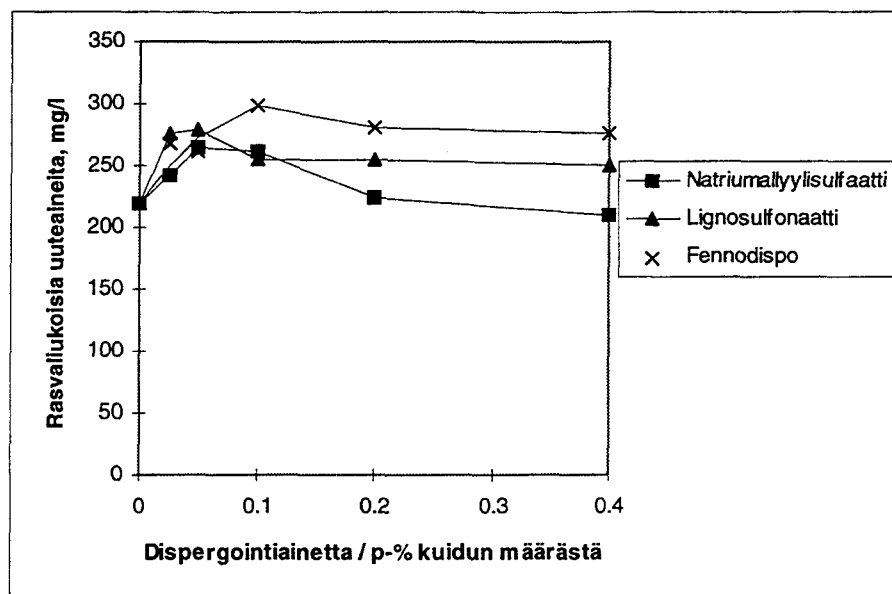
Näistä tuloksista voidaan vetää mm. seuraavat johtopäätökset:

- Jos suodosnäyte sentrifugoidaan välittömästi näytteenoton jälkeen, rasvaliukoiset uuteaineet eivät adsorboitu merkittävässä määrin suodoksen kiintoaineeseen
- Mekaanisen massan sakeutuksessa suodoksen kiintoaineen uuteainepitoisuus on niin alhainen, että tällä ei ole merkittävää vaikutusta rasvaliukoisten uuteaineiden erotustehokkuuden kannalta.
- Jos massanvalmistuksen kiertovesien kiintoaineesta mitataan suuria rasvaliukoisten uuteaineiden pitoisuuksia, syynä on uuteaineiden adsorboituminen kiintoaineeseen sakeutusvaiheen tai näytteenoton jälkeen, syynä tuskin voi olla suuren uuteainepitoisuuden omaavien parenkyymisolujen rikastuminen kiertovesiin.

4.4 Dispergointiaineiden vaikutus rasvaliukoisten uuteaineiden erottumiseen sakeutuksessa

Dispergointiaineita on käytetty perinteisesti mekaanisen massan valmistuksessa estämään rasvaliukoisten uuteaineiden aiheuttamien saostumien syntyminen. Projektissa on selvitetty esikokeiden muodossa dispergointiaineiden vaikutusta rasvaliukoisten

uuteaineiden erottumiseen mekaanisen massan sakeutuksessa. Kuvassa 7 on esitetty eri dispergointiaineiden sekä näiden annostelumäärän vaikutus rasvaliukoisten uuteaineiden määrään massasulpun LK-faasissa



Kuva 7. eri dispergointiaineiden sekä näiden annostelumäärän vaikutus rasvaliukoisten uuteaineiden määrään massasulpun LK-faasissa, koemassana valkaisuhioke, CSF 300 ml, sakeus 4 %.

Alustavien tulosten perusteella dispergointiaineilla voisi olla merkittävä rasvaliukoisten uuteaineiden erotustehokkuutta parantava vaikutus, joten näitä tutkimuksia tullaan jatkamaan.

5. Jatkosuunnitelmat

Tutkimus jatkuu projekti nimikkeellä "Rasvaliukoiset uuteaineet ja kiintoainetapiot mekaanisen massan katkaisu pesussa - EKT 02" Pääasiallisena tavoitteena on mahdollisimman kattavasti selvittää eri tekijöiden vaikutukset rasvaliukoisten uuteaineiden erottumiseen tehdasympäristössä vastaavissa olosuhteissa.

Jatko sisältää mm. seuraavanlaisia tutkimuksellisia kokonaisuuksia:

1. **Massalaadun (freeness, TMP/PGW, valkaistu/valkaisuhioke) ja sakeutustekniikan (ruuvi/telapuristin) vaikutus rasvaliukoisten uuteaineiden erottumiseen mekaanisen massan pesussa pesuvien määrän funktiona.** Tämän laboratorioeräajan tavoitteena on saada perustietoa uuteaineiden käyttäytymisestä pesussa sekä suuntaa antavaa tietoa mikä on uuteaineiden erotustehokkuus eri tilanteissa.
2. **Sekoitusmuuttujien vaikutus sulpun LK-aineisiin.** Pääasialliset muuttujat tutkimuksessa ovat lämpötila, sekoitusteho, sekoitusaika, sulpun sakeus sekä laimennusveden konsentraatio. Pääasiassa kokeissa keskitytään rasvaliukoisiin uuteaineisiin.

siin, mutta tutkimuksessa kartoitetaan myös muiden aineryhmien käyttäytymistä, kuten liuenneen ja kolloidaalisen aineen kokonaismäärä, ligniini, lignaanit ja hiilihydraatit. Tavoitteena on saada perustietoa LK-aineiden käyttäytymisestä sekoituksessa sekä toisaalta määrittää sekoitusolosuhteiden vaikutus rasvaliukoisten uuteaineiden erotustehokkuuteen pesussa sekä mahdollisesti optimi sekoitusolosuhteet erotustehokkuden kannalta.

3. **LK-aineiden liukoisuus/konsentraatio riippuvuuden määrittäminen.** Tavoitteena on selvittää saadaanko liuenneelle, kolloidaaliselle ja rasvaliukoisille uuteaineille sama liukoisuus/konsentraatio riippuvuus (vrt. kuvat 2 ja 3) riippumatta siitä onko määrittäminen tehty pesemällä massa toistuvasti puhtaalla vedellä, suodosta kierrättämällä vai laimentamalla massa eri sakeuksiin. Tällaisen yksiselitteisen riippuvuuden olemassaolo antaisi hyvän pohjan näiden aineiden parametroiden simuloinnissa.

4. **Yksittäisten tekijöiden vaikutus rasvaliukoisten uuteaineiden erotustehokkuuteen.** Tämä osa-alue koostuu erillisistä kokeista joissa selvitetään mm. seuraavien tekijöiden vaikutus rasvaliukoisten uuteaineiden erottumiseen pesussa:

- **Liuenneiden aineiden vaikutus:** Liuenneilla puupolymeereillä tiedetään olevan kolloidista pihkaa stabiloiva vaikutus. Tutkimuksessa selvitetään huonontaako liuenneiden aineiden poistaminen massasta ennen pesua rasvaliukoisten uuteaineiden erotustehokkuutta (tai parantaako niiden lisääminen erotustehokkuutta). Käytännössä tällainen ilmiö voi tapahtua esimerkiksi kiekkosuotimella poistettaessa osa suodoksesta prosessista. Tällöin massasta poistuu käytännöllisesti katsoen ainoastaan liuenneita aineita, mikä saattaa vaikeuttaa rasvaliukoisten uuteaineiden erottamista seuraavissa vaiheissa.
- **Dispergointiaineiden käyttö:** Tavoitteena on selvittää dispergointiaineiden optimaalinen käyttö rasvaliukoisten uuteaineiden erotustehokkuden kannalta.
- **Kalsium-ioni konsentraatio:** Paperikoneen kiertoveden käyttö voi nostaa merkittävästi kalsiumin konsentraatiota massanvalmistuksessa. Täten kalsium-ioni konsentraatio voi olla merkittävä rasvaliukoisten uuteaineiden erottumiseen vaikuttava muuttuja.
- **pH:** Tärkeä rasvaliukoisten uuteaineiden käyttäytymiseen vaikuttava parametri, kannattaa tutkia sekä perustietämyksen että käytännön kannalta.

5. **Pesussa menetettävän kiintoaineen paperiteknisen potentiaalinen karakterointi.** Pesussa menetettävä kiintoaine poikkeaa ominaisuuksiltaan sikeutettavasta massasta mm. omaamalla huomattavasti suuremman hienoainepitoisuuden. Tällöin pelkkä kiintoainetappion määrä ei anna lopullista kuvaa menetyksen merkityksestä prosessin kokonaistaloudelle vaan tarvitaan myös tietoa menetetyn kiintoaineen paperiteknisistä ominaisuuksista. Suodoksen kiintoaineen ominaisuuksia selvitetään tekemällä laboratorioarkkeja pesukokeiden yhteydessä ja tehdaspuristimilta otettujen suodosten kiintoaineesta ja näiden fraktioista.

Simulointi tutkimukset. Massanvalmistus ja paperikone vesikiertoineen muodostavat monimutkaisen kokonaisuuden, jossa yksittäisessä prosessi/pesuvaiheessa tapahtuvien muutosten lopullinen merkityksen arviointi saattaa olla mahdollista vain huomioimalla koko prosessi. Tämä on mahdollista ainoastaan simuloinnin eli taselaskennan avulla.

Yhtenä projektin lopullisena tavoitteena tuottaa kokeellista tietoa LK-aineiden käyttäytymisen mallintamiseksi simuloinnissa sekä simuloimalla arvioida yksittäisten tekijöiden vaikutuksia prosessissa.

6. Julkaisut ja raportit

Käyhkö, J., Keskinen, K., Manner, H., Mekaanisen massan pesu-/vedenvaihtojärjestelmien toimintakarakteristikat, Tutkimusraportti, Lappeenrannan teknillinen korkeakoulu, Kemiantekniikan osasto, 1997, 34 s.

Käyhkö, J., Studies related to washing stage in mechanical pulp washing. A paper presented in Closed Water Cycle Workshop; Challenges and Approaches to Closed Water Cycles - Recent Developments and Applications in the Process Industry, Helsinki, 26-28 May, 1997.

Käyhkö, J., Manner, H., Keskinen, K., Kuitutappiot mekaanisen massan katkaisupesussa, Tutkimusraportti, (Julkaistaan LTKK:n Kemiantekniikan julkaisusarjassa 5/98).

NANOSUODATUSPROSESSIN KEHITTÄMINEN FLOTAATIOKÄSITELLYLLE PAPERITEHTAAN JÄTEVEDELLE - EKT 08

Mika Mänttari, Jutta Nuortila-Jokinen, Marianne Nyström
Lappeenrannan teknillinen korkeakoulu
Kemiantekniikan osasto
PL 20, 53851 Lappeenranta,
Puh.: 05-621 2192, Faksi: 05-621 2199
e-mail: mika.manttari@lut.fi

Abstract: Development of a nanofiltration process for flotation treated paper mill waste water

Nanofiltration was studied as a purification method of paper mill effluents so that the permeates could be used as press section shower water. The quality of ultrafiltered water was not evaluated to be sufficiently high for that purpose. The low flux of nanofiltration membranes has restricted their use in the pulp and paper industry. This study showed that the performance of nanofiltration membranes can be improved by controlling the filtration conditions, like pH, flow velocity and pressure. It was also demonstrated that a critical flux exists also for nanofiltration membranes. By adjusting the permeate flux below this critical value fouling should be low. The experiments with a spiral wound element showed its sensitivity to plugging by fibers and also the unsuitability of cartridge filters as safety filters for it. Better pretreatment methods are needed. A multilayer filter seemed to decrease the fouling of the nanofiltration element somewhat. However, a simple and cleanable pretreatment method still needs to be developed. Fouling experiments with model components pointed out the importance of pH and cross-flow velocity in minimizing fouling.

1. Background

The pulp and paper industry is forced to reduce its fresh water consumption due to stricter environmental legislation, customer demands and economical reasons too. Membrane technology offers an alternative to increase the water reuse and to reduce the fresh water use. Particularly ultrafiltration (UF) has been studied and utilized for that purpose rather successfully. Nanofiltration (NF) has been studied mainly after the UF stage. However, it is pointed out that a one stage NF process could be more economical than a process where UF is utilized as a pretreatment stage for NF /1/.

Retentions of NF membranes are superior compared to the retentions of UF membranes and fluxes are higher than achieved with reverse osmosis (RO) membranes. Retention of NF membranes can be described with a solution-diffusion model, size exclusion, and electrostatic forces. NF membranes retain multivalent ions nearly completely due to charge and size, instead monovalent ion retentions vary significantly. Because of the low retentions of monovalent ions the osmotic pressure remains lower than with RO membranes. This means that pressures lower than 10 bars are typically applied in NF processes. The low flux is usually the main reason why NF membranes are not yet widely used in the pulp and paper industry. By controlling the filtration conditions and

by choosing the appropriate membrane the flux can be improved. Typical NF modules (spiral wound modules) also need more pretreatment than UF modules (Cross Rotational filter, tubular modules). This means that the process will be more complicated. For instance in the USA two paper mills have tried out spiral wound NF systems with many pretreatment stages like chemically enhanced clarification and sand filtration [2]. Anyway, the quality of nanofiltered water corresponds often to the quality of chemically treated raw water. If an NF process could be used without a heavy pretreatment the process economy would be improved remarkably.

2. Objectives

Paper mill effluents were nanofiltered in this project. The study was made on the laboratory scale using a flat sheet module and on the pilot-scale using a spiral wound element. The goal was to evaluate the suitability of various membranes for the filtration of paper mill effluent, and study how filtration conditions and pretreatment influence the nanofiltration performance and the functionality of a spiral wound module. In addition, the objective was to study membrane fouling with model components.

3. Results

The project can be divided into three parts: laboratory scale experiments to find out the best membranes and filtration conditions, pilot-scale experiments with a spiral wound element to evaluate the need of pretreatment, and fouling experiments with model components.

3.1 Evaluation of membranes

The filtrations in the laboratory were carried out in order to evaluate which membranes were the most interesting for the treatment of paper mill effluent. The results pointed out the benefits of NF membranes. These membranes had rather low fouling tendency and their retentions were good. It was clearly proved (fig. 1) that the retentions increased remarkably with a decrease in the membrane pore size. The total COD retention for the MF membrane (Desal JX) was about 30%, which is a rather high value for an MF membrane and is even somewhat higher than the retention for the C30G membrane. This UF membrane is widely used in the pulp and paper industry because its flux is high. At Metsä-Serla Kirkniemi paper mill they utilize C30G membrane for treatment of white water in both the fine paper mill and the newspaper mill. In the fine paper mill the measured fluxes with the C30G membrane have been excellent, even over 300 l/m²h. In this study the flux of the C30G membranes decreased more (1 bar, 3.5 m/s) than with other membranes and it was after 3 hours of filtration only about 120 l/(m²h). This is not more than 1.5 fold the measured flux for the NF membranes and only twice as high as the flux for the TFC ULP membrane, which can be said to be an RO membrane. The reason for the low fluxes in our study was the rather low crossflow velocity compared to those used on the industrial site.

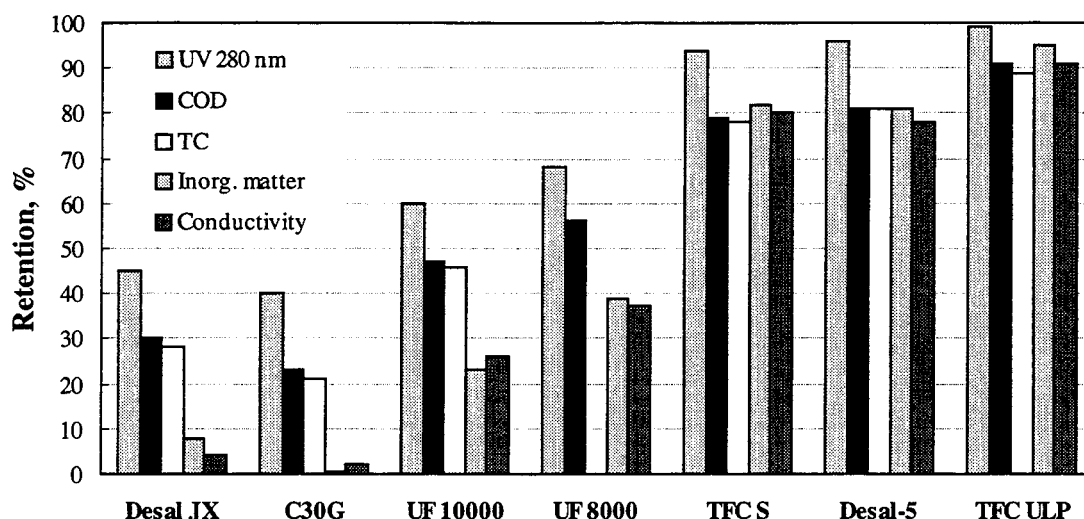


Figure 1. Retentions for various membranes in the filtration of paper mill total effluent: pressures (in bar), used with the different membranes from left to right 0.5, 1, 1.5, 3, 7, 10 and 10; flow velocity 3.5 m/s; temperature 40 °C.

It was also observed that the fluxes achieved with the tight NF membranes were almost the same as the fluxes measured with the UF membranes (Desal UF-G50, cut-off 8000 g/mol and Desal UF-PW, cut-off 10000 g/mol). If a higher pressure was used with the UF membranes the decline in flux increased clearly. The reason is that concentration polarization as well as pore plugging increases with an increase in pore size.

The irreversible fouling of the various membranes differed significantly. The lowest irreversible fouling values were measured for the Desal-5 and the TFC ULP membranes. These membranes were the tightest NF membranes too. The more open NF and UF membranes fouled more. This phenomenon has been reported previously by many authors and it might be caused by pore plugging and high concentration polarization. It is also clearly shown that the retention achieved with UF membranes was not good enough. The ultrafiltered permeate still contains a lot of inorganic components and low molar mass organic components as well. The permeate from ultrafiltration contained inorganic matter over 500 mg/l and its chemical oxygen demand (COD) was over 700 mg/l. If the goal is to reuse the treated water for high pressure showers it seems that ultrafiltered water is not sufficiently clean for that purpose. Thus, the NF membranes were evaluated to be the best choice for the treatment of paper mill total effluent in this project.

The performance of nanofiltration processes can be enhanced by controlling the filtration conditions. Very significant parameters are pressure, flow velocity and pH when NF processes are optimized. The effect of temperature on retention was not significant but the increase in temperature improved the flux somewhat. The increase in electrostatic repulsion forces, when pH was increased from 4.9 to 6.5, caused approximately 15% increase in retention of COD and conductivity [3].

As has been proven in membrane filtration of other components [4 and 5], and also in these filtrations, the critical flux exists. The critical flux concept was not studied earlier

with paper mill effluents and NF membranes. The critical flux experiments /3/ showed its dependence on the flow velocity and the pressure. This critical flux is supposed to be the highest possible flux at which no fouling or flux reduction occurs with time or by an infinitesimal change in pressure. Thus, if the filtration is done below this critical flux fouling should be negligible and the filtration period before washing can be longer than by working with higher fluxes (pressures). This method measures mostly the effect of concentration polarization and gel layer on the flux and maybe also the effect of pore plugging. Fouling caused by long term adsorption is difficult to evaluate from critical flux experiments. In this project the linear dependence of critical flux on the flow velocity was shown. The use of a spacer in the flat sheet module improved the critical flux remarkably.

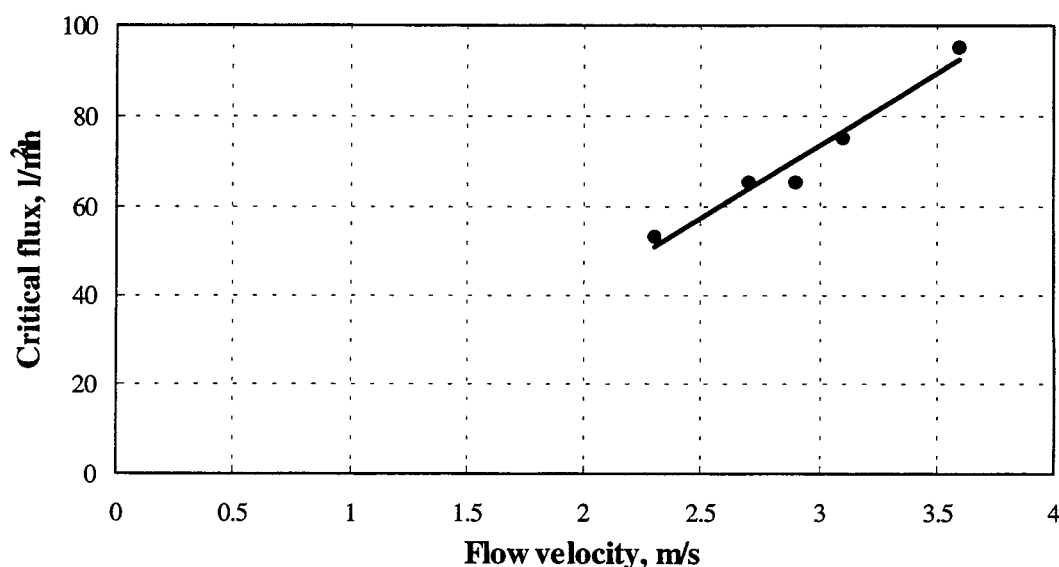


Figure 2. Critical fluxes in the filtration of paper mill effluents: Desal-5 membrane, 40°C, no spacer.

Nanofiltration membranes retain multivalent ions almost completely. The retention of monovalent ions was observed to be very dramatically dependent on the membrane properties, the feed solution concentrations, and the filtration conditions as pH and flow velocity. NF membranes do not usually retain chloride ions efficiently. In this study the higher charge of the TFC S membrane caused a better chloride retention compared to the Desal-5 membrane. The increase in feed solution ionic concentration decreased chloride retention too. The same effect can be seen when the flow velocity was decreased /3/. The lower the flow velocity the higher the concentration polarization and the ionic concentration on the surface of the membrane and the lower was the chloride retention. Thus, if the waste water will be concentrated with NF membranes it should be remembered that chloride ions can even accumulate in the permeate. This has been proved with the Desal-5 membrane, where sodium sulfate was added to the feed solution so that the sulfate concentration was about 4000 mg/l. This caused a chloride retention of -70%.

3.2 Experiments with a spiral wound element

Spiral wound modules are maybe the most widely used modules for NF membranes. They have a high packing density compared to tubular or flat sheet modules. A drawback is the small-sized flow channels inside the spiral wound modules that are easily plugged by fibers. Thus, the feed water should be pretreated effectively before it can be fed into the spiral wound module.

In this project it was shown, with the laboratory flat sheet modules including various spacers, that a concentration of suspended solids (SS) below 5 mg/l was not low enough to prevent the plugging of the spacers. The higher the SS content the more fibers was observed to be bound onto the spacer. It also seemed that an increase in crossflow velocity in the range from 1.4 m/s to 3.6 m/s did not prevent the binding of fibers. Thus, it is very critical to pretreat the feed water sufficiently before it is fed to the spiral wound module. A 1.2 mm thick spacer with thick longitudinal parallel strands and thinner cross strands (mesh size: length 5.6, width 4 mm) was more clogged by fibers than a more open 2.1 mm thick parallel spacer (mesh size: length 7.2, width 7.6 mm).

Pilot-scale experiments were carried out with a spiral wound (DL2540FXB) element delivered from Osmonics containing Desal-5 membrane (membrane area about 1.1 m²). In these experiments the used water was from paper machine (PM1) and pulp mill. It was pretreated by microflotation and 100 µm bend screens. The average chemical oxygen demand and dry solids concentration of flotation treated water during the trial period were 220 mg/l and 700 mg/l. The proportion of inorganic matter from the dry solids content was about 80%. The suspended solids content was mostly below 1 mg/l. The aim of the experiments was to find out if flotation treated waste water is clean enough to be fed in the NF spiral wound element. Also the effect of a 10 µm disc filter and a multilayer filter on the performance of the element were tested. The multilayer filter consisted of four layers. Three sand layers (particle sizes: 20 kg 2.0-3.0 mm, 20 kg 1.0-2.0 mm, 40 kg 0.5-1.0 mm) were below an anthracite layer (50 kg). The feed flowed upwards.

The experiments showed the problems with cartridge filters. These filters are used before the spiral wound element to prevent the spiral wound element to be plugged if something abnormal happens. The cartridge filters should not be active in a normal situation. However, the cartridge filters (50 µm crossflow bag filter, 10 µm and 5 µm bag filter) plugged very fast. This was the situation when the feed water was pretreated by flotation and 100 µm bend screens. Longer filtrations were possible before the cartridge filters were plugged when the 10 µm disc filter or the multilayer filter was used for pretreatment.

One thousand liters of waste water was filtered to a volume reduction factor of 12. The feed water was pretreated by flotation and 100 µm bend screens. The flux decreased from 50 to 20 l/m²h during 22 hours of filtration (fig. 3). The retentions increased with the volume reduction factor. The increase in retention and the decrease in permeate flux were caused by a secondary layer on the surface of the membrane. The shear rate on the surface of the membrane was not sufficiently high to prevent the formation of a this layer.

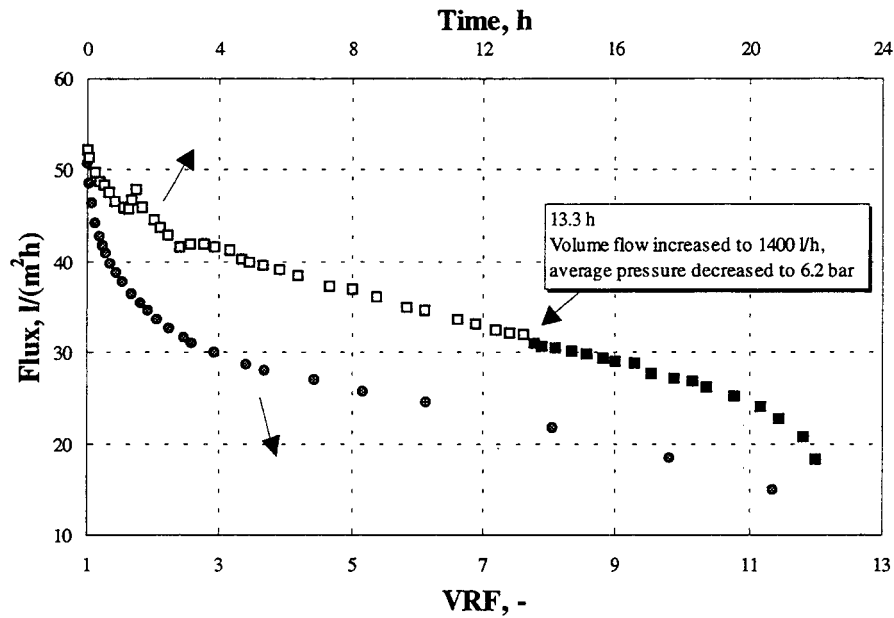


Figure 3. Concentration filtration with the spiral wound element; batch 1 m^3 , average pressure in the element 6.45 bar, volume flow 1100 l/h, temperature from 42°C to 56°C , fluxes recalculated to 40°C .

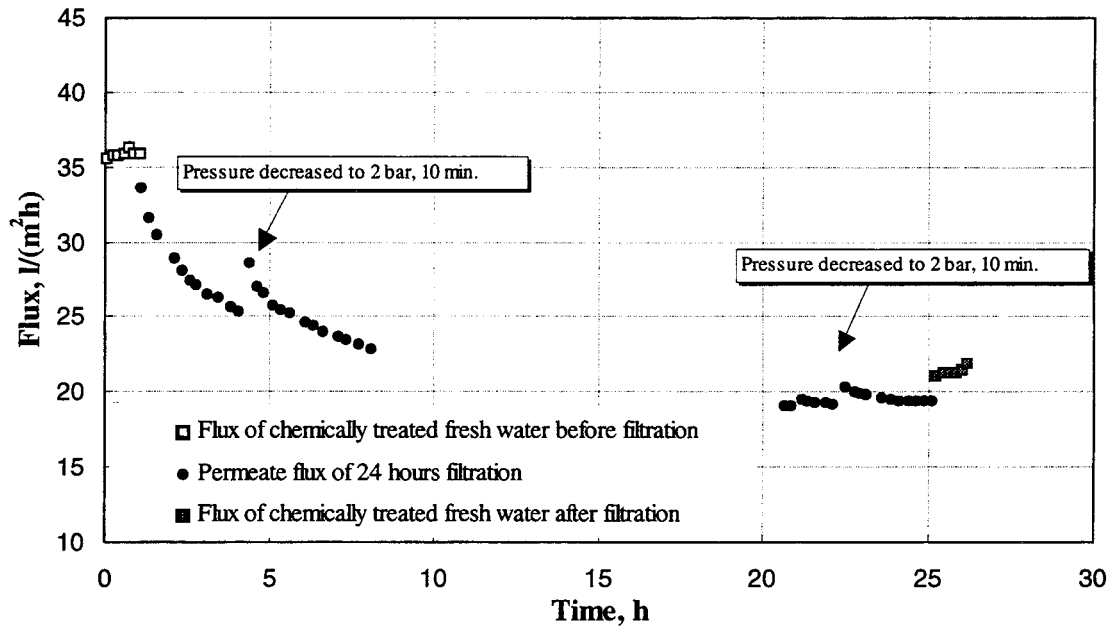


Figure 4. Permeate flux of flotation treated and multilayer filtered paper mill effluent in 24 hours of filtration with a spiral wound element; average pressure in the element 5.5 bar, volume flow 2000 l/h, recovery 40%, temperature from 41°C to 48°C (fluxes recalculated to 40°C).

At the mill site 24 hours of filtration at a recovery of 40% was made using the multilayer filtered water. After 4 and 22 hours of filtration the pressure was decreased to 2 bar (10 minutes) and then increased back to 7 bar (average pressure in the element was 5.5 bar). As figure 4 shows the decrease in pressure improved the flux. Thus, the

shear forces on the surface of the membrane were not sufficiently high to prevent the formation of a concentration polarization layer. The flux seemed to stabilize after 20 hours of filtration at a value of 19 l/m²h. The retentions of COD, total carbon, UV 280 nm, conductivity, sulfate and chloride after the flux stabilization were 78%, 74%, 91%, 90%, 99%, and -61% respectively.

The increase in pressure increased the permeate flux reduction during filtration with the spiral wound element. In the mill site experiments the membrane was not completely cleaned during the experiments. Thus, the comparison of the results is rather difficult. The Ultrasil 110 cleaning solution (concentration from 0.2% to 2.0%) was used in the cleaning of the element. The cleaning water was chemically treated fresh water and its temperature was from 15°C to 30°C. The feed water contained a lot of inorganic matter. Thus, an acidic cleaning agent was tried once. Ultrasil 75 was not observed to improve the flux. The low temperature could have been the reason for the unsuccessful cleaning. After the project the membrane was stored in water at a temperature of 4°C. After this storage period (3 months) the element was flushed with warm water (40°C) and the pure water flux was measured. A flux about 52 l/m²h was obtained at a pressure of 7 bar and a temperature of 40°C. The corresponding flux at the beginning of the experiments was about 63 l/m²h.

The effect of a disc filter (10 µm) and a multilayer filter on the filtration performance of the NF element was studied too. Both the disc filter and the multilayer filter increased the lifetime of the cartridge filters. About 15% retention in COD was achieved with the multilayer filter. It also retained substances which caused slime on the surface of the feed vessel. The capacities of the multilayer filter remained rather stable when the feed water was pretreated by the 10 µm disc filter and the capacities were restored after washing of the filter. Without the disc filter the capacity decreased faster. The multilayer filtered water also fouled a little less than if only the disc filtered waste water was used. The experiments showed that the multilayer filtration had some benefits but more experiments have to be carried out before it can be said if this filter is suitable for the pretreatment of paper mill effluents before a spiral wound module.

3.3 Fouling of NF membranes by model components

In order to avoid fouling of the membranes it is extremely important to identify foulants and the mechanisms by which they influence the performance of membranes. The waters from the pulp and paper industry contain thousands of components. Thus, the evaluation of the fouling mechanism or even foulants can be extremely difficult. Model components offer an alternative to study fouling of the membrane in the laboratory. Vanillin (Fluka Chemika, M=152.15 g/mol), humic acid (Aldrich, MW 4100 g/mol /6/), locust bean (Sigma, MW 310 000 g/mol), and karaya (Sigma, MW 9500 000 g/mol) were studied as foulants in this study. Locust bean gum is a mannose polymer with galactose branches on every 4th unit. Karaya is believed to be a polymer of galactose, rhamnose, and partially acetylated glucuronic acid. According to the zeta potential measurements (Coulter® Delsa 440) karaya is evidently negatively charged at the pH range used in the filtrations. The measured zeta potentials for karaya were -25 mV at pH 4 and -35 mV at pH 8. Table 1 presents the properties of the studied membranes.

The effect of the model components on irreversible fouling is shown in table 2. A significant fouling, over 10% reduction in pure water fluxes before and after the filtration, is indicated as bold numbers in table 2. The more open NTR-7450 membrane was more fouled than the Desal-5 membrane. Both membranes were more fouled at acidic than at alkaline conditions. As a common rule it can also be said that the higher cross-flow velocity decreased fouling. However, it seems that the higher flow velocity promoted the fouling caused by Locust bean.

Table 1. Properties of the used membranes.

	NTR-7450	Desal-5
Manufacturer	Nitto Denko	Desalination Systems
Material	Sulfonated polyethersulfone on PS	Polypiperazineamide
Charge at pH 4.5 / 7	-6 mV / -10 mV ^(a)	-3 mV / -5 mV ^(a)
Retention: NaCl 1750 mg/l	35% ^(b)	49% ^(b)
5 bar Glucose 100 mg/l	13%	93%
Average pore size / cut-off 90%	0.70 nm / 1000 g/mol ^(b)	0.40 nm / 180 g/mol ^(b)
Permeability, l/m ² h bar 40°C	11.9 ^(c)	6.5 ^(c)

^(a) Measured with Streaming potential equipment /7/

^(b) Based on data published by Wang et al. /8/

^(c) Average pure water permeability before the experiments measured at 8 bar.

Table 2. Irreversible fouling of the membranes (negative values indicate fouling and positive values are increase in pure water flux after the filtration)

	NTR-7450, irreversible fouling, %				Desal-5, irreversible fouling, %			
	pH 7-8		pH 4-5		pH 7-8		pH 4-5	
	3 m/s	1 m/s	3 m/s	1 m/s	3 m/s	1 m/s	3 m/s	1 m/s
Vanillin, 125 ppm	-2	-12	-3	-4	+17	+5	-1	+2
HA, 600 ppm	+18	+14	-6	-16	+27	+22	+3	-6
LB, 125 ppm	-39	-28	-41	-30	-18	+12	-5	-3
K, 125 ppm	-15	-11	-36	-35	+9	+9	-1	+1
HA 100 ppm + LB 125 ppm	-1	0	-12	-14	+6	+12	-20	-13
LB 50 ppm + HA 600 ppm	+5	+8	-14	-13	+11	+5	-9	-13
HA 100 ppm + K 125 ppm	-3	+1	-6	-8	+7	+12	-20	-13
K 50 ppm + HA 600 ppm	+7	+4	-7	-8	+13	+17	-8	-8
LB 50 ppm + K 125 ppm	-10	-11	-11	-10	+3	-4	-14	-8
HA=humic acid, LB=locust bean, K=karaya								

Humic acid improved the permeate flux during the filtration at pH values of 7-8. At acidic condition humic acid fouled the membranes. The isoelectric point of humic acid is approximately at pH 3. Thus, the membranes and the humic acid are not much charged at acidic pH (pH 4-5) and the conditions promote fouling. Furthermore, due to reduced interchain electrostatic repulsion, humic macromolecules become coiled and spherical in shape and as a result they form a more compact fouling layer. The enhancement in pure water flux after the filtration with humic acid could be a result of increased hydrophilicity

of the membrane surface by adsorbed humic acid. The humic acid increases the negative charge of the membrane surface. These results will be discussed more conclusively in the final report.

4. Conclusion

The project pointed out the benefits of NF membranes in the filtration of the paper mill effluent. The retentions are superior compared to the retentions of ultrafiltration membranes. NF membranes are more resistant against fouling since pore plugging of NF membranes is negligible. The concentration polarization layer also remains smaller due to the lower permeability. A rather low permeability or flux is the main weakness of the NF membranes. The flux of NF membranes can be improved by optimizing the filtration conditions like pressure, flow velocity and pH. At a laboratory scale and using a flat sheet module very stable permeate fluxes were obtained and retentions were good too.

However, the problems accumulated when pilot-scale experiments were made with the spiral wound element. Although it seems that membranes may work well, the spiral wound modules are not yet completely suitable for paper mill effluents without sufficient pretreatment of the feed water. The pretreatment should completely remove fibers before the feed water is fed to a spiral wound module. Cartridge filters are not applicable as safety filters before the module. Thus, there is a need to develop a pretreatment method which can produce fiber free water and can also work as a safety filter. The problems of pretreatment and cartridge filters should be solved first. Due to the problems at the pilot scale the effect of multilayer filtration on the functionality of the spiral wound element could not be evaluated reliably. It is well known that ultrafiltered water does not contain any suspended solids or fibers. The use of ultrafiltration as a pretreatment step is rather reliable but an expensive method too. One alternative is the use of other modules which are not so sensitive for fibers and suspended solids.

5. References

1. *Nuortila-Jokinen, J.*, Choice of optimal membrane processes for economical treatment of paper machine clear filtrate, Ph.D Thesis, LUT, Research papers 58, Lappeenranta, Finland, 1997.
2. *Lien, L., Simonis, D.*, Case histories of two large nanofiltration systems reclaiming effluent from pulp and paper mills for reuse. Proc. TAPPI 1995 Int. Environmental Conference, TAPPI Press, Atlanta, USA, Book 2, 1023-1027.
3. *Mänttari, M., Nuortila-Jokinen, J., Nyström, M.*, (1997). Influence of filtration conditions on the efficiency of NF membranes in the filtration of paper mill total effluent, *J. Membrane Sci.*, **137**, p. 187-199.
4. *Howell, J.A.*, Sub-critical flux operation of microfiltration, *J. Membrane Sci.*, **107**, 1995, 165-171.
5. *Field, R.W., Wu, D., Howell, J.A., Gupta, B.B.*, Critical flux concept for microfiltration fouling, *J. Membrane Sci.*, **100**, 1995, 259-272.

6. *Chin, Y.-P., Aiken, G., O'Loughlin, E.*, Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances, *Environ. Sci. Technol.*, 28, 1994, 1853-1858.
7. *Väisänen, P.*, Internal report, LUT, 1997.
8. *Wang, X.-L., Tsuru, T., Togoh, M., Nakao, S.-I., Kimura, S.*, Evaluation of pore structure and electrical properties of nanofiltration membranes, *J. Chem. Eng. Jap.*, 28(2), 1995, 186-192.

6. Capabilities generated by the project

In the project an automatic filtration apparatus was developed so that longer periods of filtration could be done in the laboratory. The apparatus consists of three flat sheet modules which can be driven using the same feed solution. It is possible to use other types of modules like tubular modules too.

7. Research team

Project leaders:	Marianne Nyström	Prof.
	Jutta Nuortila-Jokinen	Prof.
Researchers and students:	Mika Mänttari	Tech. lic.
	Petteri Lehto	M.Sc.
	Heidi Martin	M.Sc.
	Liisa Nikkilä	Student
	Kirsi Tanskanen	Laborant

8. Published papers

Nuortila-Jokinen, J., Mänttari, M., Nyström, M., (1996). Membrane filtration processes as means for internal treatment of paper mill waters, PTS Symposium, Chemical technology in Papermaking, München, Germany, September 17-20, 1996.

Mänttari, M., Nuortila-Jokinen, J., Nyström, M., (1997). Evaluation of nanofiltration membranes for filtration of paper mill total effluent, *Filtr. & Sep.*, **34**(3), p. 275-280.

Mänttari, M., Nuortila-Jokinen, J., Nyström, M., (1997). Influence of filtration conditions on the efficiency of NF membranes in the filtration of paper mill total effluent, *J. Membrane Sci.*, **137**, p. 187-199.

Lehto, P., (1997). Use of nanofiltration in preparation of paper machine shower water, (in Finnish), M.Sc. Thesis, Department of Chemical Technology, LUT, Lappeenranta, Finland.

Mänttari, M. (1997), Various methods to improve the filtration performance, Department of Chemical Technology Publication No 92, LUT, Lappeenranta, Finland, 1997, 60 pages.

Mänttari M., Nuortila-Jokinen, J., Nyström, (1998). Filtration of paper mill effluents using nanofiltration membranes, International Symposium on Filtration and Separation II, Las Palmas de Gran Canaria, February 19-20, p. 305-312.

Martin, H., (1998). The applicability of spiral wound module in the cleaning of paper mill total effluent, (in Finnish), M.Sc. Thesis, Department of Chemical Technology, LUT, Lappeenranta, Finland.

9. Academic degrees

Nuortila-Jokinen Jutta	DrTech	1997	Lehto Petteri	M.Sc.	1997
Mänttari Mika	Tech. lic.	1997	Martin Heidi	M.Sc.	1998

ESIKÄSITTELYVAIHEIDEN VAIKUTUS ULTRA- JA NANOSUODATUSTEKNIKOILLA TAPAHTUVAAN KIERTOVEDSIEN PUHDISTUKSEEN - EKT 09

Jutta Nuortila-Jokinen, Marianne Nyström
Lappeenrannan teknillinen korkeakoulu, Kemiantekniikan osasto
PL 20, 53851 Lappeenranta
Puh.: 05-621 11, Faksi: 05-621 2199
e-mail: jutta.nuortila-jokinen@lut.fi,
marianne.nystrom@lut.fi

Abstract: The effect of pretreatment on the purification of paper mill circulation waters by UF and NF techniques

In this study pretreatment methods for nanofiltration of paper machine save-all clarified water fractions (clear filtrate) were tested. The clear filtrates resulting from both an acidic and a neutral paper making process were used. Tubular compact modules from Stork-Friesland and a Vibration Shear Enhanced Processing (VSEP) - unit from New Logic Int. equipped with various different membranes were used.

It was shown, that pretreatment with porous membranes, such as micro- or ultrafiltration membranes was not economically feasible, because the flux in the nanofiltration stage was not increased. The chemical pretreatment enhanced nanofiltration flux at neutral pH by about 20 % and the amount of irreversible fouling was reduced from 40 % to 20 %. Moreover, the chemical dosage needed was low, 0.5 mg/l. This indicates that chemical pretreatment could turn up to be a feasible way to increase the capacity of a nanofiltration plant. It was also shown, that the VSEP module, which tolerates even some amount of fibre and thus needs only coarse pretreatment, such as bend screens, gave at neutral pH nanofiltration fluxes, which were higher than those obtained earlier with other membrane modules. In general, it was seen, that pH is one of the most important factors affecting the membrane behaviour: at acidic pH lower fluxes and more fouling were obtained.

1. Background

In the near future, it is probable that the environmental legislation in many countries will set a limit for the highest allowed fresh water consumption in the pulp and paper production. In order to reduce fresh water consumption the water circulation systems in the pulp and paper mills must be rearranged to include recirculation of process waters when ever possible. Recirculation of paper mill process waters is not, however, possible without internal purification methods because detrimental substances are enriched in the system resulting in runnability problems and reduced paper quality.

One of the possible internal purification methods is membrane filtration. Membrane filtration processes can be tailored according to the customer's needs by choosing either micro-, ultra- or nanofiltration or reverse osmosis. Moreover, membrane filtration does not consume as much energy as for example evaporation or flotation, which are also alternatives for internal purification. The modular structure of a membrane plant is also

an advantage, because it allows a relatively easy scale-up and a compact appearance of the plant.

In our earlier studies /1/ it has been shown that by ultrafiltration suspended solids are efficiently removed from paper machine clear filtrate. This, in many cases, is sufficient. However, if the target is to produce water close to the chemically purified water used as fresh water in many paper mills today, only nanofiltration qualifies.

There is, however, one major disadvantage in membrane filtration, that is fouling, which causes the permeate flux to decrease over a period of time /2/. Fouling directly decreases the economy of a membrane filtration plant. Fouling can, however, be controlled by choosing suitable membrane materials and cut-offs, operating parameters and by pretreatment of the feed solution.

2. Aim of the study

The aim of this study was to develop efficient and economically feasible membrane filtration process to be used as internal purification method for paper machine water fractions. Moreover, the aim was to clarify those physical and chemicals reasons for fouling phenomena, which could be affected by the pretreatment of the feed water in this application.

3. Materials and methods

3.1 The waters

In the experiments waters from two different paper mills have been used. From the first mill saveall clarified paper machine white water, the clear filtrate, resulting both from the neutral and the acidic papermaking process using peroxide bleached PGW and kraft pulp were obtained. Some characteristics of the waters are given in Table 1.

Table 1. Measured characteristics of the paper mill waters used in this study.

Effluent	pH	Cond.. mS/cm	Sugar ppm	UV ₂₈₀ -	UV ₂₅₄ -	COD mg/l	Cl- ppm	SO ₄ ²⁻ ppm
Acidic clear filtrate	5.4 ±0.8	1.67 ±0.35	125 ±29	2.99 ±0.55	0.19 ±0.14	1045 ±304	9.6 ±1.5	452 ±95
Neutral clear filtrate	7.4 ±0.2	1.56 ±0.13	69 ±19	2.02 ±0.16	0.10 ±0.04	739 ±134	13.0 ±1.4	376 ±24

3.2 The membranes and modules

3.2.1 Tubular compact modules and VSEP-unit

In this study tubular compact modules manufactured by Stork-Friesland B.V., The Netherlands, consisting of 12 tubular membranes with a hydraulic diameter of 5.2 mm were used. The membrane area of the whole module is 0.196 m², but usually only 4 membranes with an area of 653 cm² were used. /3/

In this study the VSEP experiments were done in a laboratory scale unit using only one flat sheet piece of membrane, the membrane area being 465 cm². The VSEP filtration unit consists of the filtration module and a piston pump. The pump suction side is equipped with a piece of metal wire (diameter 2.5 cm, length 7.5 cm) which acts as a prefilter. In the VSEP-unit the membrane disc is spun at high speed in a torsional oscillation (a rim peak displacement of 3.8 cm at 60 Hz). This produces a shear rate at the membrane/liquid interface of about 150 000 s⁻¹ /4/.

3.2.2 Membranes

The membrane materials and some other details are shown in Table 2.

Table 2. Some characteristics of the membranes used in this study.

	Module	Membrane	Membrane material	Pore size/ cut-off / NaCl-rej.	Manufacturer
MF	tubular	WFF 4172	PVDF	0.2 µm	Stork-Friesland
UF	tubular	WVF 4125 EXHM	ZrO ₂ /Psu	< 50 kD	Stork-Friesland
UF	tubular	WFB 4125	Hydrohilic PSu	50 kD	Stork-Friesland
UF	flat sheet	AF-100	PVDF (Kynar)	100 kD	Advanced Membrane Tech.
UF	flat sheet	C30	Reg. cellulose	30 kD	Hoechst
UF	flat sheet	G50	Polyimide	8 kD	Desalination
NF	tubular	WFN 4505	PA/PSu	< 50 %	Stork-Friesland
NF	flat sheet	PVD-1	PVAL derivate	80 %	Hydranautics
NF	flat sheet	DS-5	Arom. PA/PSu	50 %	Desalination
NF	flat sheet	NTR-7410	SPES	10 %	Nitto Denko
NF	flat sheet	NTR-7450	SPES	50 %	Nitto Denko

4. Results and discussion

4.1 Membrane pretreatment

It was expected, that some difference in the nanofiltration flux would be seen when either microfiltration (MF) or ultrafiltration (UF) was used as pretreatment. It was also expected that there would be less fouling in the nanofiltration stage when the pretreatment was used.

It was shown, that the nanofiltration fluxes obtained were not increased after using different membrane pretreatments compared to nanofiltration without any pretreatment /3/. Some advantage (e.g. less fouling in the NF stage) of membrane pretreatment can be obtained in the case of nanofiltration of neutral clear filtrate. At acidic pH no advantage can be seen. It was also shown, that the membrane pretreatment with such porous membranes (MF, UF) was not able to retain the small molecules or ions proved to be the major foulants together with organic matter (Fig. 1).

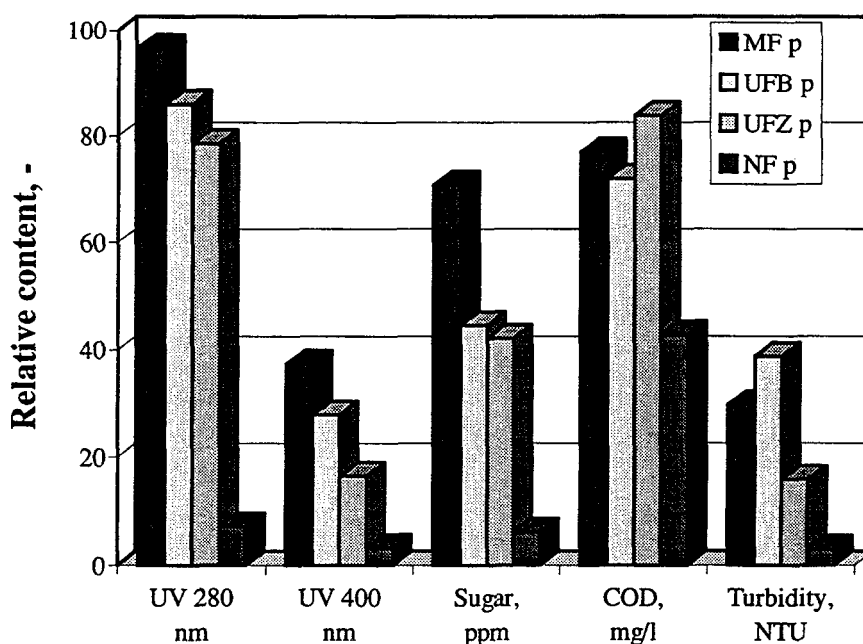


Fig. 1. The effect of membrane pretreatment on the relative content of selected substances in neutral clear filtrate compared to the relative content after nanofiltration without pretreatment. Pretreatment: WFF 4172 (MF), WFF 4125 EXHM (UFZ), WFB 4125 (UFB), membrane area 653 cm², pressure 1.5 bar, flow rate 4.3 m/s, temperature 40 °C. Nanofiltration: WFN 4505, membrane area 653 cm², pressure 9 bar, flow rate 8.5 m/s, temperature 40 °C. Precleaning of the membranes: 0.1 w-% Ultrasil 10 in the same conditions as the following run. /3/

According to these results an effective pretreatment method should be able to hinder the coagulation of organic matter due to ions. Thus, in this case a two-stage membrane filtration process did not prove to be economically feasible /5/, because the flux was not increased in nanofiltration after the first membrane pretreatment stage.

4.2 Chemical pretreatment

The effectiveness of a chemical as a pretreatment aid was tested with jar flocculation tests. The chemical was added in such a concentration that was enough to neutralize the anionic charge of the tested water fraction. The formed flocs were filtered with a glassfibre filter (GF50) and the filtrate was analyzed for pH, turbidity and COD. The results were compared with the corresponding values obtained with the untreated clear filtrate. Three chemicals were chosen for nanofiltration experiments: Raifix 07525, Raifix 25015 and Fennopol K1384. /6/

The Raifix 07525 and Raifix 25015 are starch based rather low molar mass polymers (intrinsic viscosity 230 and 390 dl/g respectively) with cationic charges 0.3 and 0.6 meq/g respectively. The Fennopol K1384 has a molar mass much higher than the Raifixes (intrinsic viscosity about 3660 dl/g) with a relatively low cationic charge (0.2 meq/g). These chemicals reduced turbidity and/or COD content significantly in the neutral clear filtrate even without added fibres present. With each of the chosen chemicals three different dosages were used. The theoretical consumption of the pretreatment chemical was calculated to neutralize the anionic charge in the clear filtrate. Then one dosage was chosen to be lower than this and the other one to be higher than this theoretical value. /6/

As a pretreatment method the Raifix 07525 was shown to be an efficient pretreatment for nanofiltration with the WFN 4505 compact tubular module at a concentration of 0.54 mg/l, which is a considerably low dosage (Fig. 2). The advantage of the method was that the flux increased from about 60 % of the pure water flux to about 78 % and that at the same time the irreversible fouling was decreased from about 40 % to about 10 %. The disadvantage was that the optimum of the chemical dosage was rather sharp. This raises a question, how this kind of a method can be applied to industrial process at mill-site, when the variations in the quality of the circulation water used as feed water can be rather high. Thus further studies of continuous runs in mill circumstances are needed.

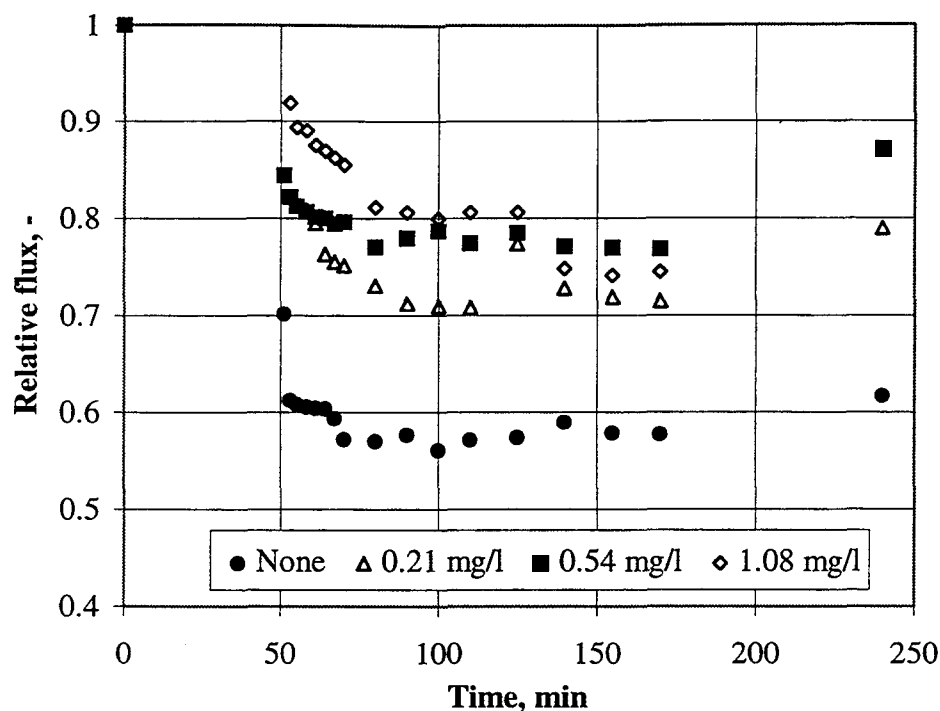


Fig. 2. The effect of Raifix 07525 pretreatment on the flux in the nanofiltration of neutral clear filtrate. Nanofiltration: WFN 4505, membrane area 653 cm², pressure 9 bar, flow rate 8.5 m/s, temperature 40 °C. /6/

4.3 VSEP experiments

In the VSEP experiments three UF membranes and four NF membranes were tested with both the acidic and neutral clear filtrates. It was seen that the pH of the feed solution and membrane material as well as the membrane structure affected the results the most. Because relatively high pressures have to be used in this module due to its construction, no significant benefit of the vibration in preventing fouling was seen. The nanofiltration membranes were in general fouled according to their tightness at neutral pH (Fig. 3). Moreover, the pH of the feed solution had a remarkable effect on fouling (Fig. 4). At neutral pH the fluxes were generally rather high and the membranes were not as much fouled as at acidic pH. This can be explained by the established electrostatic repulsion between a negatively charged membrane and feed solutes. The membrane material itself did not seem to have an effect on the fouling phenomena.

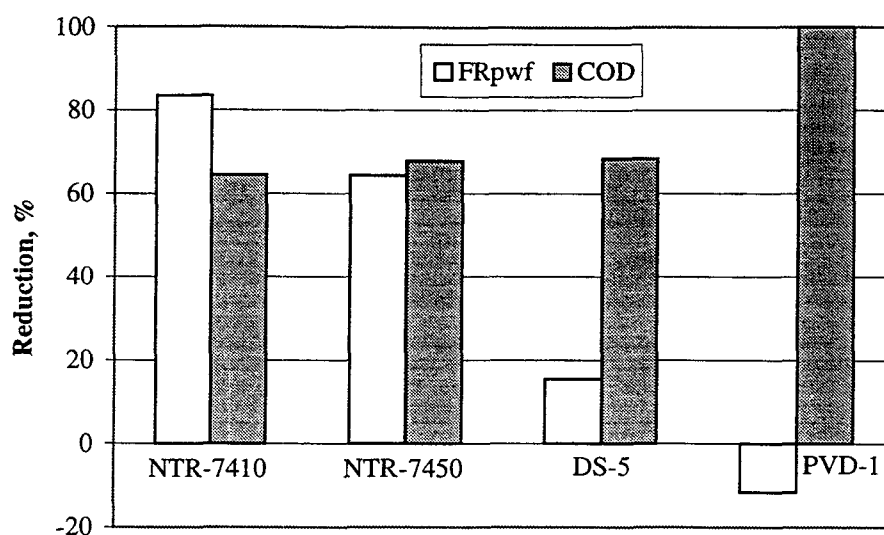


Fig. 3. The effect of nanofiltration membrane tightness on membrane fouling and COD reduction in the nanofiltration of neutral clear filtrate with the VSEP unit. Membrane area 465 cm^2 , VRF = 10, volume flow rate 2.5 l/min . NTR-7410: $p=21\text{-}23 \text{ bar}$, $T=19\text{-}40 \text{ }^\circ\text{C}$; NTR-7450: $p=18\text{-}23 \text{ bar}$, $T=18\text{-}40 \text{ }^\circ\text{C}$; Desal-5: $p=13\text{-}17 \text{ bar}$, $T=16\text{-}37 \text{ }^\circ\text{C}$; PVD-1: $p=17\text{-}21 \text{ bar}$, $T=13\text{-}36 \text{ }^\circ\text{C}$. Order of membrane tightness: $\text{NTR-7410} > \text{NTR-7450} > \text{DS-5} > \text{PVD-1}$. Fluxes recalculated to 20 bar and $40 \text{ }^\circ\text{C}$ at VRF=10: $\text{NTR-7410} = \text{NTR-7450} \sim 100 \text{ l/m}^2\text{h}$, $\text{DS-5} = \text{PVD-1} \sim 150 \text{ l/m}^2\text{h}$.

Nevertheless, the VSEP module was proved to be a useful module in the filtration of paper machine water fractions, because the module tolerated some fibre in the feed and yet gave higher fluxes than previously obtained with other membrane modules [5]. The module is also rather compact and demands only little floor space. Moreover, the energy consumption of the VSEP module is much lower than that of other commercial modules available in spite of the high pressures used. Further studies are, however, needed for optimizing the operating conditions and for evaluating the runnability of the module in a continuous mode.

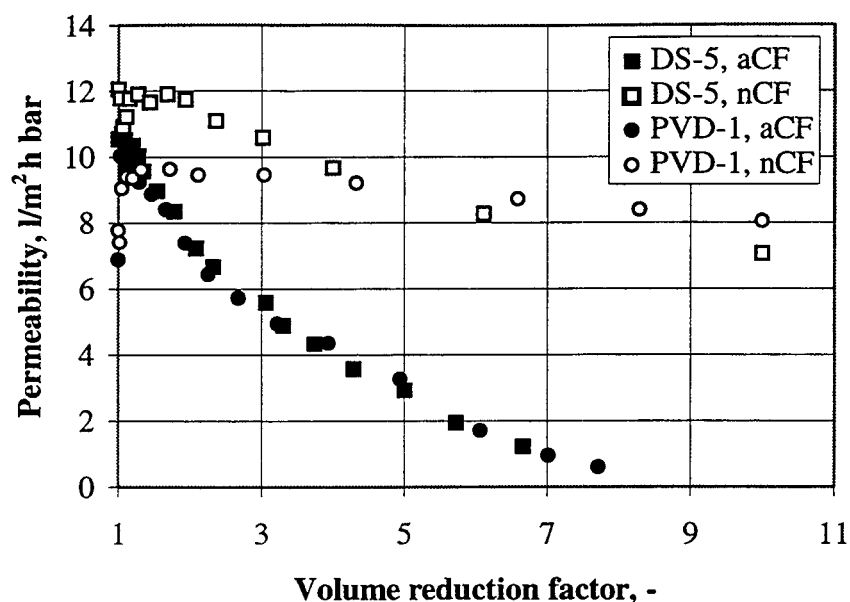


Fig. 4. The permeabilities recalculated to 40 °C of the Desal-5 (DS-5) and the PVD-1 membranes in the nanofiltration of acidic (aCF) and neutral clear filtrate (nCF) with the VSEP unit. Membrane area 465 cm², VRF = 10, volume flow rate 2.5 l/min. Desal-5: $p=20-33$ bar, $T=18-48$ °C (acidic pH) and $p=13-17$ bar, $T=16-37$ °C (neutral pH); PVD-1: $p=20-27$ bar, $T=16-46$ °C (acidic pH) and $p=17-21$ bar, $T=13-36$ °C (neutral pH). /5/

5. Conclusion

In this project it was shown, that pretreatment of the feed with porous membranes, such as micro- or ultrafiltration membranes, prior to nanofiltration, is not economically feasible, because the nanofiltration flux was not increased. The fouling of the membrane was affected at neutral pH by the membrane pretreatment even though no unambiguous reason for it was found. Less fouling demands longer washing intervals and should thus prolong the membrane lifetime. However, the investment cost of this kind of a two-stage membrane plant is probably higher than the advantage given by the suggested longer membrane lifetime.

The chemical pretreatment succeeded well with one of the tested fixatives, Raifix 07525. The optimum dosage was very low, only 0.54 mg/l, and the nanofiltration flux was increased by about 20 %. At the same time irreversible fouling was reduced to the half of that obtained when no chemical was used. The disadvantage of this chemical was, in spite of its rather low charge density, that the optimum dosage was rather sharp. This could indicate problems if this method was applied to conditions seen in many paper mills, e.g. the content of the circulation waters vary according to the paper grade

in production. However, the chemical pretreatment is certainly a method worth trying even at mill conditions and further mill studies will be done.

The VSEP module was also shown to be a good choice in the nanofiltration at neutral pH, because higher fluxes were obtained than with any other module tested previously.

The membrane filtration methods in general seem to be sensitive to the pH of the feed water. At acidic pH lower fluxes and more irreversible fouling is observed, which was also shown in this study. Thus further studies on different pretreatment methods, especially at acidic pH, are needed. By changing the properties of the compounds found in the feed water by, for example, degrading them, could give an applicable solution.

6. Acknowledgements

The Forest Industry Centre of Excellence and TEKES are gratefully acknowledged for their financial support. Moreover, Stork-Friesland B.V. and New Logic Int. are acknowledged with warm thanks for giving us the membranes and membrane modules used in this study.

7. References

- 1 *Nuortila-Jokinen, J.*, Membrane filtration of clear filtrate - A challenge for a closure of a paper mill. Licentiate Thesis, Department of Chemical Technology, Lappeenranta University of Technology, Lappeenranta, 1995.
- 2 *Howell, J.A. and Nyström, M.*, Fouling phenomena. In: *Membranes in bioprocessing: Theory and applications*, J.A. Howell, V. Sanchez and R.W.Field (Eds.), Chapman & Hall, University Press, Cambridge, UK, 1993. p. 203-241.
- 3 *Nuortila-Jokinen, J., Mänttari, M. and Nyström, M.*, Membrane filtration processes as means for internal treatment of paper mill waters. 12th PTS Symposium Chemical Technology of Papermaking, September 17-21, 1996, Munich, Germany. 18 pp. Accepted to be published in *Wochenbl. Papierfabr.*
- 4 *Anonymous*, New separation system extends the use of membranes. *Filt. Sep.*, **29:5** (1992), 376-378.
- 5 *Nuortila-Jokinen, J.*, Choice of optimal membrane processes for economical treatment of paper machine clear filtrate. Doctoral Thesis, Research Papers 58, Lappeenranta University of Technology, Lappeenranta, 1997.
- 6 *Kuparinen, A.*, Kalvosuodatuksen tehostaminen kemikaaliesikäsittelyn avulla (The influence of chemical pretreatment on membrane filtration) (In Finnish). MSc Thesis, Department of Chemical Technology, Lappeenranta University of Technology, Lappeenranta, Finland, 1997.

8. Capabilities generated by the project

In the project an automated filtration apparatus was developed. The apparatus consists of on-line measurements of flow velocity, permeate flux, temperature, pH and conductivity. With this unit it is possible to run continuous experiments at mill-site. It is also possible to mount different kinds of membrane modules in this filtration unit.

9. Research team

Project leaders: Prof. Marianne Nyström
Prof. Jutta Nuortila-Jokinen

Researchers: Jutta Nuortila-Jokinen
Pekka Olin
Anne Kuparinen

10. Published papers and theses

Nuortila-Jokinen, J., Mänttari, M. and Nyström, M., Membrane filtration processes as means for internal treatment of paper mill waters. 12th PTS Symposium Chemical Technology of Papermaking, September 17-21, 1996, Munich, Germany. 18 pp. Accepted to be published in *Wochenbl. Papierfabr.*

Nuortila-Jokinen, J., Choice of optimal membrane processes for economical treatment of paper machine clear filtrate. Doctoral Thesis, Research Papers 58, Lappeenranta University of Technology, Lappeenranta, 1997.

Kuparinen, A., Kalvosuodatuksen tehostaminen kemikaaliesikäsittelyn avulla (The influence of chemical pretreatment on membrane filtration) (In Finnish). MSc Thesis, Department of Chemical Technology, Lappeenranta University of Technology, Lappeenranta, Finland, 1997.

11. Degrees recieved by participating investigators

Nuortila-Jokinen, Jutta	DrTech	1997
Kuparinen, Anne	MSc	1997

ESIKÄSITTELYIDEN VAIKUTUS KALVOEROTUSPROSESSIEN TOIMINTAAN PAPERINVALMISTUKSEN VESIKIERROISSA - EKT 01

Jutta Nuortila-Jokinen, Marianne Nyström
Lappeenrannan teknillinen korkeakoulu, Kemiantekniikan osasto
PL 20, 53851 Lappeenranta
Puh.: 05-621 11, Faksi: 05-621 2199
e-mail: jutta.nuortila-jokinen@lut.fi,
marianne.nystrom@lut.fi

Abstract: The effect of pretreatment on the performance of membrane separation processes in the circulation water systems of paper production

The aim of this project is to establish an optimized membrane filtration process for internal water treatment in the pulp and paper industry. In membrane filtration fouling reduces the capacity of a plant and frequent or ineffective membrane washing reduces the membrane lifetime. These factors affect directly the feasibility of the process. Moreover, the retentates have to be economically destroyed.

In this project effective pretreatment systems for membrane filtration processes will be developed. The pretreatments studied will be chemical, biological (thermophilic aerobic or anaerobic processes), oxidative (ozonation or other AOP methods) or enzymatic methods or their combinations. The target is to increase capacity and/or reduce fouling in the membrane process. In addition, the effect of the different pretreatment methods on the washability of the membranes will be studied and an optimized washing routine will be developed. The composition of the forming retentates are also affected by the pretreatment used and additionally the same methods can be used for developing a sensible and economically feasible retentate posttreatment method, which will also be developed in the project.

1. Tavoite

Tämän projektikokonaisuuden tavoite on kehittää optimoitu kalvoprosessi massa- ja paperiteollisuuden sisäiseen vedenkäsittelyyn. Projektissa

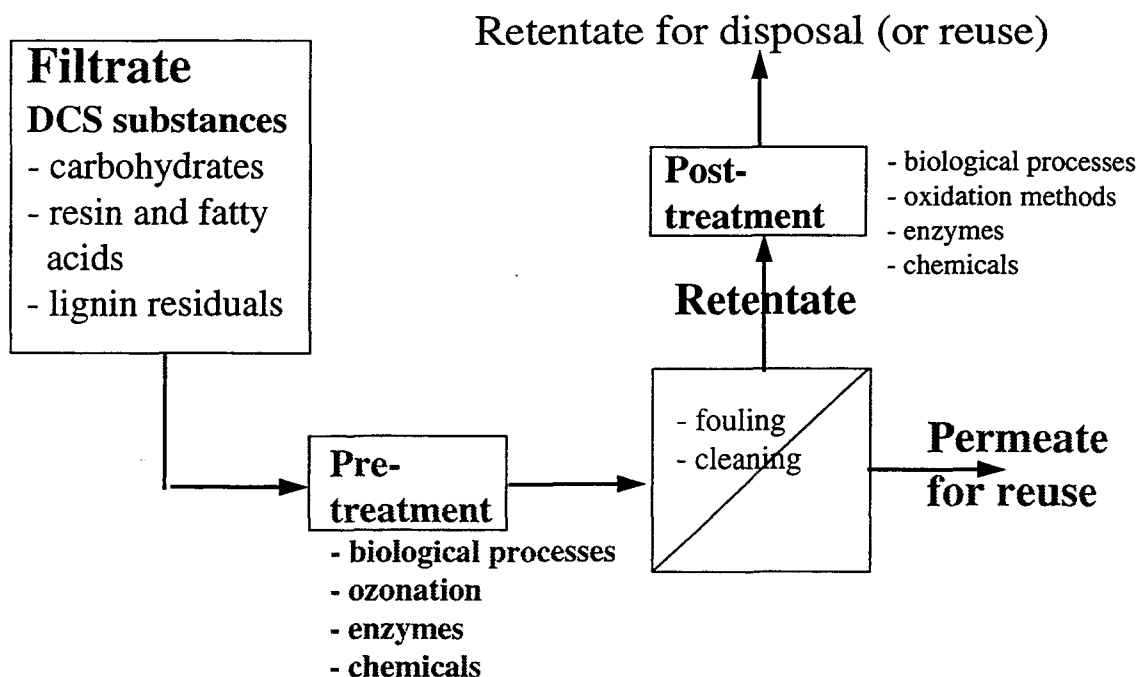
- 1) kehitetään synergistisiltä eduiltaan paras esikäsittelymenetelmä kalvosuodatusprosessille, jonka likaantumisominaisuudet ovat minimoitu
- 2) selvitetään kalvon peseytyvyyteen vaikuttavat tekijät ja kehitetään optimaalinen pesuprosessi
- 3) kehitetään kalvosuodatusprosessin konsentraatille järkevä ja taloudellinen jatkokäsittelymenetelmä.

2. Projektikokonaisuuden pääkohdat 1.4.1998-31.3.1999

Tässä tutkimuksessa keskitytään tarkastelemaan tehdasintegraattia, joka koostuu mekaanisen massan (hioke, painehioke) valmistuksesta ja neutraalissa pH:ssa ajavasta paperikoneesta. Tutkittavat vesijakeet ovat peroksidivalkaistun hiokkeen/painehiokkeen valmistuslinjan suodokset (esim. kiekkosaostajan suodos ja puristimien suodokset) joko erikseen tai yhdistettynä paperikoneen hakuveteen siten kuin todellisessakin tilanteessa on laita.

Tutkimuksessa käytetään pääasiassa laboratoriomittakaavaisia VSEP- ja CR-suodatusyksiköitä. Pilotmittakaavaiset vastaavat laitteistot vuokrataan 1-2 kk:n ajaksi vuoden 1998 aikana laajempia tehdaskoeajoja varten. Tutkimuksessa keskitytään ultrasuodatuksen, mutta myös nanosuodatuksen soveltuvuutta kokeillaan. Testiohjelmassa käytetään eri materiaaleista valmistettuja kalvoja, joiden huokoskoko on korkeintaan 100 kD.

Projektikokonaisuus on esitetty graafisesti kuvassa 1.



Kuva 1. Projektin toteutus ja osaprojektien kytkennät. Esi- ja jälkikäsittelymenetelmät: 1) biologiset, 2) kemialliset ja 3) hapetusmenetelmät sekä 4) entsyymaattinen käsittely.

Tutkimuksen ensimmäisessä vaiheessa tutkitaan valittujen kalvojen soveltuvuus käsiteltäville vesijakeille laboratoriomittakaavassa molemmilla kalvosuodatusyksiköillä (VSEP ja CR). Näiden tulosten perusteella valitaan kalvot pitkäaikaisiin kokeisiin. Samanaikaisesti tutkitaan kalvojen foulingia sekä kalvojen peseytyvyyttä. Kalvojen tukkeutumisen syitä selvitetään kalvojen ja fouling-kerroksen analysoinnin avulla.

Tuotetut konsentraatit kerätään ja niiden koostumus analysoidaan jatkokäsittelyjä silmälläpitäen. Permeaattien laatu varmennetaan analyysien perusteella uudelleenkäyttöön soveltuvaksi. Lisäksi verrataan eri suodatusyksikköjen toimintaa tässä sovelluksessa.

Tutkimuksen *toisessa vaiheessa* suoritetaan pitkäaikaisia kokeita tehdasajossa, joissa varmennetaan laboratoriokokeissa tehdyt kalvovalinnat ja kehitetyt pesurutiinit. Tämän vaiheen loppupuolella tehdään pilotmittakaavaiset tehdasajot molemmilla suodatusyksiköillä.

Tutkimuksen *kolmannessa vaiheessa* tutkitaan erilaisten esikäsittelyjen vaikutus valittujen kalvojen toimintaan. Fouling alentaa kalvoprosessin taloudellisuutta alentaen vuoarvoja ja heikentämällä yksinkertaisilla pesuprosesseilla saavutettavaa pesutulosta. Erilaisilla esikäsittelyillä pyritään vaikuttamaan käsiteltävän veden sisältämiin aineisiin, jotka yleisesti ottaen aiheuttavat kalvosuodatusprosessissa kalvojen likaantumista ja tukkeutumista. Tavoitteena on muuttaa foulaavat aineet sellaiseen muotoon, että ne eivät enää aiheuta foulingia tai vaihtoehtoisesti fouling-kerros on helposti poistettavissa pesun avulla. Tarkasteltavia suureita ovat kalvoprosessin kapasiteetti ja fouling. Saadut tulokset varmennetaan toisessa pilotmittakaavaisessa tehdaskoeajossa. Lisäksi tutkitaan esikäsittelyiden vaikutusta tuotetun konsentraatin laatuun ja käsiteltävyyteen. Konsentraateille on löydettävä taloudellinen ja ympäristöystävällinen käsittelymenetelmä korvaamaan niiden johtamista ulkoiseen puhdistukseen. Jatkokäsittelynä voivat olla esim. erilaiset polttomenetelmät. Konsentraattien jatkokäsittely saattaa kuitenkin vaatia vielä erillisen käsittelyn ennen kuin se on taloudellisesti tai teknisesti mahdollista.

Tässä tutkimuksessa tutkittavat esi- ja/tai jälkikäsittelymenetelmät ovat:

- 1) **termofiiliset biologiset menetelmät** (joko aerobi- tai anaerobimentelmä) jotka pilkkovat orgaanista ainesta ja käyttävät sitä ravinnokseen => orgaanisen aineksen, erityisesti hiilihydraattien, pitoisuus alenee
- 2) **kemialliset menetelmät**, jotka sitovat orgaanista ja epäorgaanista ainesta suuremmiksi flokeiksi ja muuttavat siten sen kemiallista luonnetta
- erilaiset paperinvalmistuskemikaalit, kuten fixatiivit
- 3) **hapetusmenetelmät**, jotka pilkkovat orgaanista ainesta ja/tai muuttavat sen kemiallista luonnetta, esimerkiksi lisäävät biohajoavuutta
- esim. otsonointi, märkähapetus
- 4) **entsymaattinen käsittely**, joka pilkkoessaan orgaanista ainesta muuttaa sen kemiallista luonnetta
- "täsmäaseita": lipaasit (rasva- ja hartsihapot), amylaasit (tärkkelys) jne.
- 5) **ultraäänen käyttö** kalvoprosessin tehostamiseen
- 6) **modifioitujen epäorgaanisten kalvojen käyttö** foulingin vähentämiseksi

3. Yhteistyön osapuolet ja vastuualueet

Kalvotekniikka sekä kalvojen ja foulingin karakterisointi:

Apulaisprofessori, FT Marianne Nyström
Membraanitekniikan ja teknillisen polymeerikemian laboratorio, Kemiantekniikan osasto, Lappeenrannan teknillinen korkeakoulu, PL 20, 53581 Lappeenranta
puh: 05-621 2160, fax: 05-621 2199, e-mail: Marianne.Nystrom@lut.fi

Aerobiset ja anaerobiset biologiset menetelmät:

Professori, TkT Jukka Rintala
Bio- ja ympäristötieteen laitos, Jyväskylän yliopisto, PL 35, 40351 Jyväskylä
puh: 014-602310, fax: 014-602321, e-mail: jrintala@jyu.fi

Otsonointi ja muut hapetusmenetelmät (AOP):

Professori, TkT Juha Kallas
Kemian laitetekniikan laboratorio, Kemiantekniikan osasto, Lappeenrannan teknillinen korkeakoulu, PL 20, 53581 Lappeenranta
puh: 05-621 2132, fax: 05-621 2199, e-mail: Juha.Kallas@lut.fi

Kalvotekniikka ja kemikaaliesikäsittely:

Professori, TkT Jutta Nuortila-Jokinen
Cleantech 2000-projekti, Kemiantekniikan osasto, Lappeenrannan teknillinen korkeakoulu, PL 20, 53581 Lappeenranta
puh: 05-621 2173, fax: 05-621 2199, e-mail: Jutta.Nuortila@lut.fi

Konsentraattien karakterisointi ja käsittely:

DI Maria Nissén
Paperitekniikan laboratorio, Lappeenrannan teknillinen korkeakoulu, PL 20, 53581 Lappeenranta
puh: 05-621 2145, fax: 05-621 2199, e-mail: Maria.Nissen@lut.fi

Entsyymikäsittely

FT Johanna Buchert, VTT BEL, PL 1501, 02044 VTT

Kalvosuodatusprosessin ultraäänikäsittely:

Tuotepäällikkö Timo Tuori
VTT Energia, Koivurannantie 1, PL 1603, 40101 Jyväskylä
puh: 014-672 611, fax: 014-672 597, e-mail: Timo.Tuori@vtt.fi

Modifioidut epäorgaaniset kalvot:

Tutkija Erkki Levänen
TTKK, PL 589, 33101 Tampere
puh: 03-3652 360

4. Aikataulu

Projektikokonaisuuden kesto on 2 vuotta alkaen 1.4.1998 ja päättyen 31.3.2000.

5. Tulosten hyödyntäminen

Tutkimuksen tuloksia hyödyntää kalvosuodatusprosesseja käyttävä tai sen käyttöä suunnittelevat teollisuuslaitokset ja kalvosuodatusprosessilaitteita markkinoivat laitevalmistajat. Foulaantumisen väheneminen tai sen helppo pestävyys parantaa merkittävästi kalvoprosessien houkuttelevuutta osana suljetun vesikierron konseptia, koska prosessin taloudellisuus kasvaa. Tällä on myös kauaskantoista merkitystä, koska kalvoprosessit kuluttavat huomattavasti vähemmän energiaa kuin muut paperitehtaan sisäiseen vedenkäsittelyyn soveltuvat laitteet.

6. Kirjallisuutta

Nuortila-Jokinen, J., Choice of optimal membrane processes for economical treatment of paper machine clear filtrate. Doctoral Thesis, Research Papers 58, Lappeenranta University of Technology, Lappeenranta, 1997.

Nyström M., Mänttari M. and Nuortila-Jokinen J., Nanofiltration of pulp and paper effluents, In: Water Management, Purification and Conservation in Arid Climates. Eds. M.F.A. Goosen and W.H. Shayya, Technomic Publishing Company Inc. In press.

Nuortila-Jokinen, J., Kaipia, L., Nyström, M., Jähren, S. and Rintala, J., Internal purification of TMP clear filtrate with combined biological and membrane filtration method: a Preliminary study. Sep. Sci. Tech. 31(1996)7, 941-952.

Laitinen, N., Luonsi, A., Levänen, E., Grönroos, L., Mäntylä, T. and Nyström, M., Modified and unmodified alumina membranes in ultrafiltration of kraft bleachery effluents. Acta Polytechnica Scandinavica, Ch 247 (1997), 4-13.

Nyström, M. and Zhu, H., Characterization of cleaning results using combined flux and streaming potential methods. Journal of Membrane Science 137 (1997), 187-199.

Nyström, M., Kaipia, L. and Luque, S., Fouling and retention of nanofiltration membranes. Journal of Membrane Science 98 (1995), 249-262.

KERAAMIKALVO UUSIOVEDEN VALMISTUKSESSA - EKT 05

Niina Laitinen, Antero Luonsi, Erkki Levänen,
Tapio Mäntylä, Jari Vilén
Hämeen Ympäristökeskus
PL 297, 33101 Tampere
Puh.: 03-242 0111, Faksi: 03-242 0266
e-mail: luonsi.@pop.sci.fi

Abstract: Ceramic membrane in production of recycled water.

Applicability of ceramic ultrafiltration membrane modifications were studied with laboratory units to purify clear filtrate and biologically treated combined wastewater from high quality board manufacturing process for reuse. Also performance of polymeric membrane and ceramic membrane was compared. The performance of the membrane filtration cell, developed according to requirements of the fixed dimensions of ceramic membrane was compared with the performance of the cross-rotational commercial test unit (CR-filter) of polymeric membranes.

The quality of ultrafiltration permeate, namely suspended solids, turbidity and colour, was better than the quality of lake water used in the mill. The permeate fluxes were in the range of 60-75 l/m²h. The fouling layer primarily controlled the flux and the retention, leaving the effects of surface modifications as the secondary function. The flux was slightly higher with the biologically treated wastewater.

Differences in membrane material and pore size had an effect on the cleanability of the membranes. The polymeric membrane and the membrane with smaller pore size were easier to clean. Tests with the CR-filter showed that the rotor increases shear forces, reduces the filtration resistance and thus increases the flux compared to the cell for ceramic membranes where the increase of shear forces can be done by increasing the flow velocities.

1. Johdanto

Sellu- ja paperiteollisuudessa kehittyneemmät puhdistustekniikat, kuten haihdutus ja kalvosuodatus, alkavat tulla tarpeellisiksi vedenkulutuksen laskiessa tasolle 10 m³/tuotetonni. Viime aikoina kalvosuodatusta on tutkittu metsäteollisuuden eri jätevesijakeille ja joitain toimivia sovellutuskohhteita on löydetty. Metsäteollisuuden nykyisissä sovelluksissa kalvomateriaalina on yleisimmin erilaiset polymeerit. Keraamikalvojen etuna polymeerikalvoihin nähden on niiden suurempi mekaaninen, kemiallinen ja termien kestävyys, jotka käytännön sovellutuksissa mahdollistavat voimakkaammat pesujärjestelmät. [1, 2, 3]

2. Materiaalit ja menetelmät

2.1 Suodatuskalvot

Tampereen teknillisen korkeakoulun materiaaliopin laitoksella valmistettiin kokeita varten keraamisia suodatuskalvoja, joiden huokoskoot olivat 100 nm. Valmistetuista kalvoista osassa oli puhdas alumiinioksidi suodatuskerroksena, osassa titaanidioksidimodifioitu alumiinioksidipinta ja osassa magnesiumoksidilla modifioitu alumiinioksidipinta. Suodatuskoeajoissa käytettyjen kalvojen ominaisuudet on esitetty taulukossa 1. Modifioinneilla pyrittiin vaikuttamaan alumiinioksidin pintavaraus- ja pintaenergiaominaisuuksiin.

Taulukko 1. Koeajoissa Pirkanmaan ympäristökeskuksen suodatuslaitteessa käytettyjen kalvojen ominaisuudet.

Kalvon koodi	Suodattava pintakerros	Huokoskoko / cut-off	Suodatuspinta-ala, cm ²	Vesivuo, l/m ² h ^{a)}
R10	α -Al ₂ O ₃	0,1 μ m	366	450
R11p	C30	30 kDa	328	300
R11c	α -Al ₂ O ₃	1,25 μ m	328	980
R12	α -Al ₂ O ₃	0,1 μ m	358	410
M1A	TiO ₂ -modifioitu α -Al ₂ O ₃	0,1 μ m	362	330
M2A	-”-	0,1 μ m	352	370
M5A	-”-	0,1 μ m	360	300
M18B	MgO-modifioitu α -Al ₂ O ₃	0,1 μ m	351	280
M16B	-”-	0,1 μ m	354	280

^{a)} Mitattu vesijohtovedellä 2,0 bar:n paineessa ja 25°C:een lämpötilassa.

2.2 Tutkitut vesijakeet

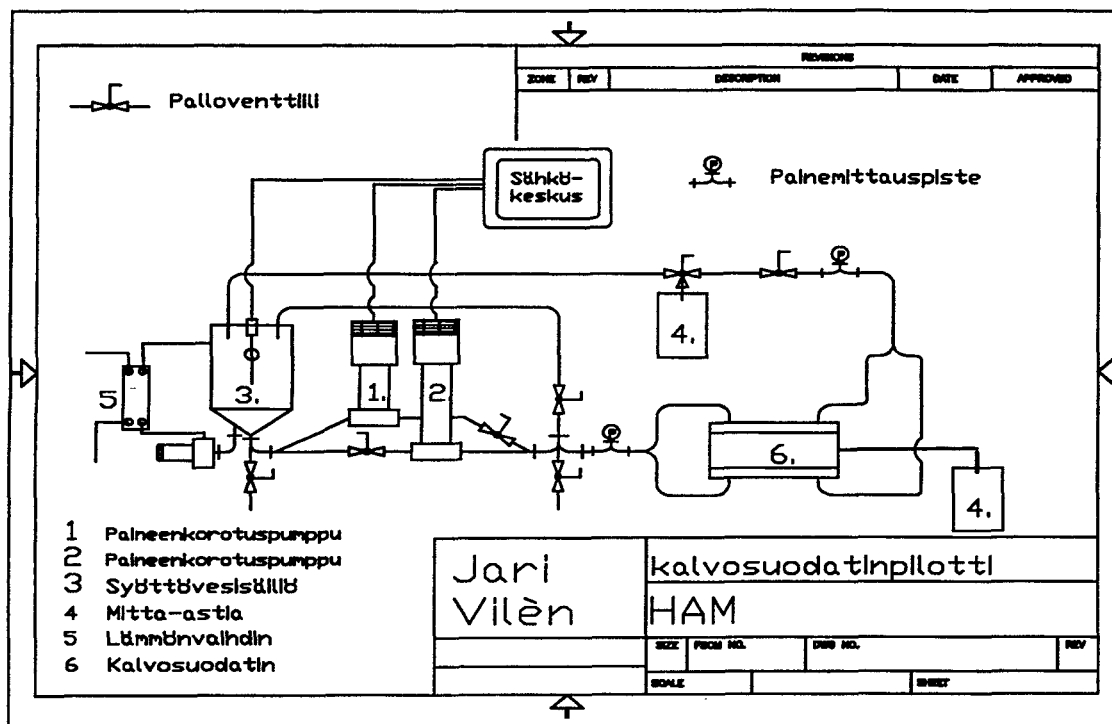
Tutkitut vesijakeet olivat Kyron kartonkitehtaalta, jonka vuosittainen tuotantokapasiteetti on 110 000 tonnia korkealaatuista pakkauskartonkia ja 100 000 tonnia tapettipaperia. Tutkitut vesijakeet olivat biologiselta puhdistamolta poistuva jätevesi ja kiekko-suotimen kirkassuodos. Tehtaalla käytettävän raakaveden ja kemiallisesti puhdistetun veden sekä tutkittujen jätevesien ominaisuudet on esitetty taulukossa 2.

Taulukko 2. Raakaveden, kemiallisesti puhdistetun veden ja tutkittujen jätevesijakeiden ominaisuudet. L#, # = alle määritysrajan, joka on #, #, n.m. = ei mitattu.

	Raakavesi (Kyrösjärvi)	Kemiallisesti puhdistettu vesi	Kirkas- suodos	Biologisesti puh- distettu jätevesi
pH, -	6,7	6,8	6,0	7,5-7,8
Johtokyky, mS/m	5,1	11,1	130	140-160
Sameus, NTU	1,9	0,24	18	40-110
Väri, mg Pt/l	70	5,0	50	175-330
Absorbanssi 280 nm, -	n.m.	n.m.	2,2	0,60-0,89
Kiintoaine, mg/l	2,0	10,4	23	40-180
COD _{Cr} , mg/l	32	11	640	120-260

2.3 Suodatuskoeajot

Keraamikalvokoeajot suoritettiin kuvan 1 mukaisella laitteistolla. Keraamikalvojen rakenne määräytyi käytettyjen teollisten kalvopohjien ja käytössä olleen kalvopinnan valmistustekniikan perusteella kaksipuoleiseksi tasokalvoksi, josta permeaatti poistettiin kalvopintojen välistä.



Kuva 1 Pirkanmaan ympäristökeskuksen suodatuslaitteisto.

Taulukko 3. Keraamikalvoilla suoritettujen ultrasuodatuskoeajojen ajoparametrit.

Koeajo	Syöttö liuos	Syötön määrä, l	Paine, bar	Lämpötila, °C	Ohivirtausnopeus, m/s	Kalvo
KYROK1	kiekkosuotimen kirkassuodos	103	1,0	26-27	0,8	M18B
KYROK2	-”-	100	1,0	25-27	0,8	M1A
KYROK3	-”-	128	1,0	23-26	0,8	R10
KYROB1	biologisesti puhdistettu jätevesi	109	1,0	24-25	1,0	M5A
KYROB2	-”-	110	1,0	24-25	1,0	M16B
KYROB3	-”-	106	1,0	24-26	0,8	R12
KYROB4	-”-	110	1,0	23-25	1,0	R11p
KYROB5	-”-	108	1,0	24	1,0	M2A
KYROB6	-”-	153	1,0	23-24	1,0	R11c

Kalvon pysyvän tukkeutumisen määrittämiseksi mitattiin vesivuo ennen ja jälkeen koeajon. Vesivuo mitattiin vesijohtovedellä 1,0 bar:n paineessa. Koeajon jälkeen ennen vesivuo mittausta laitteistoa huuhdeltiin puoli tuntia vesijohtovedellä. Huuhtelun aikana vesi vaihdettiin uuteen vähintään kolmesti. Huuhtelu suoritettiin alle 0,5 bar:n paineessa ja 1,2 m/s:n ohivirtausnopeudella. Koeajon aikana mitattiin permeaattivuo ja otettiin näytteet analyysijä varten. Koeajojen olosuhteet on esitetty taulukossa 3. Pirkanmaan ympäristökeskuksen suodatuslaitetta varten vertailussa käytetty polymeerikalvo, C30, liimattiin keraamisen kalvopohjan päälle (kalvo R11p).

CR-suodattimella tehtiin joitain koeajoja keraamikalvosuodatuksissa käytetyn laitteen toimivuuden selvittämiseksi. Koeajoissa käytettiin C30-kalvoa, jonka suodatuspinta-ala oli 0,033 m²:ä. Koeajot suoritettiin samaan tapaan kuin Pirkanmaan ympäristökeskuksen suodatuslaitteella. Taulukossa 4 on esitetty CR-suodattimella suoritettut koeajot ja niiden ajo-olosuhteet. Kaikissa tehdyissä koeajoissa käytettiin samaa kalvoa, koska kalvon vesivuo ei alentunut merkittävästi. Koeajojen välissä kalvo huuhdeltiin vesijohtovedellä 0,5 bar:n paineessa ja roottorin kehänopeudella 12 m/s. Koeajossa KBCR4 testattiin roottorin pyörimisnopeuden vaikutusta suodosvuohon alentamalla roottorin pyörimisnopeutta asteittain 1030 rpm:sta 0 rpm:een ja sitten nostamalla asteittain takaisin 1010 rpm:een.

Taulukko 4. CR-suodattimella suoritettujen koeajojen olosuhteet.

Koeajo	Syötön määrä, l	Suodatus-paine, bar	Suodatus-lämpötila, °C	Roottorin kehänopeus, m/s	Kalvo
KBCR1	12	0,8	16-26	9,8	C30
KBCR2	25	0,8	18-24	10,0	C30
KBCR3	25	1,0	21-25	10,0	C30
KBCR4	11	0,8	23-29	0-11	C30

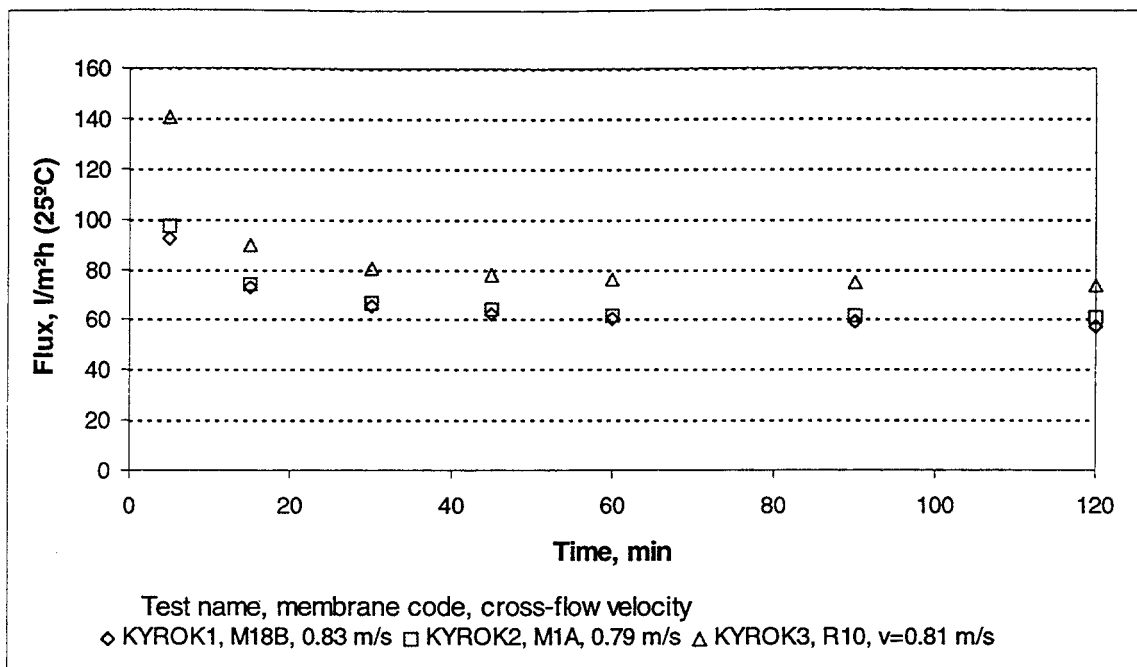
2.4 Analyysimenetelmät

Alkuperäisestä kirkassuodoksesta, permeaatti- ja konsentraattinäytteistä analysoitiin pH, johtokyky, sameus, väri, jäännöslignini (absorbanssit aallonpituuksilla 280 nm:ä ja 400 nm:ä), kiintoaine, kemiallinen hapen kulutus (COD_{Cr}), orgaaninen hiili (TOC), rauta- ja sulfaatti-ionit. Biologisesti puhdistetusta jätevedestä mitattiin lisäksi haihdutusjäännös, hehkutusjäännös, hehkutushäviö, biologinen hapen kulutus (BOD₇), kokonaistyyppi, kokonaisfosfori, kloridi, fosfaatti, mangaani, kalsium ja natrium. Biologisesti puhdistetun veden runsaan kiintoainepitoisuuden vuoksi orgaaninen hiili, jouduttiin määrittämään 0,45 µm suodattimella suodatetusta näytteestä (liuennut orgaaninen hiili, DOC).

3. Tulokset ja tulosten käsittely

3.1 Kirkassuodos

Tutkittu kirkassuodos oli neutraalia, vaalean keltaista, hieman sameaa ja se sisälsi noin 23 mg/l kiintoainetta (taulukko 2). Eri kalvomodifikaatioilla saavutetut permeaattivuot on esitetty kuvassa 2. Modifioimattomalla alumiinioksidikalvolla oli paras vesivuo (taulukko 1) ja paras permeaattivuo (73 l/m²h). Modifioitujen kalvojen vesivuot olivat hieman alhaisemmat, mikä viittaa siihen, että modifiointiaine olisi hieman pienentänyt huokoskokoa. Permeaattivuot modifioituilla kalvoilla olivat 57-61 l/m²h. Vesivuot suodatusajon jälkeen olivat merkittävästi alhaisemmat modifioituilla kalvoilla.



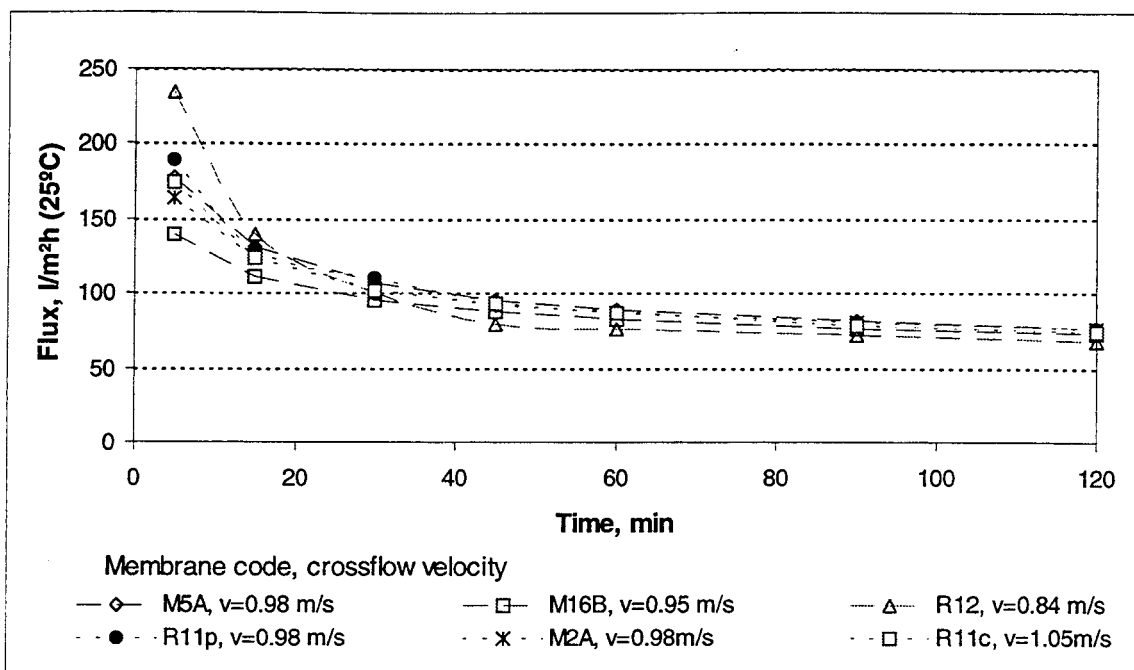
Kuva 2. Kartonkitehtaan kiekkosuodattimen kirkassuodoksen ultrasuodatuksella saavutetut permeaattivuot. Suodatuspaine 1,0 bar.

Kirkassuodoksen suodatuksessa saatu permeaatti oli neutraalia (pH 7,0), kirkasta (sameus 0,21 NTU) ja lähes kiintoaineetonta (kiintoainepitoisuus $\leq 0,4$ mg/l). Permeaatin väri oli 20 mg Pt/l, COD_{Cr} 500 mg/l, TOC 190 mg/l ja johtokyky 130 mS/m. Verrattaessa permeaatin laatua taulukossa 2 esitettyihin arvoihin, voidaan todeta että kiintoaineen ja sameuden osalta saatu permeaatti on laadultaan yhtä hyvää kuin tehtaan käyttämä kemiallisesti puhdistettu vesi ja värin osalta parempaa kuin tehtaan käyttämä raakavesi. Permeaatissa on kuitenkin raakavettä enemmän liuenneita orgaanisia ja epäorgaanisia aineita. Eri kalvomodifikaatioilla saadut permeaatit olivat laadultaan samanlaisia.

3.2 Biologisesti puhdistettu jätevesi

Biologisesti puhdistettu jätevesi oli neutraalia, väriltään ruskeaa, sameaa ja se sisälsi noin 50 mg/l:ssa kiintoainetta, kun biologinen puhdistus toimi normaalisti (taulukko 2). Biologisessa puhdistusprosessissa oli häiriöitä 29.9.1997 ja jälkiselkeytyksestä karkasi lietettä. Tämän seurauksena eri aineiden pitoisuudet, fosfaattia ja sulfaattia lukuunottamatta, olivat normaalitilannetta korkeammat.

Eri kalvoilla saavutetut permeaattivuot on esitetty kuvassa 3. Kuten kuvasta näkyy permeaattivuot olivat kahden tunnin suodatuksen jälkeen lähes samanlaiset kaikilla kalvomodifikaatioilla, vaikka vesivuon arvot ennen suodatusajoa eri kalvoilla (taulukko 1) poikkesivatkin toisistaan. Kalvon R12 permeaattivuon nopea aleneminen ajon alussa johtune koeajossa olleista ongelmista, joiden takia ohivirtausnopeus oli ajon ensimmäiset 30-40 min vain 0,5 m/s normaalin 1,0 m/s asemesta. Alhaisemmalla ohivirtausnopeudella kalvon pinnalle muodostuu paksumpi konsentraatiopolarisaatiokerros ja/tai suodatuskakku, joka aiheuttaa permeaattivuon suuremman ja nopeamman alenemisen.



Kuva 3. Kartonkitehtaan biologisesti puhdistetun jäteveden ultrasuodatuksen permeaattivuot. Suodatuspaine 1.0 bar.

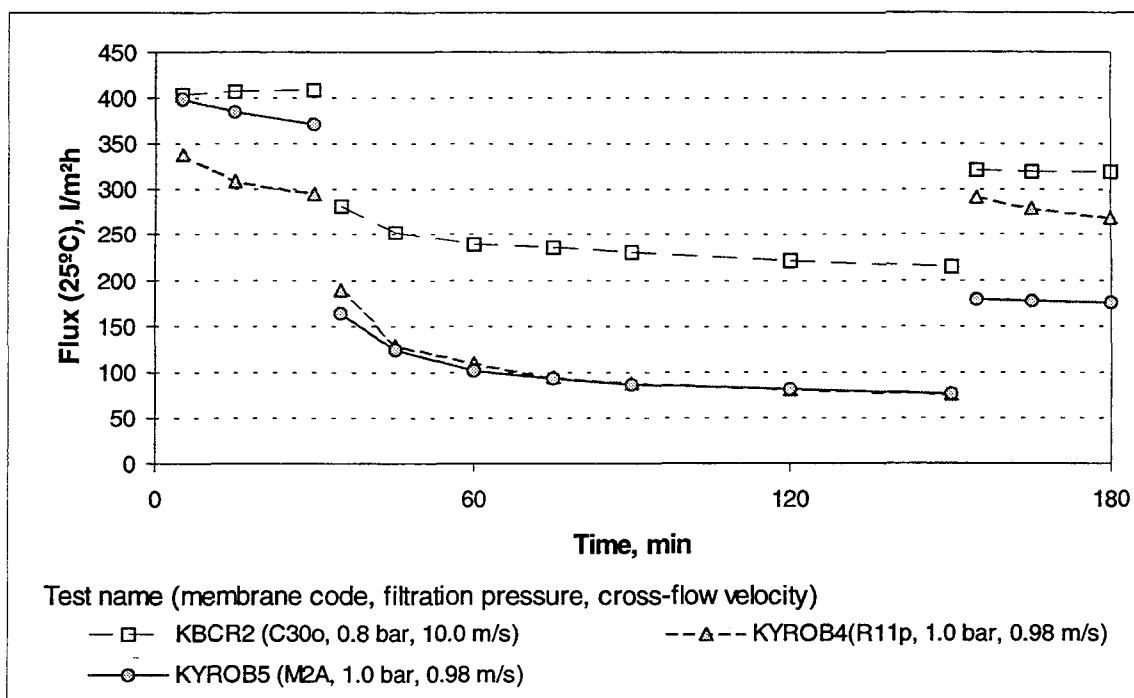
Biologisesti puhdistetun jäteveden ultrasuodatuksessa saatu permeaatti oli neutraalia, kirkasta ja lähes kiintoaineetonta. Suurin osa suurimolekyylisestä orgaanisesta aineesta poistuu suodatuksessa, kuten biologisen ja kemiallisen hapenkulutuksen sekä UV-absorptioiden aleneminen osoittivat. Merkittävä BOD₇-vähenemä kertonee huomattavan osan biologisesta hapenkulutuksesta aiheutuvan karkaavan biomassan hapenkulutuksesta. Sitä vastoin ultrasuodatuksen vaikutus helposti hajoavaan pienimolekyyliseen ja liuenneeseen materiaaliin lienee vähäinen. Liuenneet aineet jäivät permeaattiin, kuten liuenneen orgaanisen hiilen pitoisuudet osoittivat. Epäorgaanisista yhdisteistä rauta poistui hyvin ja sen pitoisuus permeaatissa oli alhainen. Myös mangaani poistui hyvin silloin, kun sen pitoisuus syötössä oli suhteellisen pieni (190 µg/l), mutta pitoisuuden noustessa korkeaksi (1670 µg/l) mangaanin pidätyminen huononi. Rauta ja mangaani ovat vedessä luultavasti kompleksoituneina tai muuten sitoutuneina suurempiin molekyyleihin, mikä selittää niiden hyvän pidätyksen. Fosfori poistui hyvin, kun fosfaattia oli vain vähän. Fosfaatin määrän lisääntyessä fosforin retentio laski.

Keraamikalvolla ja polymeerikalvolla suoritettujen rinnakkaisten koeajojen perusteella molempien kalvojen vuo- ja retentio-ominaisuudet olivat hyvin samanlaiset. Ainoa havaittava ero oli polymeerikalvon alhaisempi tukkeutuminen. Myöskään verrattaessa eri huokoskoon omaavia keraamikalvoja ei vuoarvoissa ja retentioissa ollut suuria eroja. Sekä mikrosuodatuskalvolla (huokoskoko 1,25 µm) että ultrasuodatuskalvolla (0,1 µm) saavutettiin samanlaiset permeaattivuot vaikka mikrosuodatuskalvon vesivuo alussa olikin lähes kolminkertainen (taulukko 1). Suurihuokoinen kalvo tukkeutui kuitenkin enemmän. Mikrosuodatuskalvon vesivuo suodatusajon jälkeen oli samalla tasolla kuin ultrasuodatuskalvojen. Alhaiset vuo- ja retentio-ominaisuudet määräytyivät Pirkanmaan ympäristökeskuksen suodatuslaitteistolla ensisijaisesti kennossa olevien virtausolosuhteiden perusteella. Vaikka ohivirtausnopeudella 0,86 m/s Reynolds-luvut kennossa oli-

vat 17600 ja virtaus turbulentista (putkissa virtaus on turbulentista Re-luvun arvoilla yli 4000 [4]), niin ilmeisesti turbulentisuus ei kuitenkaan ollut riittävän voimakasta.

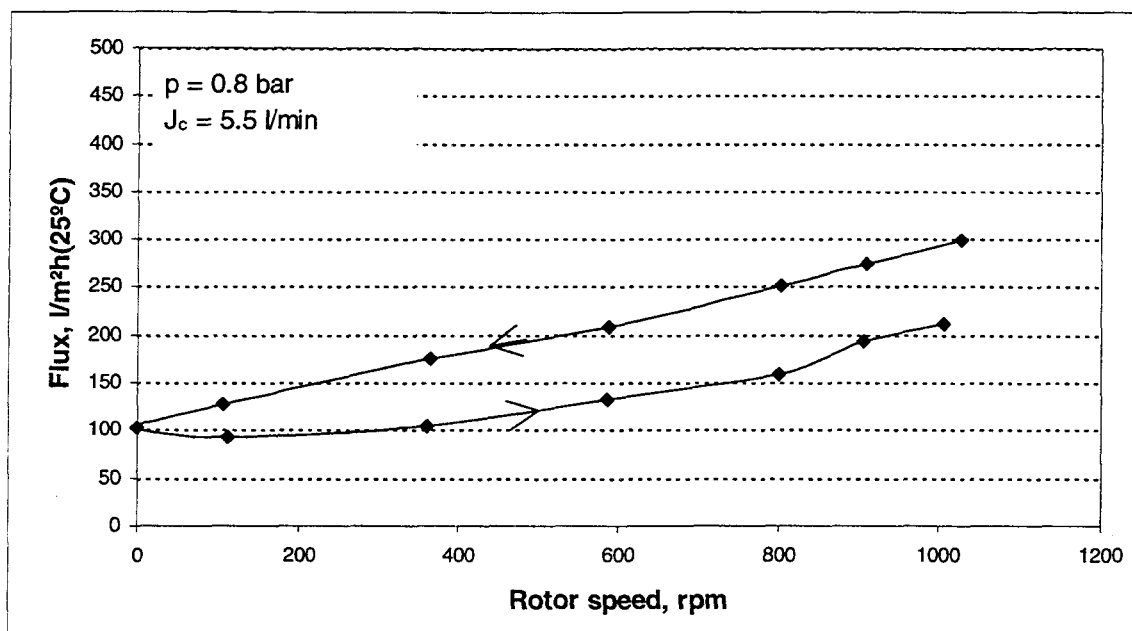
3.3 CR-suodattimen ja Pirkanmaan ympäristökeskuksen suodattimen vertailu

CR-suodattimessa roottorin synnyttämät leikkausvoimat alentavat merkittävästi kalvon pinnalle syntyvän kerroksen aiheuttamaa suodatusvastusta. Kalvon pinnalla olevan kerroksen aiheuttama vastus Pirkanmaan ympäristökeskuksen suodatuslaitteessa on lähes seitsenkertainen CR-suodattimeen verrattuna ja tästä johtuen CR-suodattimella biologisesti puhdistetulle vedelle saatava vuo oli kolminkertainen verrattuna Pirkanmaan ympäristökeskuksen suodatuslaitteella saatuun vuohon. Kuvassa 4 on verrattu CR-suodattimella ja Pirkanmaan ympäristökeskuksen suodattimella saatuja vuoarvoja toisiinsa. Molempien suodattimien permeaattit olivat laadultaan hyvin samanlaisia



Kuva 4. CR-suodattimella (KBCR) ja Pirkanmaan ympäristökeskuksen suodattimella (KYROB) biologisesti puhdistetulle jätevedelle ultrasuodatuksessa saadut permeaattivuoarvot

Koeajossa KBCR4 testattiin roottorin pyörimisnopeuden vaikutusta suodosvuohon. Kuten kuvasta 5 nähdään, laskettaessa roottorin pyörimisnopeutta suodosvuo alenee. Kun pyörimisnopeutta alettiin uudelleen nostaa, vuo palautui n. 70%:iin siitä tasosta, jolla se oli ollut ennen pyörimisnopeuden alentamista. Tämä osoittaa pyörimisnopeuden aiheuttamien leikkausvoimien suuren merkityksen kalvon tukkeutumisessa.



Kuva 5. Kartonkitehtaan biologisesti puhdistetulla jätevedellä CR-suodattimella tehdyn koeajon, KBCR4, permeaattivuo roottorin pyörimisnopeuden funktiona. p = suodatuspaine, J_c = konsentraatin tilavuusvirta.

4. Johtopäätökset

Projekti oli esiselvitys keraamikalvon käytöstä uusioveden valmistukseen. Tutkimuksessa käytettiin keraamikalvoille Pirkanmaan ympäristökeskuksen suodatuslaitteistoa, jonka kennon rakenne pohjautui keraamikalvojen valmistustekniikan asettamiin vaatimuksiin. Keraami- ja polymeerikalvon keskinäistä vertaamista varten polymeerikalvo liimattiin keraamikalvopohjalle ja näin saadulla kalvolla tehtiin koeajo Pirkanmaan ympäristökeskuksen laitteella. Joitain koeajoja tehtiin metsäteollisuudessa jo käytössä olevalla CR-suodattimella laitteistojen toimivuuden vertaamiseksi. Tutkimuksessa käytetyt jätevedet olivat korkealaatuisen pakkauskartongin valmistusprosessin kiekkosuotimen kirkassuodos ja kartonkitehtaan biologiselta puhdistamolalta lähtevä jätevesi.

Kaikilla käytetyillä kalvoilla saatiin lähes samansuuruiset vuot, 60-75 l/m²h, riippumatta kalvomateriaalista, kalvon modifioinnista tai huokoskoosta, sillä virtausolosuhteet Pirkanmaan ympäristökeskuksen suodatuskennossa osoittautuivat sellaisiksi, että kalvon pinnalle muodostuva likakerros määräsi vuon ja retention. Kiekkosuotimen kirkassuodoksella saatiin hieman biologisesti puhdistettua jätevettä alhaisemmat vuoarvot.

Kalvomateriaali ja huokoskoko vaikuttivat kalvojen puhdistuvuuteen. Polymeerikalvo puhdistui keraamista paremmin ja pienihuokoisempi kalvo suurihuokoisempaa paremmin. Vertailevat kokeet CR-suodattimella osoittivat, että leikkausnopeuksien kasvu kalvon pinnan läheisyydessä pienentää kalvon pinnalle syntyvän likakerroksen aiheuttamaa vastusta ja siten parantaa suodosvuota.

Ultrasuodatuksella saatiin tutkituista vesijakeista poistettua kiintoaine ja sameus lähes täysin. Lisäksi hyvin poistuivat väri ja aallonpituudella 400 nm absorboivat yhdisteet. Biologisesti puhdistetusta vedestä poistuivat hyvin myös BOD₇, kokonaisfosfori, rauta ja alhaisemmillä syötön pitoisuuksilla myös mangaani. Saatu permeaatti on kiintoaineen, sameuden ja värin osalta laadultaan vähintään yhtä puhdasta kuin tehtaan käyttämä raakavesi. Permeaatissa on kuitenkin raakavettä enemmän liuenneita aineita.

5. Jatkotutkimusehdotukset

Suodatuksessa suurimman ongelman aiheuttavan likakerroksen poistamiseksi on kalvonpinnalle järjestettävä riittävät leikkausvoimat. Kaupallisissa sovellutuksissa tämä ongelma on ratkaistu rottorin (CR-suodatin), tärinän (VSEP-suodatin) tai virtausnopeuden avulla. Pirkanmaan ympäristökeskuksen suodatuslaitteiston kehittämistä on jatkettu siten, että ohivirtausnopeudet suuruusluokkaan yli 3 m/s on saavutettavissa. Alustavasti näyttäisi siltä, että saavutettava korkeampi ohivirtausnopeus parantaa permaattivuon arvoja.

Kalvomodifikaatioiden välisten pintaominaisuuksien erojen selvittämistä tullaan myös jatkamaan. Keraamiset suodatuskalvot näyttäisivät adsorboivan enemmän yhdisteitä itseensä kuin polymeerikalvot ja tämän takia on selvitettävä, millaisilla kalvomodifikaatioilla alhaisempi adsorptio on mahdollista ja kuinka tällaiset vähemmän adsorboivat kalvot käyttäytyvät jätevesissä. Myös huokoskoon pienentämisen vaikutuksia jätevesien suodatuksessa kannattaisi selvittää, koska näyttää siltä, että pienempihuukoilla kalvoilla kalvojen likaantuminen on vähäisempää ja puhdistettavuus parempi.

Keraamikalvojen suodatustutkimuksissa kannattanee jatkossa keskittyä sellaisiin prosesseihin ja vesijakeisiin, joiden asettamat kemialliset, mekaaniset tai termiset vaatimukset ovat polymeerikalvoille liian vaativia. Tällaisia vesiä löytyy lähinnä elintarvike-, lääke- ja kemianteollisuuden piiristä. Metsäteollisuudessa ainoastaan sellunvalmistusprosessista saattaa löytyä sellaisia vesijakeita, joiden käsittely polymeerikalvoilla ei onnistu ja joita näin ollen voitaisiin ajatella käsiteltävän keraamikalvoilla.

6. Kirjallisuus

Paatero, J., Membraanitekniikka kierto-vesien puhdistuksessa, AEL/METSKO Paperitehtaan suljetut vesikierron, P907103/97 XIV, 10.-11.12.1997, Tikkurila

Sutela, T., Ultrasuodatus Kirkniemen tehtaalla -kokemuksia, AEL/METSKO Paperitehtaan suljetut vesikierron, P907103/97 XV, 10.-11.12.1997, Tikkurila

Bhave, R.R. (ed.), Inorganic membranes: synthesis, characteristics and applications, Van Nostrand Reinhold, New York, 1991, s. 26

Coulson, J.M., Richardson, J.F., Backhurst, J.R., Harker, J.H., Chemical Engineering, Vol.1, 4th Ed., Pergamon Press, Oxford, England, 1990, s. 50

HAPETUSTEKNIKOIDEN KÄYTTÖ METSÄTEOLLISUUDEN VESIKIERTOJEN SULKEMISESSA - EKT 04

Arto Laari¹, Susanna Korhonen², Juha Kallas¹, Tuula Tuhkanen³

¹ LTKK, PL 20, 53851 Lappeenranta

Puh.: 05-621 2150, Faksi: 05-621 2199, e-mail: Arto.Laari@lut.fi

Puh.: 05-621 2132, Faksi: 05-621 2199, e-mail: Juha.Kallas@lut.fi

² Kuopion Yliopisto, PL 1627, 70211 Kuopio,

Faksi: 017-162 478, e-mail: Susanna.Korhonen@uku.fi

³ Mikkelin AKK, PL 181, 50101 Mikkeli,

Puh.: 015-355 6418, Faksi: 015-355 6377,

e-mail: Tuula.Tuhkanen@mikkeli.ami.fi

Abstract: Chemical oxidation methods in the closure of paper mill water circulations

When water circulations are closed some harmful compounds tend to accumulate in the circulation waters. These compounds include lipophilic extractives, like resin and fatty acids, triglycerides and sterols, but also other compounds, like lignins, lignans and sugars. Microbial growth will increase due to elevated organic concentrations. The purpose of this project is to find out the possibilities of the use of ozonation and wet oxidation in the treatment of paper mill water circulations. In chemical oxidation organic matter is destroyed in oxidation reactions. Especially lipophilic extractives are selectively oxidated by ozone. Chemical oxidation reactions are carried out in gas-liquid reactors, where ozone or oxygen are transferred from gas to liquid phase where the oxidation reactions happen. One target of the project is to estimate kinetic parameters for different groups of compounds on the basis of experimental data. Kinetic parameters are then used in modelling of reactors and in estimation of process costs.

1. Tausta ja tavoite

Projekti on käynnistynyt 1.3.1998. Ohessa on esitetty projektin tutkimussuunnitelma.

Paperitehtaiden vesikiertojen sulkemisessa on tärkeä kontrolloida tarkasti vesien laadun muutoksia. Eräs mahdollinen ”munuainen” vesikiertojen sulkemisessa on otsonihapetus, joka voisi myös toimia yhdessä muiden munuaisten, kuten kalvoerotuksen tai haihdutuksen, kanssa. Otsonihapetuksessa tapahtuu vesissä olevien orgaanisten aineiden hapettuminen ja samalla myös desinfiointi. Vesissä on paperin valmistuksen kannalta haitallisia orgaanisia aineita, joita ovat ensisijaisesti lipofiiliset uuteaineet, ligniinit, lignaanit, mutta on myös muita orgaanisia aineita, esimerkiksi sokereita ja kuituja. Mikrobien määrä kiertoivedessä lisääntyy suhteellisen äkkiä.

Otsonihapetuksessa tapahtuvia kemiallisia ja mikrobiologisia muutoksia kiertovesissä ei ole toistaiseksi riittävästi selvitetty. Tässä tutkimuksessa Kuopion Yliopistolla ja tehtaalla suoritettavat otsonointikokeet on tarkoitettu näiden muutosten selvittämiseksi, yrittäen huomioida myös muodostuneita reaktiotuotteita. LTKK:lla kehitetään Kuopion koe-tulosten ja omien laboratoriokokeiden perusteella samanaikaisesti otsonointiprosessin matemaattista mallia tarkoituksena saada selville eri aineiden (aineryhmien) hajoamis-kinetiikka. Kehitettyä mallia voidaan käyttää otsonointireaktoreiden suunnittelussa ja otsonihapetuksen kustannusarvioinnissa. Myöhemmässä vaiheessa malli muutetaan so-pivaksi VTT:n tehtaan vesikiertojen simulointiohjelmalle.

Kiertovesien käsittelyssä haihdutuksella tai kalvoerotuksella kiertovesistä jäävät jäljel-le väkeviä konsentraatteja. Niiden käsittelyn eräänä mahdollisuutena on märkähapetus, joka tapahtuu korkeassa lämpötilassa ja paineessa hapella tai ilmalla ja on kilpaileva menetelmä konsentraattien jälkihaidutuksen ja polton kanssa. Märkähapetuksen mal-linnuksella on samat tavoitteet kuin otsonoinnin mallinnuksella: tehokkaampi laite-suunnittelu ja kustannusarvointi. Märkähapetuksen malli toimisi myös koko tehtaan vesien käsittelyn simulointiohjelman osana.

Yhteenvedona tutkimuksen tavoitteena on selvittää kemiallisten hapetusmenetelmien käyttömahdollisuudet paperitehtaan vesikiertojen sulkemisessa.

Tutkimus on kokonaisuudessa suunniteltu kahdeksi vuodeksi (1.3.1998 – 28.2.2000). Toisen vuoden suunnitelmaan kuuluvat tarpeen mukaan hapetuskokeet malliliuoksilla ja tulosten mukaan mallien tarkennus ja niiden lisääminen tehtaan vesikiertojen simuloin-tiohjelman.

2. Kemialliset hapetusmenetelmät

2.1 Otsonointi

Otsonikäsittelyn mahdollisuuksien selvittämiseksi on tutkimuskohteiksi valittu TMP -suodokset ja PK -kirkaste. Otsonointikokeet suoritetaan pääasiallisesti laboratorio-olosuhteissa puolipanos ja jatkuvatoimisella koelaitteella. Osa kokeista suoritetaan jat-kuvatoimisella reaktorilla tehdasolosuhteissa.

Muuttujina kokeissa käytetään seuraavia **prosessiparametreja**

- otsonin konsentraatio ilmassa tai hapessa
- ilman tai hapen virtaus
- käsiteltävän veden virtaus jatkuvatoimisessa laitteessa
- veden panoksen määrä puolipanoslaitteessa
- lämpötila ja pH
- kiintoaineen vaikutus (näytteet suodatettu tai ei)

Otsonointikokeissa **mitattavat ja analysoitavat suureet** ovat

- otsonin pitoisuus ilmassa
- otsonin pitoisuus vedessä
- mikrobiologiset analyysit
- kemialliset analyysit:
 - COD, TOC, väri, sameus
 - lipofiiliset uuteaineet
 - sokerit, ligniinit, lignaanit
 - mahdolliset reaktiotuotteet

Prosessin **mallinnusta** varten selvitetään **koetulosten** perustella

- orgaanisten aineiden tai aineryhmien hajoamiskinetiikka
- otsonin liukeneminen kiertoveteen (tasapainovakio) ja aineensiirtokapasiteetti
- sekoitusolosuhteet laboratoriolonnessa

Otsonointiprosessin mallintamisessa **teollisuusmitassa** on otettava huomioon laboratorikokeista poikkeavat virtausolosuhteet.

Mallinnuksen avulla

- suunnitellaan otsonin käytön kannalta tehokkaampia laitteita
- kehitetään otsonointikonseptia: sopiiko pelkkä otsonikäsittely, vai yhdessä muiden erotustekniikoiden kanssa
- arvioidaan otsonointiprosessin laite- ja käyttökustannuksia
- etsitään vesikiertojen kokonaisuuden simuloinnilla otsonointiprosessin oikeata paikkaa paperitehtaiden vesien käsittelyssä ja kehitetään sen mukaan käsittelykonseptia
- pohditaan otsonoinnin käyttöturvallisuuskäsitteitä

Otsonointiprosessin otsoninkulutuksen vähentämiseksi tutkitaan **katalyyttisen otsonoinnin mahdollisuuksia**. Valmistetaan ja kokeillaan muutama kirjallisuuden perusteella valittu katalyytti.

2.2 Märkähapetus

Märkähapetuksen mallintamista varten tarvittavasta koedatasta osa saadaan paperitehtaiden vesien konsentraattien käsittelyn panoskokeista (M. Nyströmin projektikokonaisuus), osa kokeita on suoritettava sen lisäksi. Laboratoriomitan panosreaktorin mallin avulla selvitetään märkähapetuksen kinetiikka. Seuraavaksi otetaan huomioon hapen aineensiirto teollisuuskolonnessa, kolonnin geometria ja virtausolosuhteet ja rakennetaan märkähapetuskolonnin malli, jolla on useita yhteisiä piirteitä otsonireaktorin mallin kanssa. Mallin perustella voidaan suunnitella teollisuuslaite, arvioida käsittelykustannuksia ja kehittää vesikiertojen sulkemiskonseptia.

ENTSYYMIT PAPERITEHTAAN KIERTOVEDEN KÄSITTELYSSÄ - EKT 06

Antti Mustranta ¹⁾, Rainer Ekman ²⁾, Peter Spetz ²⁾, Kari Luukko ³⁾ & Johanna Buchert, ¹⁾

VTT Bio- ja elintarviketekniikka

PL 1501, 02044 VTT

Puh.: 09-456 5146, Faksi: 09-455 2028

e-mail: johanna.buchert@vtt.fi.

²⁾ Åbo Akademi, Institutionen för skogsprodukternas kemi

³⁾ Teknillinen korkeakoulu, Paperitekniikan osasto

Abstract: Enzymatic treatment of paper mill process waters

Dissolved and colloidal substances (DCS) are dispersed into the process waters during different stages of pulp and paper production. These are lipophilic extractives (pitch), hydrophilic extractives (lignan) and carbohydrates, mainly hemicelluloses. These dissolved and colloidal substances accumulate during water circulation and results in impaired paper machine runnability. DCS can also interfere with wet-end process chemicals. In this project the chemical composition of the process waters of spruce TMP pulping have been characterized. Simultaneously, potential enzymes for modification of DCS has been produced and purified. The enzymatic treatments have been started with lipase acting on triglycerides present in extractives. The effect of enzymatic treatment on the properties of process waters and technical properties of the pulp have been evaluated.

1. Tausta

Mekaanisen massanvalmistuksen aikana puusta vapautuu prosessiveteen kuituperäisiä liukoisia ja kolloidaalisia (LK-) yhdisteitä, joiden määrä ja koostumus riippuu käytetystä puuraaka-aineesta ja kuidutustavasta. Mekaanisista massoista, kuten hierteestä ja hiokkeesta, siirtyy huomattavasti enemmän LK-aineita paperikoneen kiertoveteen kuin kemiallisista massoista. Mekaanisessa kuidutuksessa ja sitä seuraavissa käsittelyvaiheissa vapautuu 2-5 % puuaineksesta prosessiveteen. Koska merkittäviä kemiallisia muutoksia ei tapahdu, prosessivesissä esiintyy samoja orgaanisia aineita kuin puussa. Valkaisemattomasta kuusiherteestä vapautuvista LK-aineista yli 40 % on vesiliukoisia hiilihydraatteja, pääasiassa hemiselluloosaa. Niiden lisäksi vapautuu rasvaliukoisia uuteaineita, vesiliukoisia lignaaneja ja pienimolekyylisiä happoja. Perinteisessä mekaanisen massan valmistusmenetelmissä tuottolinjat on yleensä integroitu paperinvalmistukseen, jossa prosessivetenä käytetään mekaanisesta jauhatusprosessista saatua LK-aineita sisältävää vesifraktiota. Osa LK-aineista poistuu prosessista paperin mukana, mutta osa jää kiertoveteen. Vesikiertojen sulkeminen ja vedenkäytön vähentäminen paperitehtaissa johtaa prosessin toimivuuden ja tuotteiden laadun kannalta haitallisten aineiden pitoisuuksien nousuun. Prosessivesi voi huonontaa paperikoneen ajettavuutta tai lisätä orgaanista kuormitusta, jolloin tarvitaan ulkoista puhdistamista. Pihka-aineet

lisäävät katkoja paperikoneella, haittaavat prosessikemikaalien toimintaa ja huonontavat tuotteiden laatua mm laskemalla vaaleutta ja paperin lujuutta. Osa liunneista hiilihydraateista on anionisia lisäten kationisten paperikemikaalien kulutusta.

Puun uuteaineet ovat hyvin heterogeeninen yhdisteryhmä, joka sisältää useita huonosti veteen liukenevia komponentteja. Osa lipofiilisistä aineista kerääntyy vedessä yhdessä mikrohiukkasten kanssa kolloidisiksi pisaroiksi, jotka ainakin osittain stabiloituvat hiilihydraattien vaikutuksesta. Paperikoneen kiertovedessä kolloidisen, pihkaa sisältävän aineksen määrää säädellään polymeereillä, jotka flokkuloivat pihkakolloidit ja saostavat ne kuitujen pinnalle. Vesikiertojen sulkemisen seurauksena pihkapitoisuus kiertovedessä voi kuitenkin nousta niin korkeaksi, että pihkan saostaminen kuidun pinnalle heikentää lopputuotteen laatua.

LK-aineiden stabiilisuutta ja rakennetta on mahdollista modifioida hiilihydraatteihin ja uuteaineisiin vaikuttavilla entsyymeillä. Kiertovesissä olevan hienoaineen ominaisuuksia voidaan myös mahdollisesti parantaa entsyymikäsittelyjen avulla.

2. Projektin tavoitteet

Paperitehtaan vesikiertojen sulkeminen aiheuttaa ajettavuuden kannalta haitallisten liunneiden ja kolloidaalisten yhdisteiden sekä hienoaineeseen sitoutuneen häiriöaineen pitoisuuksien kasvua kiertovesissä. Tutkimuksen tavoitteena on käsitellä entsyymaattisesti kiertovedessä olevia haitallisia yhdisteitä siten, että paperikoneen ajettavuus ei huonone vesikiertoja suljettaessa ja tuoreveden määrää vähennettäessä. Tavoitteena on myös selvittää missä paperinvalmistusprosessin vaiheessa kiertoveden entsyymaattinen käsittely on tehokkainta; paperikoneella, mekaanisen massan valkaisuissa vai massanvalmistuksessa.

3. Projektin toteutus

Tutkimuksessa käytetään mekaanisista massoista (TMP ja PGW) laboratoriossa valmistettuja liunneita ja kolloidaalisia yhdisteitä sisältäviä vesiä sekä mekaanista massaa käyttävän paperikonelinjan kiertovesiä, joita käsitellään uuteaineisiin ja hiilihydraatteihin vaikuttavilla entsyymeillä. Entsyymaattisissa menetelmissä käytetään itse tuotettuja ja puhdistettuja entsyymejä sekä kaupallisista entsyymipreparaateista eristettyjä entsyymejä. Muutokset prosessivesien kemiallisessa koostumuksessa analysoidaan HPLC:n ja GC:n avulla. Entsyymikäsittelyillä kiertovesillä valmistettujen massa-arkkien lujuus- ja optiset ominaisuudet selvitetään standardimenetelmillä. Arkkien pinnan koostumuksessa tapahtuneet muutokset analysoidaan ESCAn avulla.

4. Projektin tulokset

4.1 Prosessivesien karakterisointi

Termomekaanisen (TMP) kuusihierteen ja painehiokkeen (PGW) valmistuksesta saatujen prosessivesien kemiallista koostumusta karakterisoitiin. Hierteestä liukenee kiertoveteen enemmän puuperäisiä aineita kuin hiokkeesta, mutta LK-aineiden suhteellinen koostumus on molemmissa lähes samanlainen. Vesien sisältämät orgaaniset yhdisteet koostuivat pääasiassa hiilihydraateista, uuteaineista ja ligniinistä (Taulukko 1). Hiilihydraateista pääosa oli hemiselluloosafraktiosta liuennutta asetyloitua galaktoglukomannaania. Lisäksi vesissä oli pieniä määriä arabinoglukuronoksylaania, pektiiniä ja galaktaania (Taulukko 2). Lipofiilisistä uuteaineista kolmasosa oli triglyseridejä (Taulukko 3).

Taulukko 1. TMP-prosessiveden kuiva-aineen kemiallinen koostumus

YHDISTE	PITOISUUS % KUIVA-AINEESTA
Ligniini	10,8
Uuteaineet	5,8
Hiilihydraatit	34,6
Tuhka	30,5
Yhteensä	81,7

Taulukko 2. TMP-prosessiveden sisältämän hiilihydraattifraktion koostumus

HIILIHYDRAATTI	PITOISUUS % KUIVA-AINEESTA
Ksylaani	0,8
Glukomannaani	20,9
Pektiini	0,6
Selluloosa	8,5
Galaktaani	2,1
Arabinaani	1,7
Yhteensä	34,6

Taulukko 3. TMP-veden uuteaineiden koostumus

YHDISTE	PITOISUUS % KUIVA-AINEESTA
<i>Lipofiiliset:</i>	
<i>vapaat rasvahapot</i>	0,09
<i>triglyseridit</i>	0,43
<i>steryyliesterit</i>	0,37
<i>sitosteroli</i>	0,20
<i>hartsihapot</i>	0,11
<i>Vesiliukoiset:</i>	
<i>lignaanit</i>	4,58
<i>Yhteensä</i>	5,79

4.2 LK-aineisiin vaikuttavat entsyymit

Entsyaattisilla menetelmillä on mahdollista modifioida kiertoveden LK-aineita ja hienoa-aineesta siten, että veden uudelleenkäyttö on mahdollista tai se soveltuu paremmin käsiteltäväksi perinteisillä puhdistusmenetelmillä. Entsyaattityyppejä varioimalla voidaan vaikuttaa eri tavoin LK-aineisiin. Entsyaattien avulla voidaan hiilihydraatteja modifioida niin, että hiilihydraatin molekyylipaino alenee tai toisaalta siten, että hiilihydraatin liukoisuus muuttuu sivuryhmien poiston seurauksena. Uuteaineisiin vaikuttavilla entsyaateilla voidaan niiden liukoisuutta muuttaa. Taulukkoon 4 on koottu projektissa käytettäviä entsyaatteja.

Taulukko 4. Projektissa käytettävät LK-aineisiin vaikuttavat entsyaatit

LK - AINE	ENTSYMI	ORGANISMI	VIITE
<i>Galaktogluko-mannaani</i>	<i>Mannanaasi</i>	<i>Trichoderma reesei</i>	<i>Stålbrand et al. 1993</i>
	<i>α-Galaktosidaasi</i>	<i>Penicillium simplicissimum</i>	<i>Luonteri et al. 1998</i>
	<i>Asetyylimannaani-esteraasi</i>	<i>Aspergillus oryzae</i>	<i>Tenkanen et al. 1995</i>
<i>Arabinoglukuronoksyalaani</i>	<i>Ksylanaasi</i>	<i>Trichoderma reesei</i>	<i>Tenkanen et al. 1992</i>
	<i>α-Arabinosidaasi</i>	<i>Aspergillus terreus</i>	<i>Luonteri et al. 1995</i>
	<i>α-Glukuronidaasi</i>	<i>Trichoderma reesei</i>	<i>Siika-aho et al. 1994</i>
<i>Pektiini</i>	<i>Polygalakturonidaasi</i>	<i>Aspergillus niger</i>	<i>Thornton 1994</i>
	<i>Pektiinimetyyliesteri</i>	<i>Aspergillus niger</i>	
<i>Ligniini</i>	<i>Lakkaasi</i>	<i>Trametes hirsuta</i>	<i>Poppius-Levlin et al. 1997</i>
<i>Uuteaineet</i>	<i>Lipaasi</i>	<i>Aspergillus niger</i>	<i>Fujita et al. 1992</i>

4.3 Prosessivesien entsyymaattinen käsittely

Kiertovesien entsyymaattisten käsittelyjen tavoitteena on vaikuttaa ainoastaan LK-aineiden sisältämiin hiilihydraatteihin tai uuteaineisiin tai modifioida näitä yhdisteitä samanaikaisesti. Entsyymikäsittelyissä pyritään hiilihydraattiosan pilkkomiseen tai sen modifioimiseen siten, että hiilihydraattien molekyylipaino ei alene, mutta kolloidaalisen materiaalin ominaisuudet muuttuvat. Prosessivesien entsyymaattiset käsittelyt on aloitettu uuteaineiden sisältämiä triglyseridejä pilkkovalla lipaasientsyymillä. Triglyseridien pilkkominen prosessivesissä vapaiksi rasvahapoiksi ja glyseroliksi vaikutti massasta tehtyjen arkkien ominaisuuksiin. Arkkien uuteainepitoisuus väheni ja uuteainekoostumus muuttui. Samoin uuteaineiden peittoaste kuidun pinnalla aleni ESCA:lla mitattuna.

Prosessivesissä olevan galaktoglukomannaanin modifiointi on aloitettu. Noin 60 % glukomannaanin galaktoosisivuryhmistä ja lähes kaikki asetyylisivuryhmät voidaan poistaa entsyymaattisesti. Tällöin glukomannaanin liukoisuus muuttuu ja se saostuu takaisin kuitujen pinnoille.

5. Projektin jatkosuunnitelmat

Prosessivesien entsyymaattisia käsittelyjä jatketaan lipaasilla ja hiilihydraatteihin vaikuttavilla entsyymeillä ja selvitetään niiden vaikutus prosessivesien LK-aineiden ja massojen ominaisuuksiin. Lisäksi entsyymikäsittelyjen vaikutus hienoaineen ominaisuuksiin, erityisesti sitoutumispotentiaaliin selvitetään.

6. Viitteet

Fujita, Y., Awaji, H., Matsukura, M., Hata, K., Shimoto, H., Sharyo, M., Sakaguchi, H. ja Gibson, K. (1992). Recent advances in enzymatic pitch control. *Tappi J.* 75:117-122.

Luonteri, E., Siika-aho, M., Tenkanen, M. ja Viikari, L. (1995) Purification and characterization of three α -arabinosidases from *Aspergillus terreus*. *J. Biotechnol.* 38:279-291.

Luonteri, E., Tenkanen, M. ja Viikari, L. (1998) Substrate specificity of *Penicillium simplicissimum* α -galactosidases. *Enzyme Microb. Technol.* 22: 187-192.

Poppius-Levlin, K., Wang, W., Tamminen, T., Hortling, B., Viikari, L. ja Niku-Paavola, M-L. (1997) Effects of laccase/HBT treatment on pulp and lignin structures. 9th Int. Symp. Wood Pulping Chem. Proc. Montreal F3:1-5.

Siika-aho, M., Tenkanen, M., Buchert, J., Puls, J. ja Viikari, L. (1994) An α -glucuronidase from *Trichoderma reesei* RUT C-30. *Enzyme Microb. Technol.* 16:813-819.

Stålbrand, H., Siika-aho, M., Tenkanen, M., ja Viikari, L. (1993) Purification and characterization of two endo- β -mannanases from *Trichoderma reesei*. *J. Biotechnol.* 29:229-242.

Tenkanen, M., Puls, J. ja Poutanen, K. (1992) Two major xylanases from *Trichoderma reesei*. *Enzyme Microb. Technol.* 14:566-574.

Tenkanen, M., Thornton, J. ja Viikari, L. (1995) An acetylglucomannan esterase of Aspergillus oryzae; purification, characterization and role in the hydrolysis of O-acetyl-galactoglucomannan. J. Biotechnol. 42:197-206.

Thornton, J. (1994) Enzymatic degradation of polygalacturonic acids released from mechanical pulp during peroxide bleaching. Tappi J. 77:161-167.

MEKAANISEN MASSAN UUTEAINEPITOISUUDEN ALENTAMINEN - EKT 07

Kari Edelmann
VTT Energia
PL 1603, 401010 Jyväskylä
Puh.: 014-672 640, Faksi: 014-672 596
e-mail: kari.edelmann@vtt.fi

Abstract: Reduction of Lipophilic Extractives in Mechanical Pulps

Adsorption of lipophilic extractives released from wood to various filtrates and pressates in the production of thermomechanical pulp on various inorganic substrates has been studied. Both commercial and experimental adsorbents were used. Equilibrium concentrations of lipophilic extractives were determined. Best adsorption results were achieved with talcum and cationized kaolin. Adsorption behaviour of Al_2O_3 granulate was varied with respect to surface charge and surface energy. In addition to adsorption, oxidation of lipophilic extractives through ozonation and cavitation was studied. In the oxidation studies also other compounds than lipophilic extractives should be followed in order to determine the chemical changes of the process water. The adsorption process is economically more feasible, if the concentration of lipophilic extractives were four to five times higher than the present value 50 mg/l. However more work has to be directed to the development of production methods of the adsorbent itself. Dynamics of the adsorption process should closely be studied. Combined adsorption and ozonation especially in the presence of an oxidation catalyst might be an interesting topic for further studies.

1. Tausta

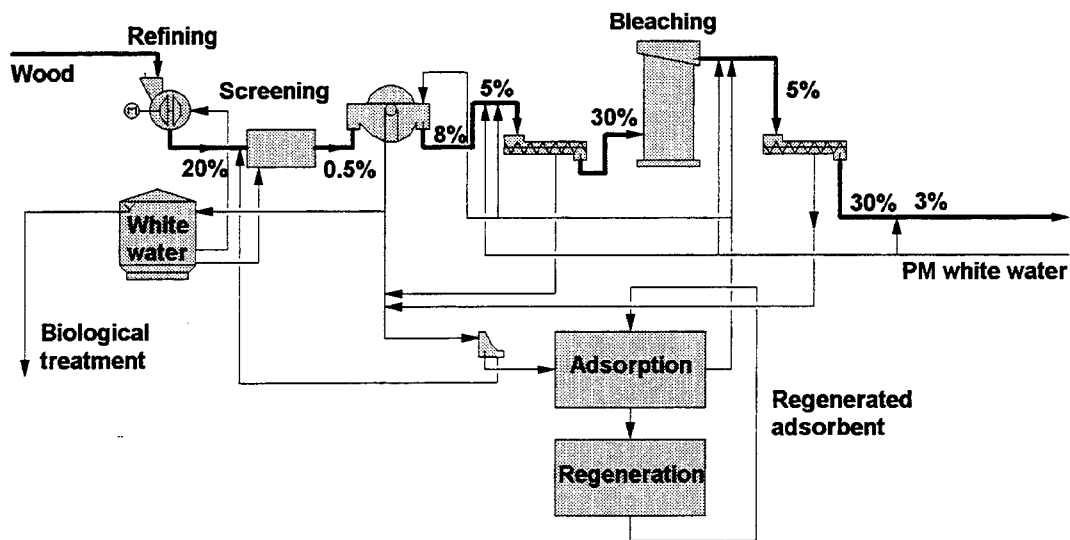
Mekaanisen massanvamistuksen yhteydessä puusta eroaa uuteaineita, ligniiniä, lignaaneja, rasvahappoja, sekä multivalenttisia metalli-ioneja ja -suoloja. Lisäksi vesijae sisältää mikrobeja sekä mikrobiologista toimintaa edistäviä aineita (mm. sokereita ja muita raaka-aineiden pilkkoutumistuotteita). Orgaaniset ns. LK-aineet voivat epäedullisissa olosuhteissa muodostaa saostumia, jotka huonontavat paperin laatua ja heikentävät paperikoneen ajettavuutta. Näiden haittavaikutusten hallitsemiseksi on paperinvalmistusprosessi suunniteltu siten, että massanvalmistuksessa käytettävät vedet erotetaan paperikoneen vesistä. Erottamiseen voidaan käyttää mm. ruuvipuristinta. Tänä päivänä pidetään orgaanisen aineksen konsentraatio paperikoneen viirakaivon vedessä tasolla 1000-2000 mg/l, kemiallisen hapenkulutuksen avulla mitattuna, syöttämällä prosessiin paperikoneen suihkujen kautta tuorevettä.

Viimeaikoina on paperinvalmistuksen vedenkäyttöön kiinnitetty aikaisempaa suurempaa huomiota. Tutkimusten kohteena on tuoreveden käytön pienentäminen. Mikäli jäähdytys-, tiivistys- ja kemikaalien annostusvesiä ei oteta lukuun, tuoreveden käyttöä voidaan pienentää lyhyen kierron LK-aineita poistamalla ja/tai lyhyen kierron kontaminoitumista vähentämällä, esim. mekaanisen massan pesua tehostamalla.

Peroksidivalkaistun TMP:n valmistusprosessissa massa käy läpi useita laimennus- ja saostusvaiheita; jauhatuksen jälkeen massa laimennetaan lajittelua varten noin 0,5%:n sakeuteen ja sen jälkeen sakeutetaan kaksivaiheisesti kiekkosäostimen ja puristimien avulla noin 30%:n sakeuteen peroksidivalkaisua varten. Joissakin tehtaissa pesua tehostetaan vielä valkaisun jälkeisellä pesupuristimella. Pesun tehokkuus riippuu mm. laimennusvesien puhtaudesta ja massan valmistusosaston vesikytkennöistä ¹. Massassa olevien uuteaineiden määrää voidaan mahdollisesti edelleen pienentää laimennusvesiä puhdistamalla.

Potentiaalisina vedenkäsittelymenetelminä tulevat tällöin kysymykseen mm. kalvoerotus- ja haihdutustekniikat sekä vesien entsyymi- ja hapetuskäsittelyt. Konsentroivien menetelmien tavoitteena on, että ne tuottavat loppukäsittelyn kannalta riittävän korkean kuiva-ainepitoisuuden omaavaa konsentraattia. LK-aineita hajottavat menetelmät ovat kiinnostavia siinä suhteessa, ettei konsentraatin loppukäsittelystä tarvitse mahdollisesti huolehtia.

Tämän projektin tavoitteena oli tutkia mahdollisuuksia kehittää adsorbentin käyttöön perustuva LK-aineiden poistomenetelmä TMP-laitoksen suodoksista. Tutkimuskohde on esitetty kuvassa 1. Lisäksi on työn puitteissa tutkittu erilaisten suodosten otsonikäsittelyä ja LK-aineiden hapettamista kavitaatioon perustuvalla menetelmällä.



Kuva 1. TMP:n valmistuksen vesikierron ja adsorptiotekniikan mahdolliset totetuskohdet

2. Tavoitteet

Tavoitteena oli kehittää prosessi, jonka avulla voidaan vähentää mekaanisen massan LK-aineiden kulkeutumista paperikoneen lyhyeen kiertoon. Esitutkimuksen aiheena on LK-aineiden sitominen epäorgaaniseen adsorbenttiin ja adsorbentin regeneroiminen hapettamalla. Toisena tavoitteena oli tutkia kehittyneiden hapetusmenetelmien soveltuvuutta paperitehtaan kiertovesien puhdistukseen.

3. Toteutus ja tärkeimmät tehtävät

Työ on toteutettu UPM-Kymmene Oy:n, Enso Oy:n, Valmet Oy:n, Jyväskylän yliopiston, LTKK:n, Åbo Akademin, TTKK:n Materiaalitekniikan laitoksen ja VTT:n välisenä, pääasiassa laboratoriomittakaavaisena, tutkimusyhteistyönä. Jyväskylän yliopiston tehtävänä on ollut Prof. Raimo Ale´nin johdolla adsorbentteja koskevan kirjallisuuskatsauksen (Pro gradu-tutkielma) tekeminen ja adsorptiokokeiden (erikoistyö) suoritus. LTKK:n tehtävänä on ollut uuteaineiden otsonointi- ja adsorbentin regeneroimiseen ja täyteaineiden puhdistamiseen liittyvät kokeet (Prof. Juha Kallas). TTKK:n materiaalitekniikan laitoksen tehtävät ovat liittyneet synteettisen adsorbentin kehittämiseen pintakemiallisia ominaisuuksia säätämällä (Tek.lis. Erkki Levänen). TTKK:n rahoitus on toteutunut Suomen Akatemian rahoittaman materiaali- ja rakennetutkimusohjelman (MATRA) kautta. VTT Energian tehtävänä on ollut projektin koordinointi, adsorptio-prosessin alustavat engineering-tarkastelut ja kavitaatioon perustuvan hapetusmenetelmän sovellusmahdollisuuksien tutkiminen. Åbo Akademilta on saatu asiantuntijapalveluita koskien uuteaineiden analysoimista (Prof. Bjarne Holmbom).

3.1 Uuteaineiden adsorptio-kirjallisuus

Kirsi Salosen pro-gradu tutkielmassa selvitettiin sekä adsorptiota ilmiönä että erilaisten kaupallisten adsorbenttien ominaisuuksia². Erityisesti työssä käsiteltiin molekyyliseulojen, kuten zeoliittien ja bentoniittien rakennetta. Työssä selvitettiin myös molekyyliseulojen katalyyttisiä ominaisuuksia ja modifiointia adsorptio-ominaisuuksien muuttamiseksi. Muina kaupallisina adsorbentteina tarkasteltiin Degussan Wessalith P:n, Engelhardin attapulgiittituotteiden ja Finnmineralsin talkin ominaisuuksia.

Adsorbentin pitää olla selektiivinen, inerti, luikenematon, stabiili, hankausta kestävä, mielellään regeneroitavissa. Kaupalliset adsorbentit voidaan luokitella rakenteen, huokoskoon, pinnan luonteen (varauskäyttäytyminen ja pintaenergia) ja kemiallisen koostumuksen mukaan. Adsorbentin valinnan kannalta tärkeimpiä ominaisuuksia ovat huokoskoko ja pinnan luonne. Fysikaalinen adsorptio on regeneroinnin kannalta edullisempi adsorptiomekanismi kuin kemiallinen adsorptio.

Molekyyliseulat ovat epäorgaanisia yhdisteitä, joissa esiintyvät huokokset ovat samankokoisia. Huokoisen rakenteensa vuoksi molekyyliseulat voivat adsorboida ja hylkiä molekyylejä molekyylikoon perusteella. Teollisesti tärkeimpiä molekyyliseuloja ovat zeoliitit eli alumiinisilikaatit. Zeoliitit ovat käyttökelpoisia myös ioninvaihdossa ja katalyyssissä.

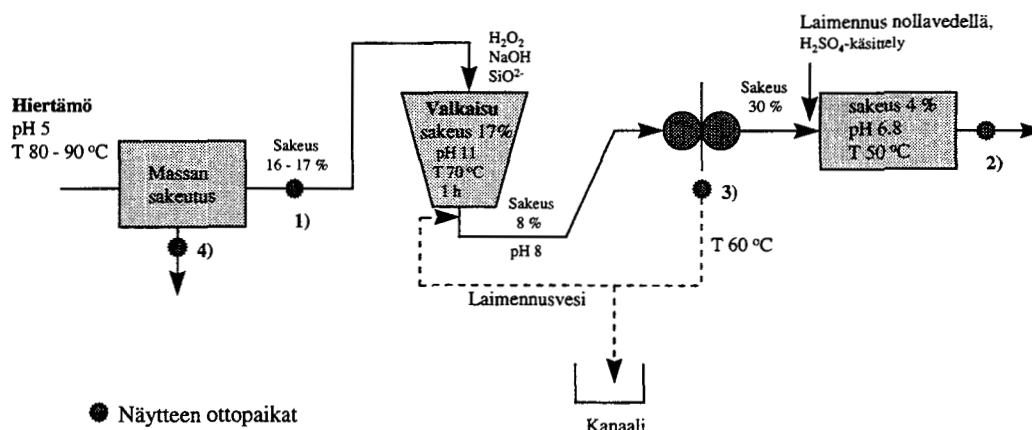
Adsorbentin modifiointitekniikoina tulevat kysymykseen kationin vaihto, kationin poisto, vahvasti pidäytyvien polaaristen molekyyliden esisorptio, huokoskoon ja -tilavuuden muuttaminen, alumiinin poisto ja pii/alumiinisuhteen kasvattaminen.

3.2 Uuteaineiden adsorptiokokeet

Henna Junttilan erikoistyössä³ käytettiin Åbo Akademiassa kehitettyä uuteaineiden analysointitekniikkaa⁴⁻⁵. Tutkimuksessa käytettiin sekä laboratoriossa että teollisuusprosessis-

sa valkaistusta TMP-massasta erotettua LK-vettä. Lisäksi tutkittiin Celleko-suotimen ja telapuristimen suodosten adsorptiota. Näytteidenottoaikat käyvät ilmi kuvasta 2.

Adsorbentteina käytettiin sekä kaupallisia että laboratorioissa syntetisoituja adsorbentteja. Valkaistun TMP:n vesillä tutkittiin talkin, attapulgitin, Wessalithin, Hydrocol O:n Hydrocol SH:n, kationisoidun kaoliinin ja molekyyliseulojen adsorptiokykyä huoneenlämpötilassa suoritettujen tasapainokokeiden avulla.



Kuva 2. TMP-vesien näytteenottoaikat

Lisäksi tutkittiin alumiinioksidi-granulaattien ja niiden modifikaattien adsorptiokykyä. Muuttujana kokeissa käytettiin lähinnä adsorbentin määrää. Tutkittuina suureina olivat liuoksen pH, johtokyky, sameus, kationisuustarve, uuteaineiden määrä ja koostumus, ligniinin ja lignaanin sekä hiilen kokonaismäärä. Käytetyt tutkimusmenetelmät on esitetty Henna Junttilan erikoistyoiselosteessa.

3.3 Adsorbentin ominaisuuksien modifiointi

Adsorbentin kehittämistyön tavoitteeksi asetettiin, että adsorbentti olisi vesiliuoksessa varaukseltaan positiivinen ja pintaenergialtaan alhainen (suuri kostutuskulma, hydrofobinen). Tutkittavaksi adsorbenttimateriaaliksi valittiin alumiinioksidista tehty granulaatti, jota saatiin Ensto Oy:ltä. Alumiinioksidin pintavaraus on positiivinen, kun liuoksen pH on alle 8-9. Adsorbentin modifiointikokeet suoritettiin Tek.lis. Erkki Leväsen toimesta (TTKK, Materiaalitekniikka). Tässä vaiheessa ei adsorbentin huokoskoko kiinnitetty suurta huomiota, vaan haluttiin tietoa siitä, mihin suuntaan adsorbentin kehitystyössä olisi edettävä. Periaatteessa voidaan 60 nm:n suuruiset alumiinioksidi-partikkelit koostaa suuremmiksi huokoisiksi partikkeleiksi (huokoskoko 1 µm - 10 nm) orgaanisia täytteitä ja sintraustekniikkaa hyväksikäyttämällä. Granulaatin ominaisuudet määräytyvät tällöin myös sintrausaineesta ("liiman"), sen määrästä ja sintrausolosuhteista.

3.4 Uuteaineiden hapetus

Juha Kallaksen ja Arto Laarin työ koostui kolmesta tutkimusaiheesta⁶:

1. Paperitehtaan vesikierrosta erotettuun täyteaineeseen adsorboituneen orgaanisen aineksen määrä ja hapetus sekä siistausjätteen täyteaineen/pigmentin regenerointimahdollisuudet märkähapetuksen keinoin.
2. Valkaistun TMP:n suodosveden uuteaineiden hapettaminen otsonilla
3. Uuteaineiden adsorptiossa käytetyn aktiivihiiilen regenerointi

Seuraavassa kuvataan vain TMP-vesien otsonointikokeita. Muut aiheet on kuvattu tutkimusselosteessa (viite 6). Käytettävissä oli otsonaattori, jonka kapasiteetti on 5 g otsonia tunnissa. Laboratorio-olosuhteissa valkaistun TMP:n LK-veden otsonointikokeet suoritettiin 5 dm³ suuruudessa reaktorissa, jonka läpi puhallettiin otsonipitoista ilmaa. Sisäänmenevän ja ulostulevan ilman otsonipitoisuutta monitoroitiin UV-spektrofotometrin avulla. Otsonin kulutus määritettiin näiden mittausten erotuksena. Otsonoinnin kuluessa otettiin vesinäytteitä, joiden uuteainepitoisuus ja -koostumus analysoitiin.

3.5 Uuteaineiden hapetus kavitointiin perustuvalla menetelmällä

Hydroksyyliiradikaalit ovat tehokkaimpia tunnetuista hapettimista. Niitä voidaan tuottaa kavitoinnin yhteydessä. Menetelminä voidaan käyttää ultraäänikavitointia ja hydrodynaamisesti indusoitua kavitaatiota. Hydrodynaamisesti indusoitua kavitointia on sovellettu menestyksellisesti saatuneiden pohjavesien puhdistukseen (öljy ja kreosootti) ja juomaveden puhdistukseen⁷. Tässä työssä on tutkittu ns. Hydrox-prosessin käyttömahdollisuuksia paperitehtaan kiertovesien sisältämien organisten aineiden hapettamisessa.

Pilot-laitteiston (noin 1 l/s) avulla tutkittiin paperitehtaan kirkasteiden ja TMP-tehtaan suodosten ja malliaineena käytyn metyyliipunaisen hapettamista⁸. Hapettavina menetelminä käytettiin kavitointia, UV-säteilyä ja vetyperoksidia sekä näiden kombinaatioita. Käsittelyn vaikutusten selvittämiseksi analysoitiin vesistä:

- pH ja johtokyky
- kiintoainepitoisuus ja haihdutusjäännös
- sameus
- kationisuus-/anionisuustarve
- COD
- uuteaineiden määrä ja koostumus
- ligniinin ja lignaanien määrä
- raudan, natriumin, kalsiumin, magnesiumin ja alumiinin määrät
- lisäksi seurattiin käsittelyn vaikutuksia veden mikrobiologiaan ns. Easy Cult- menetelmän avulla

4. Tulokset

4.1 Adsorptiotutkimuksiin käytettyjen vesien koostumus

Vesien analyysitulokset on esitetty taulukossa 1. Näytteen 1 tapauksessa on tutkittu laboratoriossa valkaistun massan LK vettä^{4,5} ja näytteen 2 tapauksessa koneelle menevästä massasta sentrifugoitua vesinäytettä. Näytteet 3 ja 4 ovat tehtaalta saatuja suodoksia. Tulosten perusteella pienentää valkaisun jälkeinen pesupuristin paperikoneelle siirtyvien vesien liuennaitten ja kolloidisten aineiden konsentraatiota. Koneelle menevän massan uuteaineet laimentuvat myös hakuvetenä käytetyn nollaveden ansiosta. Kaikenkaikkiaan suodosten uuteainekonsentraatiot ovat suhteellisen alhaisia, 30-48 mg/l..

Taulukko 1. Adsorptiotutkimuksiin käytettyjen vesien koostumus³

Näytteenottoaika Nro	1	2	3	4
pH	5,0-5,7	7,0	7,5	4,7-5,0
Johtokyky (µS/cm)	1500-1700	300	900	900-1500
Sameus (NTU)	64-77	56	-	-
Kationisuustarve (µeq)	250-320	70	-	-
TOC (mg/l)	230	100	430	220
IC (mg/l)	0,1	2,3	10,4	0,9
Lipofiiliset uuteaineet (mg/l)	27-29	16	48	30
Lignaanit (mg/l)	3,2-3,3	1,4	8,6	119

Uuteaineiden prosentuaalinen jakauma on esitetty taulukossa 2. Tuloksista nähdään, että valkaisun jälkeinen pesupuristin sisälsi eniten triglyseridejä. Uuteainevapaaksi ei massaa kuitenkaan pesupuristuksella ole saatu. Tuloksista voidaan myös päätellä, että massan sakeutuksesta saatavan suodoksen koostumus vaihtelee käytännössä suhteellisen laajoissa rajoissa, millä asialla on merkitystä vedenpuhdistuksen kannalta.

Taulukko 2. Lipofiilisten uuteaineiden suhteelliset osuudet ja vaihtelu eri näytteiden välillä (%)³

Näytteenottoaika Nro	1	2	3	4
Rasvahapot	12-14	9	5	6-8
Hartsihapot	24-25	33	17	17-20
Sterolit	2	3	2	6-10
Steryylisterit	22	22	25	22-30
Triglyseridit	38-40	34	51	35-45

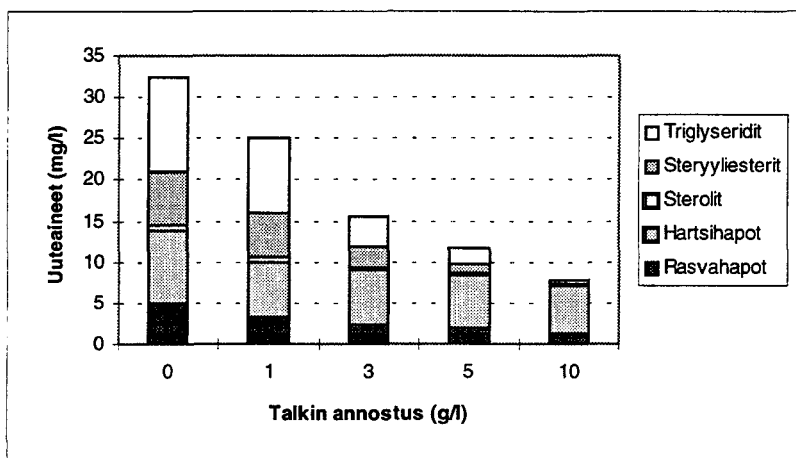
4.2 Uuteaineiden adsorboituminen

Adsorptiota tarkasteltiin huoneen lämpötilassa lisäämällä vakiotilavuuteen LK-vettä eri suuruisia määriä adsorbenttia ja sekoittamalla seosta vähintään 12 h ennen sentrifugointia ja vesifaasin analysointia. Adsorbentin määrän kasvaessa havaittiin tällöin pH:n ja eräissä tapauksissa myös johtokyvyn kasvua. Uuteaineiden adsorboituessa liuoksen sa-

meus laski ja kationisuustarve pienentyi. Paras adsorptiokyky mitattiin talkilla ja kationisoidulla kaoliinilla.

Kuvassa 3 on esitetty lipofiilisten uuteaineiden adsorboituminen talkkiin. Tulosten mukaan triglyseridit, steryyliesterit, sterolit ja rasvahapot adsorboituvat erittäin hyvin talkkiin. Sensijaan hartsihappojen määrä pysyi liuoksessa lähes muuttumattomana. Lignaanit eivät tulosten mukaan adsorboidu lainkaan.

Attapulgit pienensi myös LK-veden uuteainepitoisuutta, mutta talkkiin verrattuna tehottomammin. Wessalith ei adsorboinut uuteaineita lainkaan. Bentoniiitit ja molekyyliseulat lisäsivät merkittävästi liuoksen kationisuustarvetta, mikä johtunee niiden sisältämistä dispergointiaineista.

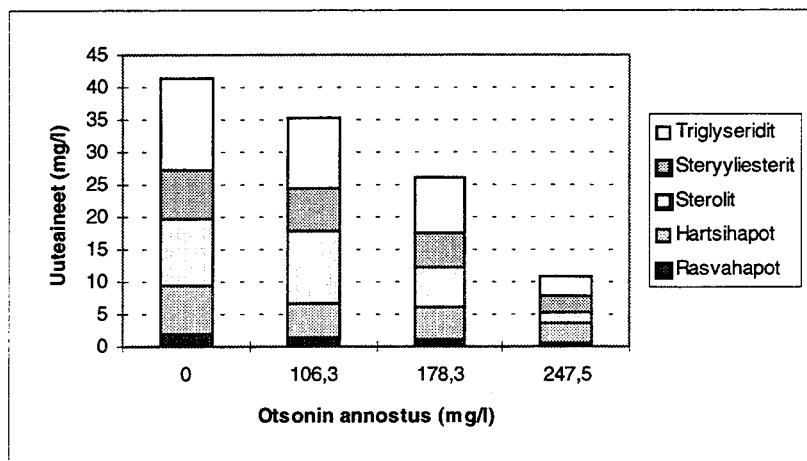


Kuva 3. Lipofiilisten uuteaineiden adsorboituminen talkkiin³

Yrityksistä huolimatta ei alumiinioksidi-granulaattiin onnistuttu kehittämään uuteaineiden adsorboitumisen kannalta sopivia pintakemiallisia ominaisuuksia. Adsorptiokokeissa käytettiin yhteensä 13 erilaista modifikaattia.

4.3 Uuteaineiden hapettuminen otsonilla

LK-veden otsonin kulutusta mitattiin sekä COD:n että uuteaineiden alentumisen kannalta. Tulosten mukaan LK-veden kemiallinen hapenkulutus ja uuteainepitoisuus laskee vettä otsonoitaessa. Kuvassa 4 on kuvattu lipofiilisten uuteaineiden hapettumista otsoniannostuksen funktiona.



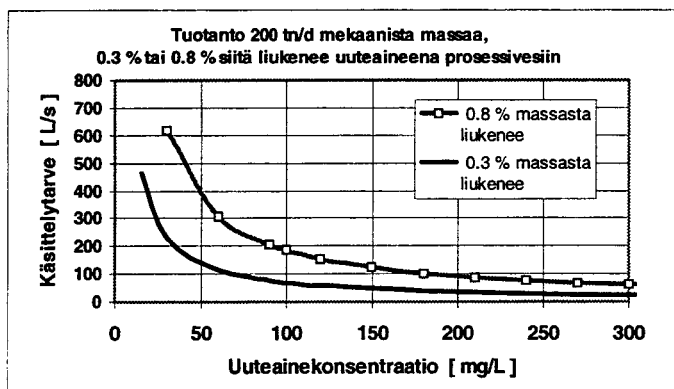
Kuva 4. Lipofiilisten uuteaineiden hapettuminen otsonilla⁶

COD-mittauksista saatiin otsonin kulutukseksi noin 1,4 g otsonia COD-grammaa ja 7-12 g otsonia uuteainegrammaa kohti. Kuvan 4 perusteella kolmeneljäsosaa uuteaineista voidaan hapettaa noin 250 mg/l otsoniannostuksella. Erityisesti näyttää otsoni pilkkovan triglyseridejä ja steroleja. On kuitenkin huomattava, että otsonia kuluttavat myös muut vedessä olevat orgaaniset yhdisteet ja että otsonoitaessa syntyviä reaktiotuotteita ei tutkimuksessa mitattu.

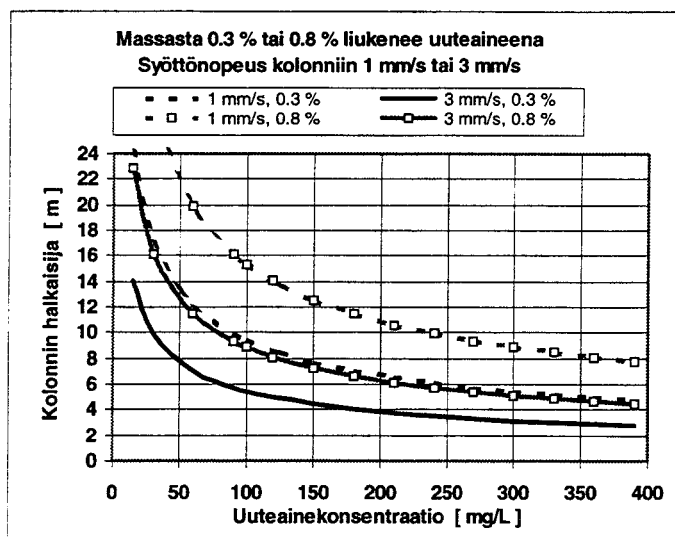
4.4 Näkökohtia adsorptiokolonnista

Tyypillisessä teollisuussovelluksessa ohjataan puhdistettava fluidi huokoisilla rakeilla, granuleilla tai pelletteillä täytetyn tornin tai kolonnin läpi. Päästäkseen kontaktiin adsorbentin pinnan kanssa, uuteaineen on kuljettava rakeiden välisessä tilassa, läpäistävä rakeiden pinnalla oleva rajakerros (filmi), diffundoiduttava rakeiden makrohuokosissa, sekä mahdollisesti vielä partikkelien mikrohuokosissa jäädäkseen adsorbentin pintaan.

Adsorptiokolonnin tarkastelun lähtökohtana käytettiin 200 t/d TMP:tä valmistavaa linjaa ja uuteaineiden liukenemismäärää sekä syöttöliuoksen nopeutta kolonnissa. Prosessikokoa ja vesien käsittelytarvetta on hahmotettu kuvissa 5 ja 6. Tarkastelun lähtöoletukset on esitetty viitteessä 8.



Kuva 5. Käsiteltävät liuosmäärät, jos mekaanisesta massasta liukenee 0,3 tai 0,8% uuteaineina prosessivesiin (kapasiteetti 200 t/d)



Kuva 6. Syöttöpinnan tarve (yhden kolonnin halkaisija, m), jos mekaanista massaa (200 tn/d) käyttävän tehtaan kuivamassasta 0,3 % tai 0,8 % liukenee uuteaineina prosessivesiin ja syöttönopeus kolonniin voi olla 1 tai 3 mm/s

Kuvien 5 ja 6 perusteella on adsorptiotekniikan soveltaminen laimeille liuoksille sangen epäedullista; käsiteltävät vesimäärät ja adsorptiotornin koko ovat voimakkaasti uuteaineiden konsentraatiosta riippuvia.

Todettakoon heti, että kolonnin korkeuden oikea mitoitus vaatii adsorbenttien kapasiteettia ja prosessin dynamiikkaa selvittäviä kokeita. Oletetaan, että uuteaineina liukenee 0,8 % eli 1,6 tn/d ja niistä halutaan poistaa 2/3 eli 1,07 tn/d sekä, että adsorbenttien maksimipitoisuus uuteaineille on $Q_{pb} = 16 \text{ g/l}$ (bulkkiarvo). Suoritettujen laskelmien perusteella täysin 'ladattua' adsorbenttia tarvittaisiin tällöin $66,7 \text{ m}^3$ vuorokaudessa. Jos käytännössä tarvittaisiin kolminkertainen tilavuus 200 m^3 , niin olisi halkaisijaltaan 8 metrisen kolonnin korkeus 4,0 metriä. Kolonni täyttyisi vuorokaudessa, jonka jälkeen se on regeneroitava.

4.5 Kavitointahapetuskokeiden tuloksia

Kokeet malliaineena käytetyllä metyyli-punaisella ovat osoittaneet, ettei kavitointahapetus ole riittävän tehokasta, vaan tarvitaan hapettavien kemikaalien läsnäoloa. Metyyli-punaisen 90 %:n reduktioon päästiin 20 ppm vetyperoksidi annostuksella ja 5 minuutin kierrätysajalla, mitä voidaan pitää hyväksyttävänä. Orgaanisten aineiden hapettaminen tehdasvesistä on osoittautunut vaikeammaksi. Parhaimmillaan uuteainepitoisuus laski vain 20%. Sen sijaan bakteereihin näyttää kavitointi purevan sangen tehokkaasti. Syitä tehdasvesien stabiiliin käyttäytymiseen ei vielä tunneta. Syynä voi olla hydroksyyli-radikaalien kanssa kilpailevat reaktiot. Kokeissa on toistaiseksi seurattu vain uuteaineiden, ligniinin ja lingnaanien käyttäytymistä, joiden hapettuminen on ollut merkkiaineita vaatimattomampaa. Jatkossa on tarkasteltaviin suureisiin lisättävä myös sokerit ja ehkä muitakin orgaanisia aineita, jotta eri aineiden reaktionopeuksista hydroksyyli-radikaalin kanssa saataisiin riittävästi tietoa. Kokeiden suoritusta ja niistä saatuja tuloksia on käsitelty viitteessä 9.

5. Yhteenveto ja johtopäätökset

Tässä työssä on tutkittu lipofiilisten uuteaineiden adsorptiota erilaisiin epäorgaanisiin mineraaleihin ja syntetisoituihin adsorbentteihin sekä uuteaineiden otsoni- ja kavitointahapetusta.

Adsorptiokokeiden tulosten perusteella triglyseridit, steryyliesterit, sterolit ja rasvahapot adsorboituvat tehokkaimmin talkkiin. Triglyseridit voitiin poistaa liuoksesta kokonaan 10 g/l talkkiannostuksella. Hartsihapot ja lignaanit jäivät sen sijaan liuokseen.

Adsorbentin kehitystyön tavoitteeksi asetettiin vedessä positiivinen varauskäyttäytyminen ja alhainen pintaenergia. Tutkimuskohteeksi valittu alumiinioksidi-pohjainen granaatti ja sen modifikaatit eivät kuitenkaan adsorboineet lipofiilisiä uuteaineita. Adsorptioprosessin kehittämismahdollisuuksien selvittäminen vaatii lisätutkimuksia sekä adsorbentin ominaisuuksien kehittämisen että adsorptioprosessin dynamiikan osalta.

Tutkimusten mukaan voidaan TMP-suodosvesien uuteainepitoisuutta alentaa otsonoimalla. Käsittelykustannusten alentamiseksi on tutkittava mahdollisuuksia mm. aineensiirron tehostamiseen otsonointireaktorissa. Samanaikainen adsorptio ja otsonointi voi tarjota myös mahdollisuuksia kustannusten alentamiseen erityisesti katalyyttien avulla.

Edelleen olisi otsoni- ja kavitointahapetuksen kulkua ja reaktionopeusriippuvuuksia tutkittava nykyistä yksityiskohtaisemmin, jotta kokonaisvaikutuksista ja reaktiotehokkuuksista saataisiin tarkempi käsitys. Tällöin tarvitaan mm. malliainekokeita.

TMP-prosessista saatavien suodosten uuteainepitoisuus on adsorption ja myös muidenkin vedenkäsittelymenetelmien kannalta erittäin alhainen ($< 50 \text{ mg/l}$), mikä johtaa suuriin käsittelyvolyymeihin. Tilannetta voitaneen parantaa korkeammassa sakeudessa toimivilla lajittimilla ja/tai jonkinlaisella jauhimeen yhdistetyllä syrjäytyspesulla.

6. Kirjallisuusviitteet ja raportit

Sakari Kaijaluoto ja Kari Edelmann, Vesikiertojen sulkemisen energiavaikutukset paperikoneella, LTKK:n julkaisu 76, Vesikiertojen sulkemisen energiavaikutukset ja niiden hallinta paperin ja massan valmistuksessa, 29.10.1996, 34 sivua.

Kirsi Salonen, Adsorptio ja adsorbenttiesimerkkejä, Jyväskylän yliopisto, pro-gradu tutkielma, 1.12.1997, 43 sivua.

Henna Junttila, Suursaantomassojen vesien analysointi, Jyväskylän yliopisto, erikoistyö huhtikuu 1998.

Stefan Willför, Adsorption av lösta och kolloidala substanser på fyllmedel, Åbo Akademi, december 1995, 10 s.

Anna-Liisa Sihvonen, Flockning och adsorption av lösta och kolloidala substanser på fyllmedel, Åbo Akademi, 1997, 24 s.

Arto Laari, Juha Kallas, LTKK, Report: Chemical Oxidation Methods in the Closure of Paper Mill Circulations, LTKK, Report 25.2.1998, 21pp.

Ebbe R. Skov, Joseph Pisani, Cavitation Induced Hydroxyl Radical Oxidation, American Institute of Chemical Engineers, Industrial Water&Wastewater Treatment Technologies, March 11, 1997, 7 pp.

Pekka Martikainen, Adsorptio-prosessin toteutuksesta ja mitoituksista, VTT Energia tutkimusraportti, 17.03.1998, 9 sivua.

Terhi Saari, Pia Vento: Hydrox-ajot -yhteenvedo tuloksista, tutkimusraportti, VTT Energia, 13.2.1998, 23 sivua.

ZEDIVAP JATKOKEHITYS – EKY 01

Heikki Jaakkola
Ahlstrom Machinery Oy, Heat Engineering
PL 5, 00441 Helsinki
Puh.: 09-503 9277, Faksi: 09-562 4085
e-mail: heikki.jaakkola@ahlstrom.com

Abstract: Developments in Zedivap evaporators

Pulp and paper industry is looking forward to find economical ways to minimize their fresh water consumption and to reduce their impact in environment. One way to achieve the target is to replace fresh water by producing pure water from effluent. Zedivap technology has been developed to evaporate effluents and have been operated in full scale for few years. In this project Zedivap-technology was developed further to minimize fouling of heat transfer surfaces, to improve evaporator availability and to increase the knowledge of wastewater properties. To reach an uniform evaporator body construction to utilise different sources of energy, like electricity, high pressure steam or low temperature waste heat, the heat transfer surfaces will in most cases be of lamella type made of metallic sheets improving remarkably the availability compared to original design with plastic heating surfaces. As a result also the cleaning demands for a wastewater evaporator has reduced remarkably by replacing liquid distributor tray by spray nozzles.

1. Projektin tausta ja tavoitteet

Sellu- ja paperiteollisuuden tavoitteena on vähentää veden käyttöä ja ympäristön kuormitusta kierrättämällä mahdollisimman suuri osa vesistä takaisin prosessiin. Näiden tavoitteiden saavuttamiseksi Ahlstrom Machinery Oy aloitti sellu- ja paperiteollisuuden jätevesien Zedivap haihdutus-teknologian kehittämisen 1990-luvun alussa. Ensimmäinen tuotantokäyttöön tarkoitettu Zedivap haihdutin toimitettiin vuoden 1995 alussa Enson Kotkan tehtaille TMP-suodoksen haihdutukseen.

Projektin tavoitteena oli jatkaa teknisesti ja taloudellisesti edullisen teknologian kehittämistä metsäteollisuuden erilaisten jätevesien haihdutukseen. Keskeisinä tutkimuksen tavoitteina oli haihduttimien käytettävyyden parantaminen kehittämällä edelleen haihduttimen lämmönsiirtopintojen rakenteita ja rakennemateriaaleja sekä parantaa haihduttimen puhtaana pysymistä. Rakennemateriaalien valinnan keskeiseksi perusteeksi asetettiin myös tehtailla käytettävissä olevien eri energialähteiden asettamat vaatimukset.

2. Projektin toteutus

Projektissa keskityttiin pääosin haihduttimen lämpöpinnan ja nestejakajan edelleen kehittämiseen sekä käsiteltävien jätevesien prosessitekniisten ominaisuuksien parempaan hallintaan. Kehitystyö toteutettiin pääasiassa tehdasmittakaavaisin koeajoin Enso Oyj:n

Varkauden kuorimojätevesihaihduttimella sekä pilot mittakaavaistehdaskokeilla UPM-Kymmenen Oyj:n Rauman tehtailla ja Stora AB:n Gruvön laitoksella. Jätevesien prosessitekniisiä ominaisuuksien selvityksessä merkittävä osuus suoritettiin Cactus-tutkimusohjelmaan liittyen VTT Energian toimesta.

3. Projektin tulokset

3.1 Haihduttimen likaantumisen vähentäminen

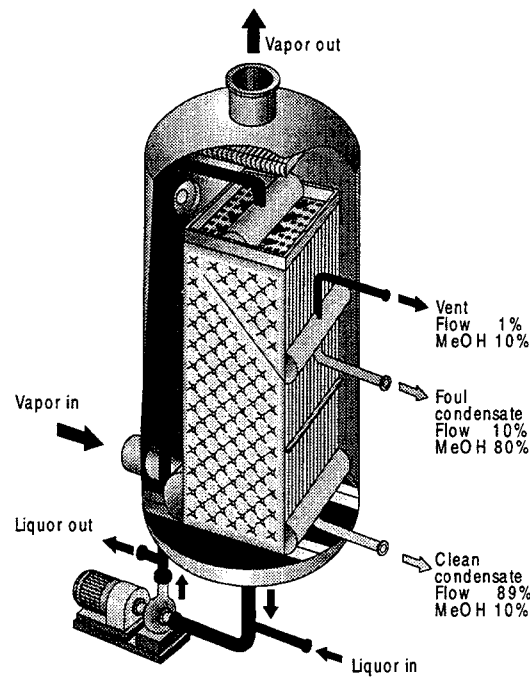
Varkauden Zedivap-haihduttimessa tehostettiin jäteveden kuitujen erotusta ennen haihdutinta sekä muuttamalla lämmönsiirtopinnan yläpuolella oleva nesteenjako-laitteisto kourutyypisistä jakajasta suuttimien avulla toimivaksi.

Näiden muutosten jälkeen haihduttimen käytettävyys parani oleellisesti. Ennen muutoksia laitteisto jouduttiin puhdistamaan mekaanisesti viikoittain jakolaitteiston tukkeutimisen johdosta. Uusissa nesteenjakosuuttimissa vapaan aukon halkaisija on yli 40 mm, jolloin suutin läpäisee tukkeutumatta jätevesihaihduttimissa olevat suuretkin kuiduista muodostuneen kappaleet jakaen nesteen samalla tasaisesti koko lämpöpinnalle. Muutoksen jälkeen laitosta pestään kahden viikon välein pesun kestäessä vain n. 4 tuntia.

3.2 Haihduttimen rakenne

Zedivap-haihduttimen lämmönsiirtopintojen materiaalinia on käytetty erilaisia muoveja tai metalleja. Kehitystyön tuloksena Zedivap-haihduttimissa päädyttiin käyttämään lämmönsiirtopintoina metallisia lamelleja tai putkia, jotka ovat osoittautuneet luotettaviksi jo vuosikymmenien ajan mustalipeän haihdutuksessa. Metalliset lamellit mahdollistavat myös teknologian soveltamisen joustavasti sellu- ja paperiteollisuuden laitoksilla olevan erilaisten energialähteiden hyödyntämisen haihdutinyksikön rakenteen pysyessä periaatteiltaan kuvan 1. kaltaisena.

Zedivap haihduttimet ovat tyypiltään falling film (putoava kalvo) haihduttimia, joissa lämmönsiirto on tehokasta pienelläkin lämpötilaerolla. Tämän johdosta sovellutuksesta riippuen lämmönlähteenä voidaan käyttää haihdutushöyryjen mekaanista komprimointia (MVR-haihdutin, energialähteenä sähkö) sekä monivaihehaihduttimissa primääri- tai sekundärihöyryä tai erilaisia muita jätelämpövirtoja.

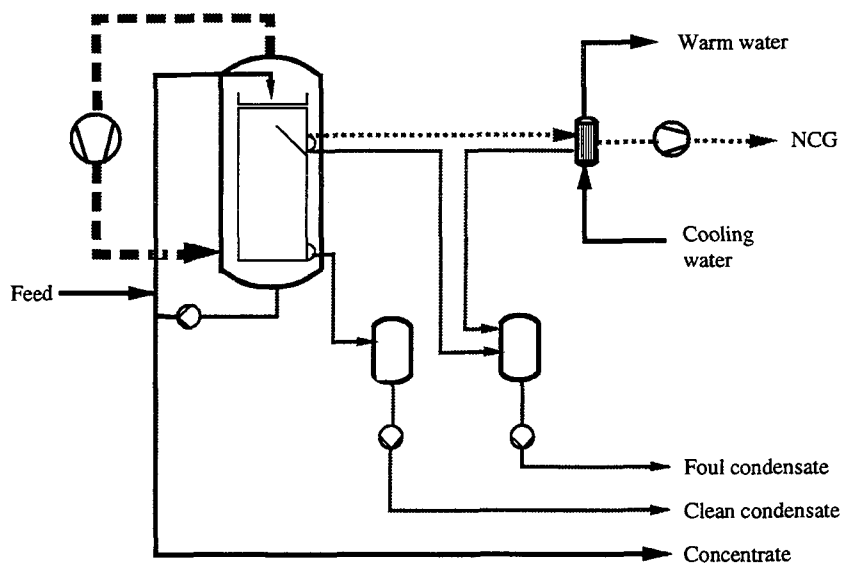


Kuva 1. Zedivap haihdutinyksikön rakenne.

Teollisuuden jätevedet sisältävät myös vettä helpommin kiehuvia komponentteja, kuten esim. alkoholeja ja orgaanisia happoja, jotka haihdutuksessa joutuvat vesihöyryn mukana lauhteeseen. Kuvassa 1. esitetyllä rakenteella saadaan Zedivap haihduttimen lauhteet jaettua kevyiden komponenttien suhteen puhtaaseen ja likaiseen jakeseen, jolloin useimmissa tapauksissa haihduttimen lauhteet voidaan kierrättää takasin prosessiin ilman lisäpuhdistusta.

3.3 Haihdututtimen prosessiolosuhteet

Pilot- ja tehdasmittakaavakokein on etsitty optimiolosuhteita erilaisten jätevesien haihdutukseen. Laajin kohde on ollut Stora AB:n Gruvön ECF valkaisuvesien koeajot kuvan 2. mukaisella pilot Zedivap-haihduttimella. Haihdutuskokeita on suoritettu alkaalisilla ja happamilla suodoksilla sekä niiden seoksilla. Kokeiden tuloksena on löydetty olosuhteet ja prosessikytkennät, joissa erittäin herkästi vaahtovaa alkaalista suodosta voidaan haihduttaa ilman vaahdonestoaineita.



Kuva 2. Zedivap pilot haihdutin.

4. Projektin jatkosuunnitelmat

Zedivap-teknologian kehityötä jatketaan pilot- ja tehdasmittakaavakoeajoin tavoitteena entistä useampien jätevesien haihdutusominaisuuksien parempi hallinta sekä edullisimpien prosessiolosuhteiden määrittäminen.

Ahlstrom Machinery Oy kehittää myös menetelmiä vähentää tehtaiden vesien käyttöä tehostamalla paperitehtaiden eri järjestelmien sisäisiä vesienkiertoja. Tehostamistoimenpiteiden yhtenä tukimuskohteena jatkossa on myös Zedivap-teknologian soveltaminen

PAPERITEHTAAN VEDENKÄYTÖN VÄHENTÄMINEN (WACI) - EKY 02

Teuvo Pekuri, Aleksi Pekkanen
UPM-Kymmene Oyj
PL 51, 37601 Valkeakoski
Puh.: 0204-162 130, Faksi: 0204-162 162
e-mail: teuvo.pekuri@upm-kymmene.com,
aleksi.pekkanen@upm-kymmene.com

Abstract: Reducing water consumption in the paper mill

This WACI-project was divided into several subprojects, which were started with gathering of present knowledge and entering to laboratory and pilot tests. In some projects there were mill scale trials in water connections and internal purification systems. In the 'Quality Demands of Water' subproject the process waters used in the printing paper machines of UPM-Kymmene were surveyed. Lab tests were made for the different applications like shower, washing, seal and dilution of internally purified circulation waters. In 'Mechanical Pulp Washing' project the target was to study how the different water connections around the TMP washing press will affect the paper machine runnability. It was also started to develop separating technique for TMP fibre extractive. 'Micro and Electroflotation' studies have been made mainly on pilot scale but also in new mill-scale unit. 'Membrane Technology' research consisted of both lab, pilot and mill scale studies, where different membrane qualities with different process waters have been tested. 'Evaporation' trials were made on pilot scale for different process waters and condensates and concentrates were analysed. Condensates were tested for different applications. The possibility to 'Reuse Waste Water' concentrated mainly on how to remove the brown colour. 'Simulations' were done to find out what will be the new dcs balance in different wet end processes after new water connections including so-called kidneys. In the 'Paper Quality' subproject the effects of dcs on bonding ability of TMP fibres were studied on lab scale with artificial pitch component and also with circulation concentrates. This 2.5 year Tekes-project was completed at the end of April 1998.

1. Quality demands of water

1.1 Survey of the process waters used in the printing paper machines of UPM-Kymmene

The target of this survey was to gather knowledge about the use of process water in UPM-Kymmene's printing paper machines. The studied waters were shower waters used in wire and press section and chemical dilution waters. Together 26 paper machines were studied. In wire section showers clear filtrate was used in many machines, although some were totally on raw or chemically purified water. Fresh water was used in high pressure showers in wire section in all machines. Fresh water was mainly used in press section showers. Clear filtrate or mixture of fresh water and filtrate has been used in some low pressure showers. Only one paper machine used clear filtrate as carrier

water of retention aid, other machines used fresh water. For chemical dilution waters all machines used fresh water.

1.2 Laboratory tests with internally purified circulation waters

Process waters cleaned with different methods were used to dilute retention agents on lab scale. Nano filtration permeates or evaporation condensates are pure enough to be used for retention aid dilution, but pH should be < 5 to assure the preservation in storage. Clear filtrate of the disc filter was working well as whip water. Clear filtrate of UF-filter from pigment recovery reduced the effectiveness of retention agents. When purified waters were used as carrier water, efficiency of retention aid was not worsened even with the dirtiest waters. However, deposition potential exists when the organic load is high. Bentonite dilution succeeded, but suitability of purified waters for bentonite dilution has not been certain always. Kaolin viscosity increased when UF-permeate from coating colour filtration was used. Brightness of kaolin decreased with all waters tested, but purity of kaolin slurry has not a significant effect on brightness of the sheet. Purified waters used for dithionite solution preparation did not decrease dithionite activity significantly.

Process waters cleaned with different methods were used in the lab to make handsheets. The brightness of sheets was studied as a function of time. The brightness of the sheets was similar or even better compared with the sheets made with chemically purified mill water. Waste water from the newspaper mill reduced the brightness only 0.3 units.

Test made with super clear filtrate as press shower water showed acrylate based latex deposition in felt.

1.3 Seal water pilot trials with sand filtrate super clear filtrate

The aim of this pilot study was to find out if the sand filtration were a sufficient method to clean super clear filtrate for seal water. Filtrate quality (SS ~ 1 mg/l) might be acceptable for seal water.

1.4 Investigation of nozzle water demands

A portable pilot workbench for different high pressure nozzles with or without brushing was used in this study. With this pilot unit the effects of different process waters on nozzle clogging were evaluated.

1.5 Felt washing pilot trials

Pilot trials were performed using the wearing and filling simulator. The aim of the trials was to test the suitability of two different super clear filtrates for felt showers.

2. Mechanical pulp washing

2.1 Optimization of TMP washing press

Roll press with wire is used for peroxide bleached TMP to increase the solid content up to 30%. The purpose was to improve the paper machine runnability by washing TMP before storing. The original goal was achieved but the water couplings are wasteful concerning chemically purified raw water. It was found out that in the neutral process it is possible to use paper machine circulation water for the dilution after the pulp bleaching tower instead of press filtrate and fresh water. The expected calcium deposits like soaps and oxalates were not detected. It is possible to reduce considerably the raw water amount used in this wash/cutting press with the new water connections.

2.2 Separating technique for extractive

It was started to develop separating technique for TMP fibre extractive. The target of the trials was to study the different separating technique to remove extractive from fibres and fines and also to study their suitability for fibre recovery from TMP washing press filtrates.

3. Micro- and electroflotation

3.1 Microflotation pilot trials

Pilot microflotations have been performed in the paper mill for the filtrate of the disc filter, filtrate of the broke filter from different paper machines and for the circulation water from the debarking plant. Solids, turbidity and colloidal extractive were removed effectively. Generally bentonite and polymers were working well, but alum & polymer functioned best for the circulation water from the debarking plant.

3.2 Electroflotation trials

The suitability of electroflotation for cleaning waste water, filtrate of broke filter and circulation water of debarking plant was studied with different chemical systems in pilot scale. Electroflotation was not suitable for cleaning of waste water. Waste water filtrate is not as good as chemically purified raw water. If the aim is to clean biologically purified waste water with electroflotation, debarking plant water has to be treated separately.

Electroflotation was not also very successful in cleaning of TMP and PM clear filtrates. SS removal was moderate, but dissolved substances were not removed. Colour values were however decreased.

3.3 Microflotation laboratory, pilot and mill scale trials

Microflotation pilot trials have been done in the paper mill for clear filtrate from TMP plant. Solids and turbidity were removed effectively with PEO-chemical. The reductions of COD and lipophilic extractive were low.

Pilot scale trial with other type of cell for pitch removal was also done. The aim of the pilot trial was to evaluate the performance of cell for extractive removal and to confirm good results of a laboratory test. TMP clear filtrate and press section water were tested. The reduction (TMP clear filtrate) of extractive was smaller than with laboratory scale units. The reduction of dissolved and colloidal extractive without chemical was < 15% and the reduction of total extractive (agglomerates + DC extractive) was < 25%. The best removal rate of DC extractive was achieved when cationic polymer was added to water. On press section water quite high removal rates were achieved for total extractive. The removal rate of DC extractive was < 20% which could be due to low concentration on the feed water. The flotation removed bigger particles better than smaller. Suspended solid reduction was small on both waters (<20%).

Pilot microflotation trial with seal pit water of press section from other machine was also done. Different chemicals were tested with seal pit water with a conventional pilot unit. The results showed a SS < 50 mg/l could be achieved by every chemical system tested. The extractive removal efficiencies of different chemical systems were all over 78%. Among which, a dual polymer system was found to have the best efficiency and stability, also low costs. COD and dissolved and colloidal extractive, were not significantly removed. Based on the trial experience, some suggestions on plant operation are provided.

Different process waters will be studied in the long runs with the new mill scale flotation unit in the future.

4. Ultra and nano filtration

Ultra- and nano filtration trials with CR250 and CR1000 filters were done with the paper machine clear filtrate, broke thickener filtrate, groundwood clear filtrate, filtrate from thickener of peroxide bleached groundwood and TMP clear filtrate. Fluxes and retentions were best with C30G membrane, one exception was peroxide bleached stock filtrate, which was difficult to filtrate and with which the flux was poor. Ultra filtration reduced well suspended solids. Organic substances were reduced moderately, of which good reductions were found in lipophilic wood extractives. Lignin was not removed. Ultra filtration did not remove inorganic salt effectively. Nano filtration used after ultra filtration increased the reduction of organic substances. Nano filtration reduced also inorganic material, but retention was high only with the paper machine clear filtrate. Purified water was closest to the chemically purified water when it was made from the paper machine clear filtrate. After ultra filtration there is still more organic and inorganic substances than in chemically purified water. After nano filtration levels were

further reduced, but there were still more both organic and inorganic substances than in chemically purified water.

Paper machine clear filtrate, TMP filtrate and coated broke thickener filtrate was selected for the longer trial with CR1000 . Flux achieved with C30G membranes was quite good. While nano filtration flux was much smaller than that of UF, it would be reasonable that only part of the UF permeate would be nano filtered. NF is more cost-effective system than UF, but unfortunately it needs quite heavy pretreatment for SS removal. Could the pretreatment be something else than UF is still uncertain. Most recommended usage of membrane technologies on their present technological level would be the use of UF for replacement of fresh water in wire section showers in the point where clear filtrate is not pure enough or for some chemical dilutions.

In the other paper mill there were performed ultra and nano filtration trials with broke filtrate, clear filtrates from paper machine and TMP- plant, filtrate from TMP washing press, biologically purified waste water and waste water from debarking plant using the CR250 laboratory filter. The pilot scale CR1000 filter was used for ultra and nano filtration of biologically purified waste water and waste water from debarking plant. Suspended solids were removed completely with UF (C30G membrane) from all waters, but reductions of dissolved and colloidal material were poor. Best COD-reductions were achieved with broke filtrates. Inorganic substances were not removed with UF. Reductions of extractives were very good, but lignans were not removed with UF. Nano filtration was very effective for removing dissolved and colloidal material. Reductions of inorganic salts except chloride were also good. Permeate of nano filtration was almost as good as chemically purified water. To work properly CR-filter needs efficient and reliable water pretreatment. Fluxes with different waters were not similar. Best fluxes were achieved with paper machine and TMP-plant clear filtrates. Worst fluxes were achieved with filtrate from coated broke and waste water from debarking plant.

5. Evaporation

The purification of circulation water of the paper mill by evaporation has been studied. ZEDIVAP pilot evaporator was used for the treatment of four different process waters: GW clear filtrate, TMP clear filtrate, woodroom effluent and peroxide bleached TMP filtrate. This evaporator is a longtube vertical evaporator, where the liquid flows downwards. It can be operated either by low pressure steam or mechanical vapour recompression in the temperature around 60 °C.

Test runs showed that the peroxide bleached TMP filtrate and the woodroom effluent are suitable for evaporation and the clean condensates of them are very pure. The acidic GW and TMP waters should be neutralized before evaporation to obtain water clean enough for further usage. The type of evaporator (i.e. by low pressure steam or by mechanical vapour recompression) did not significantly influence the purity of the clean condensate. When low pressure steam was used, the cooling water amount was high

6. Reuse of waste water

Separate purification of debarking water with electroflotation and its effect on the biological treatment has been studied in the paper mill. The pilot-scale electroflotation used in the experiments had the inert electrodes where very small oxygen and hydrogen bubbles were formed by the electrolysis. The gas bubbles removed suspended solids in flotation but they did not affect the removal of dissolved and colloidal substances. The addition of the precipitation chemicals improved the treatment results, but the chemical precipitation did not remove colour of biologically purified waste water completely. There weren't any advantages compared to conventional micro flotation.

7. Simulations

7.1 Simulations I

The simulations were done to find out how to reduce the fresh water consumption at the mill without risking the paper machine runnability. The amount of fresh water reduction was 50 l/s. The fresh water was saved by closing cooling systems and replacing paper machine fresh water showers.

Simulations have been done with WinGEMS simulation software. The software is using steady state simulation to calculate balances over the model. The calculation is based on iteration. The program calculates iteration rounds until the difference between the values (flow and simulated substances) of consecutive rounds is smaller than 0.1 %.

P&I diagrams and interviews of process people have been used to plan the model. The model has been simplified, with the main flows set up.

Simulated substances were suspended solids, COD, calcium and sulphate. The concentrations of the simulated substances were analysed from the process and the analysed values were used to find out that the model really works.

Five different models were simulated with and without the TMP wash presser. The used models were:

- pure internal cleaning,
- pure external cleaning,
- combination of internal and external cleaning,
- neutral system and
- extended external cleaning and internal cleaning.

The simulations showed that if the system is closed without any cleaning, the concentrations of the detrimental substances will increase. The biggest effect on COD without the TMP wash presser is microflotation in the TMP plant. The wash press could

reduce the amount of the COD on the paper machines significantly but simultaneously COD level increases on the TMP. With wash press TMP water microflotation can reduce COD on the TMP plant but the effect on the paper machines is negligible. The concentrations of inorganic salts increase significantly.

7.2 Simulations II

Next simulations were decided to be done with the detailed running strategies. The simulation model for the present situation was the same as for the previous simulations. New simulation substance was pitch (wood extractives).

Different models were simulated and the results showed that on the paper machine side COD levels will be the same or at a higher level than they are now. The highest levels were obtained when fresh water consumption was reduced and microflotation was used for press section waters. On the TMP side internal microflotation for the paper machine waters gave the highest COD values. Other options gave lower values than the present level.

The amount of dissolved and colloidal extractives will be higher if microflotation is used for paper machine waters and fresh water consumption is reduced. If microflotation is used for TMP clear filtrate, pitch amounts will be much lower than they are now. Microflotation for paper machine waters + present flushing amount keeps pitch levels at a lower level than they are now.

7.3 Simulations III

The simulations were done to clarify needed investments, when fresh water consumption is reduced to 9.5 .. 5.9 and 3.6 m³/t. With different combinations of internal purification systems it is possible reduce fresh water consumption down to 3.6 m³/t without increasing too much detrimental substances in the paper machine, but the costs will be high.

7.4 Life cycle inventory

The target of this work was to compare the half life cycle inventory for alternatives of reduction of fresh water consumption used in simulation work. Half life cycle inventories were made with KCL-ECO software. Alternatives studied were "present model" with water consumption, 8.4 m³/t and 6.2 m³/t. Extra energy consumption was calculated in cases of these different internal water purifications. Evaporation is sensible only if extra secondary steam is available. COD-load will not decrease if concentrates are fed back to the process.

8. Paper quality

The effect of dissolved and colloidal substances on bonding ability of TMP-fibres was studied in the lab. The change of circulation water properties as the fresh water consumption was reduced was determined. The experiment was done by using hot

disintegration and Büchner-filtration. The used pulps were TMP and DIP. The experiment consisted of 18 recirculations. Dissolved and colloidal substances enrich in the recirculation system, especially carbohydrates and lignins that were noticed to enrich continuously. On the other hand the enrichment of extractives was nearly nonexistent with the selected experiment procedure. The contents of substances dissolved from TMP were approximately ten times larger than those from DIP. The chemical properties and the contents of DCS of the circulated water samples were observed to have strong correlation.

The effects of DCS on paper properties were also determined. These experiments were done by preparing laboratory sheets and the used pulp was TMP. In sheets artificial pitch components, circulation water concentrates and Fe^{3+} ion's were added. The bonding ability of the stock was described by density, tensile index, stretch, Scott Bond and wet strength. The changes in the optical properties were also studied. As the extractive content in the sheets (on the fibre surface) exceed 5 mg/g (0.5%), the strength properties were reduced considerably. The concentrates of circulated water had detrimental effects on the optical properties.

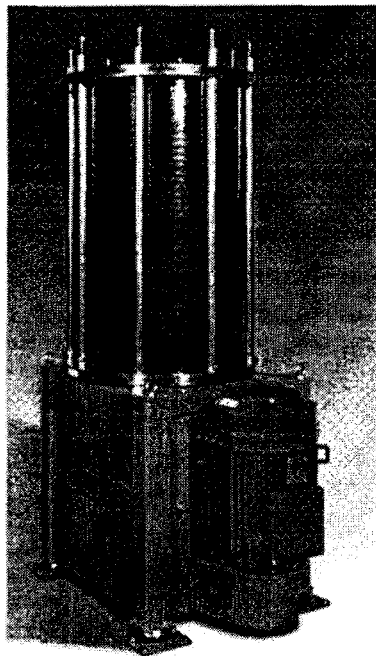
ULTRASUODATUSLAITTEISTON KEHITYS - EKY 03

Jaakko Paatero
Raisio Chemicals Oy
PL 101, 21201 Raisio
Puh.: 02-434 2111, Faksi: 02-434 2170
e-mail: jaakko.paatero@raisigroup.com

Abstract: Ultrafiltration equipment

This corporate research project concentrates, in order to improve the operational conditions of the ultrafiltration equipment CR 1000/60, commercially available, on further development of the operability of the equipment, the equipment technicalities, materials selection and environmental devices. The equipment technical improvements and innovations can be taken into operation also in the equipment commercially available during the maintenance or annual repairs. A CR 550 product family has been obtained into markets as a result of the development project. The largest version of the family, CR 550/40, is capable for processing 2 - 8 m³ of waste waters, depending on the quality of the impurities and the type of the membrane.

The new equipment CR 550/40 is presented in the attached photograph as a ready for delivery product for US markets. Several patents are applications for the construction of the equipment.



COD:N VÄHENTÄMINEN AOP-MENETELMÄLLÄ METSÄTEOLLISUUDEN JÄTEVESISTÄ - EKY 04

Kaj Jansson, Håkan Wikberg
Kemira Chemicals Oy
PL 500, 65 1 01 Vaasa
Puh.: 010-861 226, Faksi: 010-862 7448

Abstract: COD removal from pulp and paper effluents by Advanced Oxidation Processes (AOP).

The aim of this project is to develop a process where COD from pulp and paper industry can be removed by an AOP process. AOP is a process utilizing the oxidation power of the hydroxyl radical, which can be produced in many different ways.

Compared to evaporation and membrane techniques, the benefits of this process are lack of condense, concentrate and sludge. It is a very simple process, based on adjusting the COD removal by means of hydrogen peroxide dosage.

The study focuses on using heterogeneous catalyst together with hydrogen peroxide to produce hydroxyl radicals in order to remove COD at low temperatures ($< 100^{\circ}\text{C}$) and normal pressures. The project started by screening catalysts able to perform this task in laboratory scale. Later on pilot scale equipment will be constructed for use in pulp and paper mill trials. The project will be carried out during 1997-1999.

The study started by screening the possibilities of different catalysts together with hydrogen peroxide to remove phenols from a model water. So far, about hundred catalysts have been screened. These tests show that many of the heterogeneous catalysts are working, but most of them have actually dissolved in the water and "translated" to homogenous catalysts. This means that they cannot be used in this project. A few catalysts have been found to meet the targets for synthetic phenol waters.

Next step will be to test these catalysts on actual water samples from pulp and paper mills, and after that a pilot and full-scale trial will be planned. In these trials we will find out which mill streams are possible to treat, and the cost/performances of a system totally based on the catalyst in use. Also, measurements of catalyst leaching and clogging will be made during these tests. The last test series is planned to be a full-scale trial.

TAIDEPAPERITEHTAAN SULKEMISASTEEN NOSTO - EKY 05

Maija Pitkänen
Metsä-Serla Oyj
PL 600, 44101 Äänekoski
Puh.: 010-464 3374, Faksi: 010-4643217
e-mail: maija-pitkanen@aanekoski.metsaserla.fi

Abstract: The elevation of the degree of closing of the water cycle of an art paper mill

A development project, the target of which was to create an optimised total plan and a realisation plan for the elevation of the degree of closing of the water cycle of a three-times coated fine grade paper producing mill on the basis of a critical inspection of the different phases of a complete paper production process. The main objective of the elevation of the degree of closing of the water cycle is to obtain a remarkable increment of the profitability of the plant. The aim is to return 50 % of the solid matter, running off with waste waters, back into the process, and hence to reduce the demand of purified water by 30 %. Annual raw material cost savings of several millions of marks are sought in the projects. The solid matter and COD emissions are simultaneously reduced by over 50 %.

The project is in schedule and the investments for the recovery and utilisation of waste paste were completed by the end of 1997. The paste-containing waste waters are concentrated by membrane filtration technique, and the concentrate is used by the side of fresh paste. The solid matter recovered from fiber-containing waste waters is recycled, after being treated, back into raw material flow feed into the paper machine. UF-permeate is used for replacing the chemically purified water in spraying waters. Other measures are also needed in order to reduce the need for chemically purified water. The design of these measures is going on.

The possibilities to compensate the increment of the complexity caused by the new unit processes. The elevation of the degree of closing of the water cycle of a paper mill may not reduce the operability of the paper machine. The project also includes the follow-up of the chemical and biochemical state of the wet end of the machine, and the investigation of the changes needed for the chemical dosage system.

The results will be applied at the other paper mills of the company. The project will end at December 1998.

1. Tavoitteet

Metsä-Serla Oyj:n Äänekosken taidepaperitehtaalla käynnistyi marraskuussa 1996 kehitysprojekti, jonka tavoitteena on tuottaa koko paperinvalmistusprosessin eri vaiheiden kriittisen tarkastelun pohjalta optimoitu kokonaissuunnitelma ja toteuttamissuunnitelma kolmekertaa päällystävän hieno-paperitehtaan sulkemisasteen nostosta. Prosessin sulkemisasteen nostolla tavoitellaan merkittävää tuottavuuden nostoa. Tavoitteena on palauttaa jätevesien mukana karkaavasta kiintoaineesta 50 %:a takaisin prosessiin ja vähentää kemiallisesti puhdistetun veden tarvetta 30 %:a. Hankkeessa tavoitellaan useiden miljoonien markkojen vuotuisia raaka-aine -kustannussäästöjä ja pienennetään samalla jätevesien kiintoaine- ja COD-päästöjä yli 50 %:lla.

2. Eteneminen

Projekti on edennyt aikataulussaan ja vuoden 1997 lopussa toteutettiin jätepastan ja kuituraaka-aineen talteenottoon ja hyödyntämiseen liittyvät investoinnit. Pastapitoiset jätevedet konsentroidaan kalvosuodatuksella ja konsentraatti käytetään uudelleen tuorepastan joukossa. Kuitupitoisista jätevesistä talteenotettu kiintoaine palautetaan käsiteltynä paperikoneelle menevään raaka-ainevirtaan. UF-permeaatti käytetään korvaamassa kemiallisesti puhdistettua vettä suihkuvesissä. Myös muita toimenpiteitä tarvitaan kemiallisesti puhdistetun veden tarpeen vähentämiseksi. Näiltä osin suunnittelu on meneillään.

Projektissa selvitetään myös mahdollisuudet kompensoida uusien yksikköprosessin aiheuttamaa kompleksisuuden kasvua. Koko paperinvalmistusprosessin kriittisen tarkastelun pohjalta pyritään löytämään mahdollisuuksia vastaavasti muilta osin yksinkertaistaa prosessia. Sulkemisasteen nostaminen ei saa myöskään heikentää paperikoneen ajettavuutta. Tähän liittyen on mm tehty diplomityö LTKK:uun. Projektiin sisältyy myös märkäosan kemiallisessa ja biokemiallisessa tilassa tapahtuvien muutosten seuranta ja näiden kemikaliointijärjestelmässä edellyttämien muutosten selvittäminen.

Projektin tuloksia tullaan hyödyntämään yhtymän muilla päällystävillä tehtailla. Projekti päättyy joulukuussa 1998.

PAPERIKONEEN KOMPAKTI MÄRKÄPÄÄ EKY - 06

Paul Olof Meinander
POM Technology Oy Ab
Yrjönkatu 30, 00100 Helsinki
Puh.: 09-7517 5200, Faksi: 09-7517 5250
e-mail: paul.meinander@pom.fi

Abstract: A Compact Wet End for the Papermachine

The heaviness of the lateral processes in papermaking cause major costs for the papermaking industry. They delay grade changes, cause instabilities in the process, collect dirt, build slime, consume energy and so on. The POM Concept aims at minimising the detrimental effects of backwater and other circulations in the paper mill. The concept implies the principles of a compact, airless, hydraulic, integrated circulation system without or with few tanks for water. A deaerating pump, the POMp, which may be characterized as a pumping centrifuge has been developed to its third generation and provides an energy efficient means for deaerating the process water. A pilot installation is working since May 1997 at MD Albbrock Papier in Germany and provides an efficient and easy to operate process. The air content in the head box is as low as with conventional vacuum deaeration. The system keeps significantly cleaner, and the process is as stable as a conventional one. Grade change times are shorter than before. A homogeniser for wet broke and a processor for stock, substituting for the conventional mixing-/machine-chest combination are further developments. A POMp with a capacity of 500 l/s will be finalised for use on large paper machines.

1. Projekti syntyi prosessin hallinnan parantamisen tarpeesta.

Paperiteollisuudessa paperin vaihdot ovat eräs suurimmista kustannustekijöistä. Hyvän ajo-ohjelman todettiin eräässä tutkimuksessa voivan antaa suuremman kustannusedun kuin mikään muu kilpailutekijä.

Tehtaan kiertojen raskaus oletettiin syyksi prosessin vaikeaan hallintaan Ydinprosessi sinänsä hallitaan kohtalaisesti, mutta varsinkin muutostilanteessa tehtaalta kiertävä suuri materiaalmäärä hidastaa prosessin tasapainottumista.

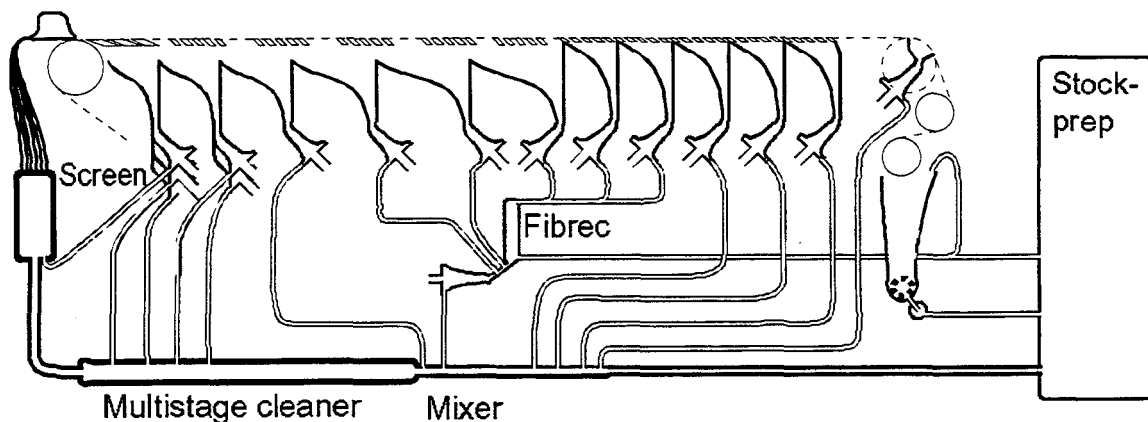
POM Technology Oy Ab perustettiin vuonna 1993 kehittämään ja kaupallistamaan ratkaisuja näihin ongelmiin. Yritys toimii verkostoperiaatteella yhteistyössä eri osapuolten kanssa. Sen tavoitteena on toimia riippumattomana, mutta yhteistyössä suurten organisaatioiden kanssa.

2. Tavoitteena paremmin hallittava ja tehokkaampi paperikoneen märkääpää.

Tavoitteena on suoraviivaisempi prosessi ja vähemmän kiertävää materiaalia. Kehitetään prosessia, jossa kierrot aiheuttaisivat mahdollisimman vähän ongelmia. Tällä pyritään mahdollisimman tarkasti ja häiriöttömästi ohjattavaan prosessiin.

Kehitystyöhön liittyy, että prosessi toimisi tasaisesti ja teknologisesti hyvin. Kehityksen myötä on todettu, että ohjattavuuden kehittäminen epäsuorasti johtaa stabiilimpaan prosessiin.

Projektin tavoitetta kuvaa kuva 1 alkuperäisestä POM konseptista.



Kuva 1. Kaaviokuva alkuperäisestä POM konseptista.

Tässä ydinprosessi kuuluu suoraan massankäsittelystä ainoan monivaiheisen pyörrepuhdistimen ja samoin ainoan sihdin kautta perälaatikkoon. Sekä massanpuhdistin että sihti toimisivat sisäisellä laimennuksella niin, että rejekti tulee "puhtaana" ilman lisäkäsittelytarvetta.

Formerista tuleva viiravesi johdetaan ilmanpoistinten kautta lyhyintä mahdollista tietä takaisin ydinprosessiin. Veden kierrätys järjestetään siten, että mitä sakeampi vesi sitä lyhyempi kierto. Sakein, eli ensimmäinen vesi kierrätetään lähimmäs perälaatikkoa sihtiin, seuraavat pyörrepuhdistimen laimennukseen ja laimeimmat jakeet kuitujen talteenottimen kautta pitkään kiertoon.

Reunamassa ja katkot laimennetaan kuitujen talteenottimen kirkasteella tulevan tuoreen massan sakeuteen. Näin saadaan aikaan materiaalibalanssi, jossa nokkakyyppin massa on koostumukseltaan identtinen tuoreen massan kanssa - olettaen että kierto on ei tuoda muuta vettä.

Tästä alkuperäisestä konseptista se on laajentunut käsittämään tehtaan kiertoja kokonaisuudessaan.

Projektin tavoitteena on kehittää POM Konseptia toimivaksi prosessiksi, sekä siihen tarvittavat laitteet kaupallisiksi tuotteiksi.

3. Projektin toteutus

Projektin toteuttamiseksi ensimmäisenä askeleena kehitettiin POMppu eli ilmaa poistava pumppu. Ensimmäinen kehitys suoritettiin Kimmo Molanderin diplomityönä teknillisen korkeakoulun (TKK) hydraulisten koneiden laboratoriossa, valvojana professori Paul Wuori. POMppujen valmistajana toimii Oy E. Sarlin Ab Vantaalla.

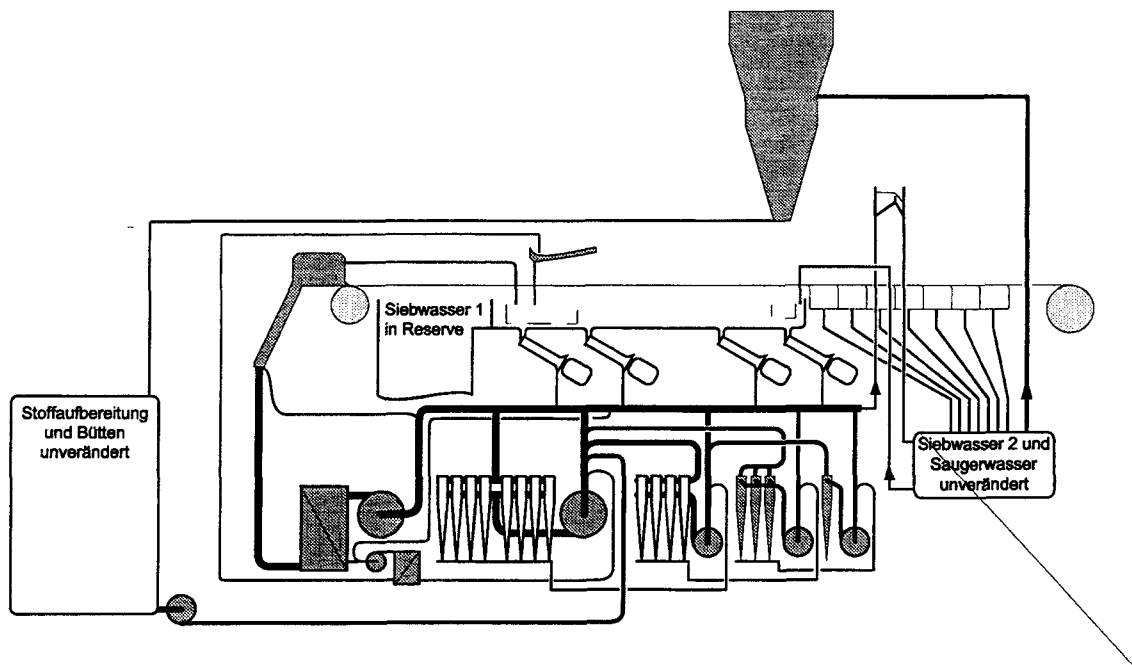
POMpun ensimmäinen prototyyppi loi pohjan toisen, teollisia vaatimuksia täyttävän prototyypin rakentamiseksi. Tämä testattiin ensin TKK:ssa perusteknologian varmistamiseksi ja säätöjärjestelmän kehittämiseksi.

Sen prosessitekniinen toimivuus testattiin STFI:ssä Tukholmassa, minkä jälkeen se koeajettiin UPM Kymmenen Lohjan Paperi Oy:n tehtaalla Lohjalla.

3.1 Pilootti-installaatio

CACTUS-ohjelman puitteissa on kehitetty teollinen sovellutus MD Albbrock Papier:in kanssa Albbrockiin Saksaan.

Tässä yhteistyössä POM Technology on vastannut omasta kehitystyöstään, POMppujen valmistuksesta ja prosessiratkaisujen suunnittelusta. Albbrock on hoitanut muut laitehankinnat, paikallisen detaljisuunnittelun ja asennustyöt.



Koska kyseessä on uusi teknologia ja kokeilemattomia ratkaisuja tehtiin asennus siten, että olisi mahdollista palata vanhaan 48 tunnin seisokkiin. Viiravesitorni erotettiin lai-

palla, ilmanpoistin ohitettiin putkituksella, asennettiin uusi pyörrepuhdistinlaitos, mutta jätettiin kaikki raskas prosessilaitteisto, pumput mukaan lukien jätettiin paikoilleen.

Piloottiasennus, jossa POMppujen toimivuus prosessissa testataan käynnistyi toukokuun 22. päivänä 1997, ja on sen jälkeen ollut toiminnassa Albbruck:in PK 7:llä, joka valmistaa 90000 tonnia vuodessa aikakausilehtipaperia. Koneen leveys on 3,1 m ja nopeus on 950 m/min.

Albbruck installaation yhteydessä ollaan jouduttu ottamaan kantaa moneen prosessin yksityiskohtaan, ja prosessiratkaisuja on kehitetty edelleen.

Kun piloottivaihe nyt osoittaa konseptin toimivan, on tarkoitus ryhtyä seuraavaan vaiheeseen, jossa konsepti toteutetaan loppuun asti. Kun piloottiasennuksessa systeemin volyymi on pienennetty 60%:iin alkuperäisestä, niin seuraavaksi se pienennetään 15%:iin.

Tällöin on myös tarkoitus muuttaa massan tuonti koneelle POM Konseptin mukaiseksi, sekä tehdä tarvittavat prosessikehitykset hiomoon, kuivatukseen ja päällystykseen.

3.2 Uusi POMppu

Albbruckissa saatujen kokemusten perusteella suunniteltiin modifioitu, kolmannen sukupolven POMppu. Tämä on valmistunut huhtikuussa 1998 ja testataan ensin Sarlinin pumpputehtaaseen rakennetussa koeasemassa, jonka jälkeen se on tarkoitus viedä edelleen testattavaksi tiettyihin keskieuropalaisiin tehtaisiin.

3.3 Uusia tarpeita ja ratkaisuja

Albbruck projektin ohessa ja jälkeen ollaan suoritettu projektisuunnittelua muille tehtaille eri tarpeisiin.

Näitä tarpeita analysoidessa on kehittynyt uusia ratkaisuja, m.m. pitkälle kierrolle ja määrän hylyn käsittelyyn, joista jälkimmäinen oli osaa alkuperäistä konseptia.

Näitä ratkaisuja ollaan nyt edelleen kehittämässä ja toteuttamassa.

3.4 Prosessin simulointi

Apuvälineeksi prosessin kehittämisessä ja arvioinnissa on ollut tarkoituksena käyttää simulointia. Käytössä on Extend-pohjanen FlowMac simulointiohjelma.

Simuloinnin avulla on erinomaisesti voitu laskea eri ratkaisujen materiaalitaseet. Dynaaminen simulointi sen sijaan on toistaiseksi takkuillut, mutta se on saatu viime päivinä toimimaan.

4. Tähänastiset tulokset

Albbruck sekä STFI:ssä suoritettut koeajot ovat vahvistaneet alkuperäisen konseptin periaatteet.

Varsinkin kokemukset Albbruckista osoittavat että POM prosessi on vähintäänkin yhtä tehokas kun perinteinen prosessi. Asennuksen jälkeen kone käynnistyi kuten rutiiniseisokista ja tuotantotehokkuus oli jo ensimmäisen puolen vuoden aikana joka kuukausi yhtä hyvä kun edeltävän puolentoista vuoden parhaat kuukaudet.

Prosessi on ollut odotettua helpompi hallita, ja konehenkilökunta on hyväksynyt sen ongelmitta.

4.1 Ilmattomuus

Vastoin alkuperäisiä odotuksia on osoittautunut, että ilmapitoisuus perälaatikossa on vähintään yhtä alhainen kun vakuumi-ilmanpoistolla ajettaessa. Tämä saattaa osittain johtua siitä, ettei alkuperäinen ilmanpoisto olisi toiminut optimaalisesti. Joka tapauksessa ilmapitoisuus on täysin hyväksyttävää tasoa.

Dr. Kolb on-line mittauksella POMpuilla saavutettu ilmapitoisuus on 0,00 - 0,02% kun se vanhalla systeemillä oli 0,02 - 0,04%. Nämä ilmapitoisuudet ovat joka tapauksessa mittausten menetelmien mahdollisuuksien äärirajoilla.

Uskotaan että hyvät tulokset johtuvat siitä, että kun ilma poistetaan ennen ensimmäistä paineen nostoa pumpuissa, liuenneen ilman määrä systeemissä tulee pienemmäksi. Näin sakean massan mukana tuleva pieni ilmamäärä mahtuu liukenemaan veteen paineen noustessa.

4.2 Puhtaus

POM-systeemi pysyy merkittävästi puhtaampana kun perinteinen. Tämä johtunee osaksi siitä, että prosessi on kokonaisuudessaan ilmattomampi kun perinteinen, joten hydrofobikolloidien agglomeroituminen rajapintoihin ja vaahtoaminen putkistossa on vähäisempää.

Toisena syynä on, että hydraulisessa systeemissä virtaus on jatkuva eikä esiinny kuolleita likaloukkuja.

4.3 Stabiilisuus

Pelko siitä, että suljettu hydraulinen verkosto olisi epästabiili tai pulsaatioherkkä on osoittautunut turhaksi. Voith Sulzerin suorittamien vertailumittausten perusteella todettiin, että prosessi on yhtä stabiili kun naapurikoneen perinteinen prosessi.

Mitään ongelmia prosessin hallittavuuden kanssa ei ole niinkään esiintynyt.

4.4 Prosessiperiaatteet

Projektin aikana prosessin periaatteet ovat selkiintyneet.

POM konseptin periaatteena prosessin on oltava mahdollisimman kompakti, eli laitteilla on oltava mahdollisimman pienet volyymit, ja ne on sijoitettava mahdollisimman lähelle toisiaan. Putkilinjat vedetään lyhyinä, ja pyritään mahdollisimman suuriin virtausnopeuksiin.

Prosessin on oltava ilmaton niin suurelta osin kuin mahdollista. Tämän toteuttamiseksi ilma on poistettava välittömästi sekoituttuaan veteen. Tämä voidaan tehokkaasti hoitaa sentrifugoimalla POMpuissa.

Kompaktius edellyttää että prosessi rakennetaan hydraulisena verkkona. Samalla tämä mahdollistaa energian säilyttämistä, koska veden pumppauksessa sama paine voidaan pitää yllä. Koska prosessissa on aina ylimäärä vettä jatkuvaan käyttöön, mahdollinen vesipuskuri voidaan järjestää vesitornin periaatteella, josta ylimäärä johdetaan jäteveden käsittelyyn.

Perinteisesti vesi on käsitelty jakeina sen mukaan, missä säiliössä sitä on pidetty. POM konseptin mukaan ei ole säiliöitä, ja vesi käsitellään hierarkisesti, niin että sakeamman jakeen ylimäärä automaattisesti käytetään seuraavaksi laimeamman jakeen kanssa. Näin ollen vesijärjestelmä toimii yhtenäisenä hierarkkisenä verkostona, eikä erilaisia vesiä tarvitse erikseen pitää säiliöissä.

4.5 Laitekehitys

Kehitettävistä laitteista POMppu on valmiina kolmantena sukupolvena. Koeajojen mukaan ollaan onnistuttu parantamaan POMpun hyötysuhdetta pumppuna noin 70%:iin, mikä on selvä parannus verrattuna Albruckin POMppuihin. Tällä hyötysuhteella ilman poisto sentrifugoimalla tulee entistä mielenkiintoisemmaksi ja POM Konsepti energiaa säästäväksi joka kriteerillä.

Uuden POMpun kapasiteetti näyttää kokeiden perusteella lähenevän 200 l/s.

Muita laitteita on ideoitu valmiiksi sovellettaviksi konkreettisen projektin yhteydessä. Näitä ovat POMix massaprosessori korvaamaan sekoitus-/konekyypin yhdistelmää sekä POMit määrän hyllyn homogenisaattori. Näiden periaatteet ja teoreettiset perustat on analysoitu ja patentoitu.

4.6 Lajinvaihtojen ymmärrys

Analysoitaessa ja seurattaessa lajin vaihtoja on niiden ymmärtämys syventynyt.

Lajin vaihtoa analysoitaessa on mielekästä ajatella sen etenevänä rintamana, jonka jälkeen seuraa tasapainottuminen, joka useimmiten määrää lajinvaihdon keston.

Sekvenssitoimenpiteet ovat sellaisia, joiden alku riippuu muiden toimenpiteiden tai tapahtumien kulusta. Tällaisia voivat olla esimerkiksi profiilien säätö tai värjäyksen korjaus, joita ei voida suorittaa ennenkuin edeltävien toimenpiteiden vaikutus on selvä.

Useimpiin niistä vaikuttaa systeemin tasapainottuminen. Koska tasapainottuminen ei kuitenkaan yksin määrää lajin vaihdon kulkua, lajin vaihtojen lyheneminen ei ole suorassa suhteessa systeemin nopeutumiseen.

Rinnan rintaman, tasapainottumisen ja korjausten kanssa suoritetaan riippumattomia tai rinnakkaisia toimenpiteitä, joiden kesto saattaa vaikuttaa lajinvaihtoaikaan tai jopa määrätä sen pituuden.

5. Projektin jatkosuunnitelmat

5.1 Laitekehitys

POMppu 400/150 valmistuttua seuraavaksi skaalataan tämä noin kolminkertaiseen kapasiteettiin eli 500 - 600 l/s. Tällöin on laite käytettävissä myös suuria paperikoneita varten. POMp 600 on tarkoitus saada valmiiksi kuluvan vuoden aikana.

POMix ja POMit valmistetaan ja testataan todellisen projektin yhteydessä mahdollisimman pian. Samoin POMatic prosessinohjausmoduuli, kehitetään projektin yhteydessä hoitamaan POMppujen säädön lisäksi määränpään muut säädöt ja ohjaukset, sekvenssit ja lukitukset.

POM konsepti on tarkoitus laajentaa päällystyksen piiriin niin pian kuin määrän pään toiminnot toimivat.

6. Julkaisut ja raportit

POM Konseptin kehityksen yhteydessä on suoritettu yksi lisensiaattityö ja kaksi diplomityötä. Konseptia on suojattu patentein ja patenttiantomuksin. Tärkeimmät julkaisut ovat seuraavat:

Meinander, Paul Olof, An Approach to Just On Time Papermaking, 1993 TAPPI Papermaker's Conference.

Meinander, Paul Olof, Easy Grade Changes - and More, Paper Technology May 1995, 26-29.

Molander, Kimmo, Paperikoneen Lyhyen Kierron Ilmanpoistin, Master's Thesis, Helsinki University of Technology, Department of Mechanical Engineering, Laboratory for Hydraulic Machines, Otaniemi 1995.

Helle, Topi, The Behaviour of Air in the Fibre Suspension, Helsinki University of Technology, Forest Products Technology Department, Laboratory for Paper Technology, Otaniemi 1997.

Nykänen, Risto, Technological and Economic Potential of the POM Concept, Master's Thesis, Helsinki University of Technology, Department of Forest Products, Laboratory of Paper Technology, 1998.

Meinander, Paul Olof, Recirculation Rethink, Pulp and Paper Europe, 1 / 1998

Meinander, Paul Olof, Process and Apparatus for Circulating Backwater in a Papermachine, US Pat 5,567,278 (Oct 22, 1996), FI Pat 89728 (July 30, 1993, Prior. May 19, 1993, FI)

Meinander, Paul Olof, Apparatus and Process for Pumping and Separating a Gas and a Liquid, PCT Patent-application WO 95/17235 (Jun 29, 1995, Prior. Dec 23, 1993, FI)

Meinander, Paul Olof, Apparatus and Process for Feeding Stock to a Papermachine, PCT Patent-application PCT/FI96/00052 (Jan 25, 1996)

Meinander, Paul Olof, Menetelmä ja laite juoksevan massan käsittelemiseksi, FI Patent application 980418 (Feb 24, 1998)

MEKAANISTA MASSAA KÄYTTÄVÄN PAPERITEHTAAN JÄTEVEDEN PUHDISTUS JA UUELLEENKÄYTTÖ - EKY 07

Raija Mattemäki

Enso Oyj

Tutkimuskeskus

55800 Imatra

Puh: 020-462 3213, Faksi: 020-462 4713

e-mail: raija.mattelmaki@im.egrd.enso.com

Abstract Abstract: Purification and recycling of the waste water of a paper mill using mechanical pulp

The objective of the project was to study which levels of organic and inorganic substances could be obtained by treatment of waste waters of mechanical pulper and paper machine biologically and after that with solid matter removal. Another target was also to test the utilisation of the purified water in pulp and paper manufacture, and to study the properties of purified water.

The three months test runs with PK 4 and TMP plant clarified waters were carried out using a pilot-scale plant, which also consisted of two serial aerobic bioreactors and a parallel anaerobic line as a reference. The solid matter was removed by chemical flocculation, flotation and sand filtration. The purification efficiencies of both waters were similar both in aerobic and anaerobic lines. The reduction of soluble COD in biological stage was about 75 % and that of the whole line about 85 %. The solid matter reduction was 60-70 %. Solid fines, including bacteria, could not be removed sufficiently from the water by flotation and sand filtration so the water cannot be recommended to be used to replace fresh water.

Circulating water sheets were produced, and pulp washing tests, retention tests and microbiological tests were carried out in order to estimate the recyclability of the water. Minor lowering of whiteness of the sheets were observed when a part of the fresh water was replaced with recycled water. Microscopic analysis showed that after the sand filter there were a lot of free bacteria in the water.

Further research will be concentrated to recycling of purified water, e.g. to research on how the colour of the water effects on the quality of the product.

1. Projektin toteutus

Projekti toteutui alkuperäisen suunnitelman mukaisesti aikataulun ja henkilöresurssien suhteen. Kustannusarvioon verrattuna toteutuneissa kustannuksissa jäätiin alle suunniteltujen kustannusten johtuen osin siitä, että projektin kustannuksia oli syntynyt jo ennen 1.6.1998, ja osin arvioituja pienemmistä laitevuokrista ja -hankinnoista sekä palkkakus-

tannuksista. Yhteistyö projektiin osallistuneiden asiantuntijatahojen ja laitetoimittajien kanssa sujui suunnitelmien mukaisesti

2. Projektin tulokset

Tutkimuksen tavoitteena oli selvittää, mille orgaanisen ja epäorgaanisen aineen tasoille päästään käsittelemällä kuumahiertämön ja paperikoneen vesiä biologisesti ja sitä seuraavalla kiintoaineen poistolla. Tarkoituksena oli myös testata puhdistetun veden käyttöä massan ja paperin valmistuksessa ja selvittää puhdistetun veden ominaisuuksia.

Reilun kolmen kuukauden mittaisessa koeajossa käsiteltiin PK 4:n ja TMP-laitoksen kirkasteita pilot- mittakaavan laitteistoilla, johon kuului kaksi sarjaan kytkettyä aerobista bioreaktoria ja vertailuna rinnalla anaerobi-aerobijalaa, ja kiintoaineen poistoon kemiallinen saostus, flotaatio ja hiekkasuodatus. Molemmilla vesillä saatiin samankaltaiset puhdistustehokkuudet sekä aerobi- että anaerobijalalla. Liukoisen COD:n reduktio biologisessa vaiheessa oli noin 75 % ja koko puhdistuslinjalla noin 85 %. Kiintoainereduktio oli 60-70 %; käsittelyn jälkeen kiintoainepitoisuus oli muutamia kymmeniä mg/l.

Saavutetut reduktiot olivat odotetun kaltaisia. Hienojakeista kiintoainetta (bakteereja) ei saatu riittävän hyvin poistettua flotaatiolla ja hiekkasuodatuksella. Näin puhdistettua vettä ei voi varauksetta suositella tuoreveden korvaajaksi.

Veden uudelleenkäytön arvioimiseksi valmistettiin kiertovesiarkkeja, tehtiin massan pesukokeita, retentiokokeita ja mikrobiologisia tutkimuksia. Arkeissa havaittiin lievää vaaleuden laskua, kun tuorevettä korvattiin käsitellyllä vedellä. Käsitellyn veden käyttö TMP:n kirkasteen sijaan ei merkittävästi vaikuttanut laboratorioarkkien ominaisuuksiin. Käsitellyllä vedellä saatiin retentiokokeissa parempi tulos kuin käsittelemättömällä PK 4:n kirkasteella. Mikroskooppitutkimuksissa havaittiin, että hiekkasuodatuksen jälkeen vedessä on jäljellä paljon vapaita bakteereita.

Pilot-koeajoilla saadut tulokset antoivat konkreettisia lukuarvoja veden eri ominaisuuksille käsittelyn jälkeen. Niiden pohjalta voidaan tehdä tietokonesimulaatioita pitouksien muutoksista kiertovesijärjestelmässä eri kierrätysasteilla.

Jatkotutkimukset liittyvät puhdistetun veden kierrätykseen: mitä vaikuttaa mm. veden väri tuotteen laatuun. Miten kierrätystä voitaisi paremmin simuloida arkkikokeilla ja saada tietoa veden käytettävyydestä. Suodatusmekaniikkaan liittyen kaivataan niinkään lisäselvityksiä tiheämmillä (alle yhden mikronin) suodattimilla. Veteen jää käytetyillä tekniikoilla vielä paljon kiintoainetta; mikä on sen laatu ja vaikutus esim. polymeerikuluksena. Lisämittauksia tarvitaan sähkökemiallisista ominaisuuksista ja niiden vaikutuksesta kierrätettävyyteen.

3. Tulosten hyödyntäminen

Saatuja tuloksia käytetään hyväksi ratkaistaessa eri vaihtoehtojen kesken Varkauden tehtaiden jätevedenkäsittelytapoja jatkossa. Tulokset ja käyttökokemukset koeajojakson ajalta ovat hyödynnettävissä myös muilla Enson tehtailla. Pilot-koeajoista todetaan yleisesti, että jaksolle asetetut tavoitteet saavutettiin melko hyvin. PK 4- ja TMP-kirkassuodosten ominaisuuksista ja niiden vaihtelusta saatiin hyvä käsitys. Käytettyjen puhdistusmenetelmien toiminta, tehokkuus ja häiriöherkkyys em. vesiä käytettäessä tuli selvitettyksi. Vaikka suurin osa biovaiheen COD-reduktiosta tapahtui ensimmäisessä reaktorissa, tuli toisen vaiheen tarpeellisuus esille koeajoissa. Tietoja voidaan hyödyntää laitesuunnittelussa ja -mitoituksessa toteutettaessa täyden mittakaavan laitteistoa. Biologisesti puhdistetun veden uudelleenkäyttöä varten saatiin uutta tietoa.

4. Projektissa ilmenneet vaikeudet

Ongelmia aiheutui syöttöveden laadun melko suuresta vaihtelusta, erityisesti PK 4 kirkasteen osalta, mutta käytännössä asia on hoidettavissa tietyin tasausjärjestelyin. Kuormitusta oli vaikea pitää tavoitellussa tasossa, ja vaihtelu teki myös ravinneannostelun vaikeaksi. Vaihtelu aiheutti myös bioreaktoreista ulos virtaavan veden laadun heittelelyä ja vaikeutti siten saostuskemikaalien annostelua. Biologisen vaiheen ja kiintoaineen poiston välillä ei tulisi olla pitkää seisotusta hajuriskin vuoksi. Puhdistetun veden uudelleenkäytön vaikutusten arviointi paperikoneen ajettavuuden kannalta tiedettiin jo etukäteen vaikeaksi toteuttaa laboratoriomitassa. Projektin aikataulu oli tiukka, ja toteutukseen lähdettiin liian niukoin henkilöresurssein.

PAPERIKONEEN KIERTOVEDEN TILAN SEURANTA LAAJAKAISTAISILLA IMPEDANSSIMITTAUKSELLA - MPKT 02

Timo Varpula
VTT Automaatio, Mittaustekniikka
PL 1304, 02044 VTT
Puh: 09 - 456 6418, Faksi: 09 - 456 7029
e-mail: timo.varpula@vtt.fi

Abstract: Monitoring of the state of the paper machine circulation water with a wide-band impedance measurement

A new measurement method for monitoring the chemical state of the circulation water in the paper machine is proposed and studied. In the method, the electrical properties – conductivity and permittivity – of the water are measured in a wide frequency band: 20 Hz – 10 MHz. Large-molecule organic compounds in the water are expected cause characteristic changes in the dielectric properties of the water. Continuous monitoring of the permittivity in the wide frequency band thus reveals their presence. Various electronic measurement setups for the measurement are constructed and studied by using test samples. If the method turns out to be promising, a prototype device will be made.

1. Tausta

Kiertoveden kemiallisen tilan jatkuva monitorointi on yksi keskeinen haaste vähävetisessä paperinvalmistuksessa. Kiertoveteen hallitsemattomasti konsentroituvat orgaaniset ja epäorgaaniset yhdisteet sekä lisäaineet aiheuttavat moninaisia ongelmia. Suurmolekyylisten orgaanisten yhdisteiden, kuten ligniinin, pihkan ja hartsihappojen konsentroituminen ja koagu-loituminen kiertoveteen vaikeuttaa paperikoneen ajettavuutta ja heikentää paperin laatua. Saostuminen, bakteerikantojen satunnainen kasvu ja putkistojen sekä säiliöiden korroosio ovat ilmeisiä haittoja ellei kiertoveden kemiallista tilaa hallita.

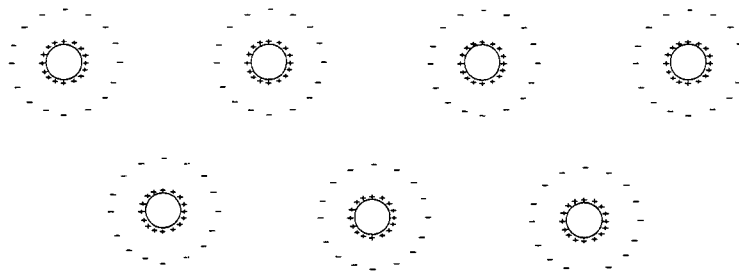
Näiden yhdisteiden *on-line*-mittaukseen paperikoneen kiertovedestä ei ole olemassa luotettavaa menetelmää. Likaantumiskerkkyytensä vuoksi optiset mittausten menetelmät ovat usein hankalasti sovellettavia tämän kaltaisissa prosesseissa. Kemialliset analyysit ja mittausten menetelmät, kuten ydinmagneettinen resonanssispektroskopia (NMR) ja kemiallisen hapen kulutuksen mittaaminen (chemical oxygen demand) antavat spesifiä mittaustietoa kiertovedestä. Niiden toimivia *on-line* sovelluksia ei kuitenkaan ole olemassa ja näytteitykseen perustuvat laboratorioanalyysit ovat kalliita. Perinteisten mittausten, kuten pH:n ja sähkön johtavuuden ei ole havaittu käytännön kokeissa korreloivan niiden paperikoneen ajo-ongelmien kanssa, mitkä ovat peräisin suurmolekyylisten yhdisteiden konsentraation kasvusta.

2. Tutkimuksessa ehdotettu menetelmä

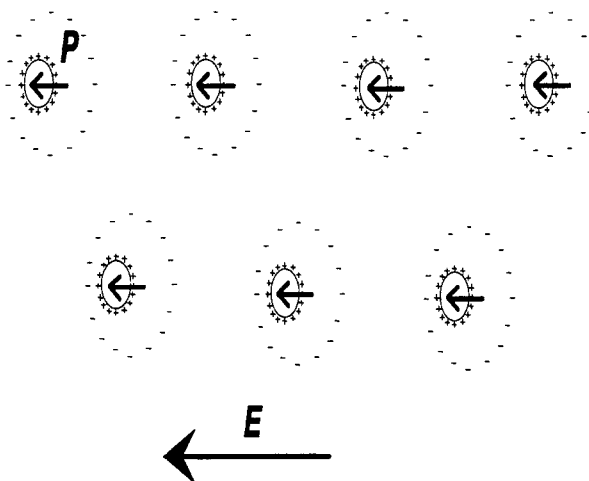
Hankeessa tutkitaan ja kehitetään uutta mittausmenetelmää ja laitetta paperikoneen kiertoveden kemiallisen tilan mittaamiseen. Menetelmässä mitataan veden sähköisiä ominaisuuksia hyvin laajalla taajuusalueella, 20 Hz – 10 MHz. Menetelmä on sukua sähkön johtavuuden mittaukselle. Mutta se poikkeaa siitä oleellisesti. Menetelmässä mitataan vesiliuoksen kaikki sähköiset ominaisuudet, so. sekä sähkön johtavuus että dielektriset ominaisuudet laajalla taajuusalueella. Kuten alla nähdään nimenomaan dielektriset ominaisuudet korreloivat paperikoneen kiertoveden kemiallisten ominaisuuksien kanssa. Sähkönjohtavuus σ mitataan yleensä yhdellä taajuudella. Tyypillisesti taajuus on 1 kHz. Sen yksikkö on S/m. Paperikoneen kiertoveden tapauksessa σ korreloi lähinnä vain ionikonsentraation kanssa. Liuenneet suurmolekyyliset orgaaniset yhdisteet ja partikkelit vaikuttavat hyvin vähän sähkön johtavuuteen mutta ne vaikuttavat kiertoveden dielektrisiin ominaisuuksiin. Ilmiö tulee esiin kuitenkin vasta laajakaistaisessa mittauksessa.

Hyvin tarkalla, laajakaistaisella, vaihelukitulla kiertoveden sähköisten ominaisuuksien mittauksella voidaan erottaa suurmolekyylisten yhdisteiden ja partikkeleiden osuus mitaustuloksesta. Tarkastellaan kuvan 1a tilannetta. Siinä on vesiliuoksessa suuria orgaanisia molekyylejä tai partikkeleita, joilla on pintavaraus. Liuos on sähköisesti neutraalia, joten partikkeleita ympäröi vastakkaisten varausten pilvi. Kohdistetaan liuokseen sähkökenttä E , kuva 1b. Sähkökenttä vetää ympäröivää varauspilveä eri suuntaan kuin partikkelit. Lisäksi orgaaniset molekyylit polarisoituvat sisäisesti. Molemmat efektit vaikuttavat liuoksen dielektriivisyyteen, jota kuvataan sähköisellä polarisaatiolla P . Polarisaation syntyminen riippuu paitsi sähkökentän voimakkuudesta myös sen taajuudesta.

Liuoksen sähköisiä ominaisuuksia voidaan kuvata permittiivisyydellä ϵ . Yleisesti permittiivisyys on kompleksiluku $\epsilon = \epsilon_0(\epsilon' - j\epsilon'')$, missä $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$ F/m on tyhjän permittiivisyys, ϵ' on suhteellinen permittiivisyys, ϵ'' on häviötermi ja $j = \sqrt{-1}$. Häviötermi ja sähkön johtavuus σ ovat yhteydessä toisiinsa lausekkeella $\epsilon_0\epsilon''\omega = \sigma$, missä ω on sähkökentän kulmataajuus, $\omega = 2\pi f$. Ehdotetussa uudessa menetelmässä mitataan vesiliuoksen suhteellinen permittiivisyys ϵ' taajuusalueella 20 Hz – 10 MHz. Tiettyä, partikkelin koosta riippuvaa taajuutta pienemmällä taajuudella suhteellinen permittiivisyys ϵ' on vakio. Kun taajuus kasvaa riittävän suureksi, varauspilvi ei ehdi seurata sähkökentän suunnan muutosta, jolloin ϵ' on pienempi. Tämä ns. karakteristinen taajuus, millä ϵ' on pienentynyt merkittävästi, on kullekin molekyylille ja partikkelille spesifi. Karkeasti voidaan sanoa, että mitä suurempi partikkeli on sitä pienemmällä taajuudella ϵ' alkaa pienetä. Vesimolekyylin karakteristinen taajuus on n. 22 GHz, joten sen dielektriset ominaisuudet pysyvät vakiona alle 10 MHz taajuusalueella.



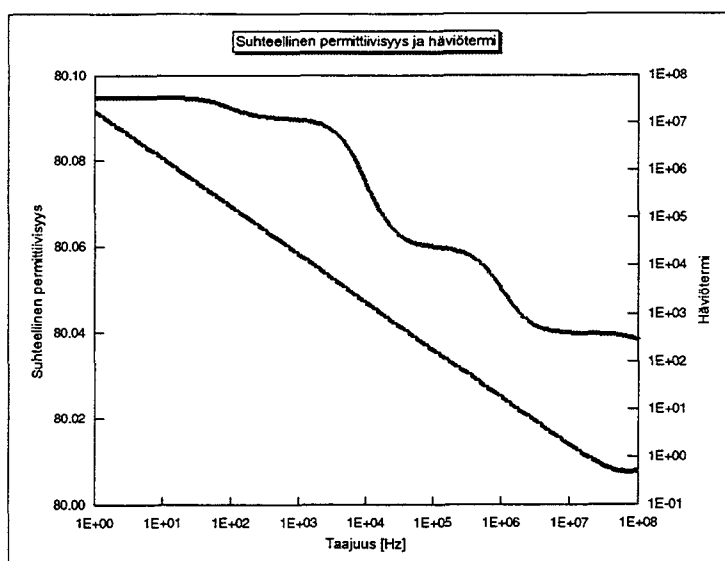
Kuva 1a. Vesiliuoksessa olevia orgaanisia molekyylejä ja partikkeleita ympäröi varauspilvi.



Kuva 1b. Vesiliuokseen kohdistetaan sähkökenttä E , jolloin sekä dielektristen molekyyliden että niiden ympärillä olevat varauspilvien varausjakuma muuttuu ja liuokseen syntyy sähköinen polarisaatio P .

Kuvaan 2 on piirretty esimerkinomaisesti permittiivisyyden taajuusriippuvuus, kun vesiliuoksessa on kolmen tyyppisiä molekyylejä. Niiden karakteristiset taajuudet ovat 100 Hz, 10 kHz ja 1 MHz.

Menetelmän vaikeutena on ilmiön pienenä: voimakkaan sähköisen ionijohtavuuden rinnalla täytyy havaita hyvin pieniä permittiivisyyden muutoksia. Alustavien laskelmien mukaan nämä muutokset ovat tekijän 10^5 pienempiä kuin ionijohtavuus. Se on ilmeinen syy miksi menetelmää ei ole aikaisemmin sovellettu. Moderni elektroninen mitaustekniikka tarjoaa kuitenkin periaatteessa keinot ilmiön havaitsemiseen. Mitaustekniikassa ja sähköisessä metrologiassa on jo pitkään mitattu tämän kaltaisia kapasitiivisia ilmiöitä epätarkuudella $1/10^7 \dots 1/10^8$.



Kuva 2. Paperikoneen kiertoveden mahdollinen suhteellinen permittiivisyys ϵ' (porraskäyrä) ja sen häviötermi ϵ'' (suoraan laskeva käyrä) taajuuden funktiona. Vesiliuoksen sähkön johtavuus on 1 mS/m. Vesiliuoksessa on oletettu olevan kolmen tyyppisiä dielektrisiä molekyylejä, joiden kaikkien konsentraatio on 1%. Molekyylien karakteristiset taajuudet ovat 100 Hz, 10 kHz ja 1 MHz.

3. Tavoite

Tavoitteena on kehittää uusi sähköinen *on-line*-mittausmenetelmä paperikoneen kiertoveden kemiallisen tilan monitorointia varten. Erityisesti pyritään kehittämään menetelmä kiertoveden sisältämien suurmolekyylisten orgaanisten yhdisteiden kuten pihkan, ligniinin, hartsihappojen konsentraation mittaamiseksi. Onnistuessaan projektin lopputulemana on prototyyppilaitte, jonka pohjalta voidaan lähteä kehittämään tuotannollista versiota.

4. Tehtävät vaiheittain

1. Mitataan koeliuosten sähköisiä ominaisuuksia taajuusalueella 20 Hz – 10 MHz. Kokeita varten rakennetaan testikammioita, sähköisiä siltoja ja etuvahvistimia sekä käytetään erilaisia laboratoriomittauslaitteita.
2. Mikäli koetulokset ovat riittävän lupaavia, suunnitellaan niiden perusteella prototyyppilaitteisto laboratoriomittauksia varten.
3. Prototyypin rakentaminen.
4. Vertailumittaukset prototyypillä. Korreloidaan mittaustulokset koeliuosten sisältämien yhdisteiden konsentraation kanssa.

5. Dokumentointi ja raportointi

Vaiheen 1 jälkeen päätetään projektin jatko: Koetulosten on oltava riittävän lupaavia ennen kuin varsinaisen prototyyppilaitteen suunnitteluun ja rakentamiseen ryhdytään.

6. Lähteitä

A.M. Springer and M. Kumar, "Considerations in the Continuous Monitoring of Charge in Cellulosic Fiber Systems," *Cellulose and Wood Chemistry and Technology*, Wiley Interscience, New York, 1989.

E.H.B. DeLacey and L.R. White, "Dielectric Response and Conductivity of Dilute Suspensions of Colloidal Particles," *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 1981, **77**, 2007 – 2039.

E.J. Hinch, J.D. Sherwood, W.C. Chew, and P.N. Sen, "Dielectric Response and Dilute Suspensions of Spheres with Thin Double Layers in an Asymmetric Electrolyte," *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 1984, **80**, 535 – 551.

FLÖDESCYTOMETRI FÖR SNABB KARAKTÄRISERING AV KOLLOIDALA PARTIKLAR AV OLIKA TYP I BAKVATTEN - MPKT 05

Ralf Degerth, Bjarne Holmbom
Åbo Akademi
Porthansgatan 3, 20500 Åbo
Puh.: 02-2154233, Faksi: 02-2154868
e-mail: rdegerth@abo.fi

Abstract: Flow Cytometry for rapid characterization of colloidal particles of various types in process waters.

Since more than ten years Flow Cytometry (FCM) has been used for characterization of blood cells and bacteria and has become indispensable for medical and biological use. FCM is able to count thousands of particles per second and simultaneously determine their type and size ending up in a statistically significant report within less than a minute. The principle of FCM is based on a light excitation of a "lined up" particle stream and a multi-channel determination of scatter and fluorescence. This rapid technology has so far not been used in a greater extent within process industry, except for counting bacteria in milk and beer. BASF of Germany has developed and patented a single-channel fluorescence counter for determination of resin droplets in the process waters of paper making. The FCM, however, is a far more effective and reliable method, being able not only to detect resin droplets but also bacteria, live or dead, as well as other occurring particles. We know we are able to determine bacteria, we have seen resin and we aim to show that FCM is able to give a comprehensive view of the colloidal contents of process waters in paper mills by exploring means to selectively stain the different types of particles.

1. Bakgrund

1.1 Flödescytometri (FCM)

FCM är sedan mera än tio år en etablerad metodik för att bestämma antal (koncentration) och storlek av olika typer av celler, blodkroppar och bakterier. FCM används rutinmässigt inom medicin och biologi och har blivit en ovärderlig teknik för bestämning av bakterier och blodkroppar. Metodiken grundar sig på multiparametral detektion av ljusspridning samt ljusinducerad fluorescens, vanligen med hjälp av laserljus. Enskilda partiklar detekteras när de passerar ljusstrålen i en kyvett. Detta sker med en hastighet av tusentals partiklar per sekund. Speciella märkningsmetoder har utarbetats för olika typer av celler, bakterier och blodkroppar. Mätningarna är

synnerligen snabba, upp till två prov per minut. Kommersiella automatiserade FCM-instrument i prisklassen 100 - 500 kmk finns att få från flera tillverkare.

FCM har tillsvidare inte använts i någon större utsträckning för analyser i processindustrin. FCM har dock använts för kontinuerlig bestämning av bakterier i mjölk och öl i livsmedelsindustrin.

BASF har utvecklat och fått patent på en förenklad cytometer för detektering av infärgat (fluorescerande) harts i processvatten från pappersbruk(1). Detta enkanalsinstrument mäter endast fluorescens och gör en beräkning av hartsdropparnas storleksfördelning. Infärgningen är ett problem och andra närvarande partiklar stör i praktiken så mycket att resultaten är svåra att tolka.

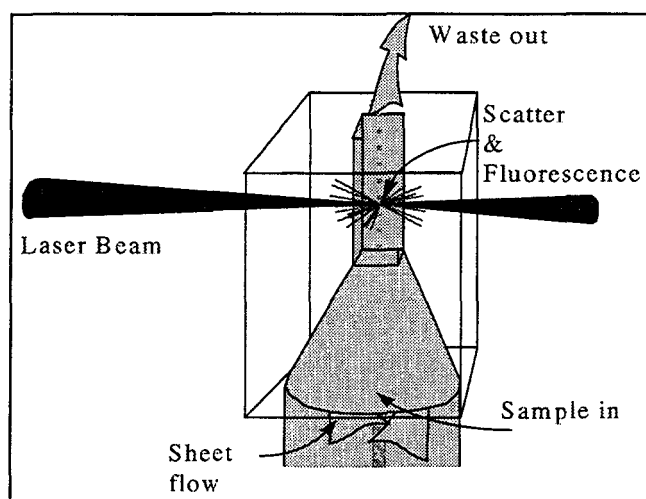


Fig 1. Schematisk bild av flödescellen i en flödescytometer

Avancerade kommersiella FCM-instrument ger mycket mera information än vad BASF:s enkla instrument i bästa fall kan ge. Tack vare flera simultana mätningar (flera fluorescenskanaler för detektion samt spridning åt olika håll) fås information bl. a. om olika partiklars art, form och ytstruktur. Därför kan man i princip simultant på samma bakvattenprov detektera och räkna bakterier (levande eller döda), hartsdroppar, fiberfragment ("micro-fines") och fyllmedel.

Flödescytometrin kan beskriva en population av partiklar med hjälp av histogram över en eller fler av de olika signalerna, eller alternativt 2- eller 3-dimensionella partikelmoln eller sk. dotplots likt exemplet nedan i figur 2, där tre fraktioner separerats och visuellt tilldelats en egen färg (inte att förväxla med eventuell infärgning av provet). I mitten av figuren syns en referensfraktion för storleks- och antalsberäkning, medan de två övriga hänför sig till två huvudfraktioner av provet.

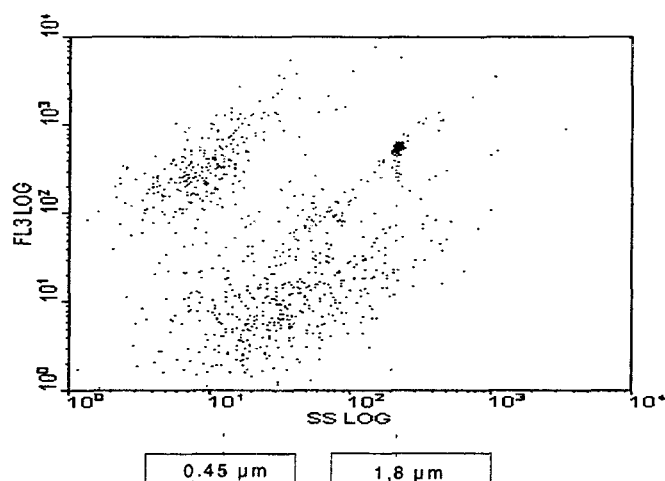


Fig 2. Exempel på resultatet av en mätning med flödescytometer, en sk. dotplot där varje partikel representeras av en prick, vars position relaterar mot två av partikelns mätsignaler

Ur figur 3 kan man se den existerande laserkällan till vänster, en argon-jon laser på 16 mW med en våglängd av 488 nm, vars stråle formas till en ellips med hjälp av två tvärställda cylindriska linser. Strålen fokuseras i en genomströmningskvytt, en flödescell mitt i figuren, där partiklarna i princip passerar en åt gången, och ger upphov till spridning och eventuellt fluorescens. Fluorescensen och sidospredningen” detekteras vinkelrätt mot laserstrålen i ett optiskt system som separerar färgerna och styr frågavarande färgkomponent till rätt detektor (figurens högra flygel). Spridning sker likt fluorescensen i alla riktningar men ger en information som varierar med riktning. Därför

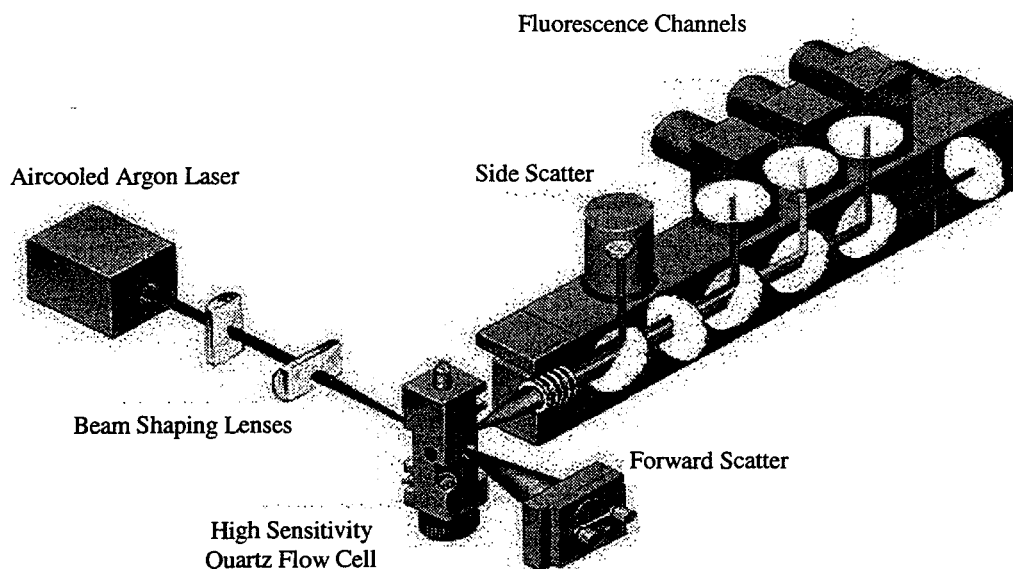


Fig 3. Skiss av Coulter EPICS flödescytometer (© Coulter International Corp)

detekteras även “framåtspridning” dvs den spridning som sker i laserstrålens riktning. I princip används framåtspridning som mått på storleken och sidospridningen som mått på partikelns granularitet, ytstruktur. Fluorescensens betydelse ligger i förmågan att urskilja partiklar med olika ursprung, byggnad.

1.2 Utfört arbete

Vi undersökte FCM-teknikens möjligheter i Tekes-projektet “On-line analys av lösta och kolloidala substanser i processvatten i pappersbruk” som avslutades i juni 1997, dels genom försök att bygga upp ett eget instrument och sedan hösten 1996 genom försök på ett mera avancerat kommersiellt FCM-instrument vid Turun Yliopisto, Immunologian laboratorio. Instrumentet är av märket Epics XL (Coulter Corp.) och kan mäta spridning framåt samt åt sidan samt göra mätningar på tre fluorescenskanaler. Tester utfördes med infärgade bakteriekulturer och med TMP-vatten där hartset hade infärgats. Vi fick lovande resultat med FCM instrumentet (2). Hartsdroppar kunde ses som en separat population, liksom även levande resp. döda bakterier.

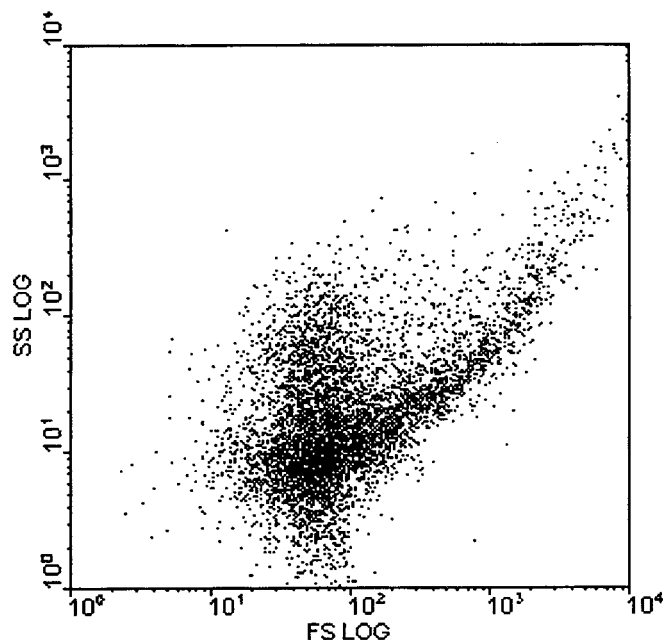


Fig 4. Partikelmoln då hartsfraktionen är närvarande

Figur 4 visar en dotplot av ett typiskt TMP vatten där hartsfraktionen ringats in. Dotploten beskriver partiklarnas signalförhållande i sidospridning vs framåtspridning. De idealiskt runda hartspartiklarna beskriver ett kontinuerligt i stort sett paraboliskt förhållande, medan det vi anser vara “icke harts” bildar ett moln där i synnerhet sidospridningen varierar betydligt, vilket antyder partiklar av olika form och/eller ytstruktur.

2. Målsättning

Att vidareutveckla FCM-metodik för snabb rutinmässig bestämning av kolloidala hartsdroppar, fyllmedel, mikrofibrer samt bakterier i bakvatten.

FCM-tekniken kan bli en banbrytande metodik för bestämning av kolloidala och andra små partiklar i bakvatten i pappersbruk. Detta förutsätter dock ett utvecklingsarbete för att få fram de bästa förbehandlings- och infärgningsmetoderna. Dessutom bör metoderna utvärderas i detalj så att man kan komma till en korrekt och kvantitativ tolkning av resultaten för olika typer av processvatten. Koppling av FCM till andra testssystem bör också undersökas.

3. Utförande, fortsatt projektarbete

3.1 Testning på modellvatten

FCM-metodiken skall systematiskt testas vidare med relevanta, väldefinierade modellvatten preparerade i laboratoriet innehållande olika typer av partiklar. Olika infärgningssystem för bakterier och harts skall jämföras. Tester utförs först med en partikeltyp åt gången och därefter med blandningar av olika partiklar. Kvantitativ kalibrering utförs med kända koncentrationer av olika partiklar. Jämförelser görs med metoder som utnyttjar dynamisk ljusspridning (t.ex. Malvern 4700 instrument). Effekter av aggregatbildning med kemikalier (katjonpolymerer och katjoner) undersöks också.

3.2 Tester på fabriksprov

Tester görs med färska vattenprov som tas ut i olika pappersbruk. Ett större antal prov tas i flera provpunkter och analyseras i Åbo. Resultaten av FCM-mätningarna jämförs med laboratorieanalyser av harts, fyllmedel, bakterier och micro-fines med mikroskopiska och kemiska metoder. Särskilt bedöms FCM-teknikens möjligheter att detektera förändringar i partikelkoncentrationer.

3.3 Kontinuerlig filterning samt preparering med SIA

En ny kontinuerlig filtreringsmetod har utvecklats och patentsökts inom vårt tidigare projekt "On-line analys av lösta och kolloidala substanser i processvatten i pappersbruk" (3). Filterningsteknikens lämplighet som förbehandlingsmetod för fibersuspensioner för FCM skall undersökas. Möjligheter att utföra provpreparering och infärgning automatiskt med s.k. SIA-teknik skall också undersökas i samarbete med prof. Ari Ivaskas forskargrupp vid ÅA/Analytisk kemi.

3.4 Tidsplan

	1998			1999			
	2	5	10	2	5	10	2
1. Testning på modellvatten(12 mån)	-----						
2. Tester på fabriksvatten (8 mån)				-----			
3. Kontinuerlig filterning samt preparering med SIA (3 mån)						-----	
4. Slutbedömning och rapportering (2 mån)						-----	

3.5 Slutbedömning

Bedömning görs av FCM-teknikens möjligheter för processanalyser i pappersbruk. Utsikterna för följande bör särskilt bedömas:

- Off-line analys i centrlaboratorium, närmast för processforskning
- At-line analyser i bruk i samband med provkörningar, t.ex. av kemikalier
- Kontinuerlig on-line processanalys i bruk

Allmänt kan sägas att utveckling av ny mät- och analysteknik är av avgörande betydelse för teknikutvecklingen i processindustrin. Med nya mät- och analysmetoder fås ny kunskap om processerna och därigenom bättre förståelse av processfenomen och mekanismer.

Detta gäller i allra högsta grad papperstillverkningens processer som är mycket komplexa. Mät- och analysteknik behövs särskilt för papperstillverkningens våta del, dvs. allt från massaframställningen till pappersmaskinens torkparti.

FCM-tekniken kan ge möjligheter till rutinmässig mätning och analys av olika partiklar i fibersuspensioner och processvatten i pappersbruk. Tekniken kunde utnyttjas i olika slags processtudier:

1. fundamentala laboratorieundersökningar av växelverkningar mellan olika partiklar, såsom t.ex. aggregering av harts, fyllmedel och micro-fines, eller studier av bakterietillväxt och bildning av biofilmer
2. ingående processundersökningar i pappersbruk för att få bättre förståelse av fenomen i verkliga fabriksförhållanden
3. olika slags provkörningar i pappersbruk, t.ex. med olika kemikaliesystem
4. för kontinuerlig processövervakning och kontroll i pappersbruk

Vi har i vår forskningsgrupp stort intresse att få bättre metoder för p. 1 och 2. Dessa metoder är förstås av intresse också för andra forskargrupper, både i universitet och forskningsinstitut. Pappersbruk och kemikalieföretag bör ha särskilt intresse av FCM-teknik för p. 3 och 4.

4. Referenser

1. *T. Kröhl, P. Lorencak, A Gierulski, H Eipel and D Horn*, A new laser-optical method for counting colloiddally dispersed pitch, Nord. Pulp and Pap. Res. J. Vol:9:1 (1994)s.26-30
2. *R. Degerth*, Flödescytometri för kolloidala hartsbestämningar vid pappersframställning -en tillämpning av biologins cellräkning, Rapport C5-97, ÅA/SPK
3. *J. Roeraade, B. Holmbom och M. Rice*, Förfarande och anordning för beredning av ett vätskeprov, Finskt patent FI 100919 (1998)

PAPERIKONEEN PROSESSIVESIANALYTIikka – MPKT 09

Juha Knuutinen, Raimo Alén, Pasi Harjula, Jukka Kilpinen,
Raili Pallonen, Viivi Jurvela
Jyväskylän yliopisto, Kemian laitos, Soveltavan kemian osasto
PL 35, 40351 Jyväskylä
Puh.: 014-602500, Faksi: 014-602501

Abstract: Analysis of paper machine process waters

The closure of paper machine circuits demands a better knowledge of the chemical structures and behaviour of organic compounds in pulp mill process waters. Nonionic or negatively charged detrimental substances (anionic trash) which will eventually cause runnability and paper quality problems are of special interest. The main purpose of the project was to develop routine "fingerprint" analytical procedures to study various process waters. Our major interest was focused on low molecular weight carboxylic acids, carbohydrates and lignin based material. The "fingerprints" (chromatograms and electropherograms) can be used to differentiate various process waters or to find out changes between the composition of organic compounds in various stages of the papermaking process. Until now the most characteristic "fingerprints" were obtained by capillary zone electrophoresis (CZE) and by pyrolysis – gas chromatography – mass spectrometry (Py-GC/MS). Examples of the use of these techniques are briefly discussed.

1. Tausta

Massa- ja paperiteollisuudessa pyritään mahdollisimman suljettuihin vesikiertosysteemiin. Paperinvalmistuksen prosessikiertovedet ovat kemiallisesti hyvin monikomponenttisia sisältäen sekä puuraaka-aineesta peräisin olevia että prosessiin lisättäviä kemiallisia yhdisteitä (funktionaaliset lisäaineet ja prosessikemikaalit). Erityisen ongelmallinen yhdisteryhmä on, usein luonteeltaan anioninen häiriöaines (anionic trash), joka mm. haittaa kemiallisten apuaineiden toimintaa, huonontaa paperin laatua ja heikentää paperikoneen ajettavuutta. Käytettäessä kierrätyskuitua ja vesikiertojen sulkeutuksessa yhä täydellisemmin häiriöaineiden haittavaikutukset korostuvat entistä enemmän. Vaikka häiriöaineiden kokonaisvaikutukset ovat yleisellä tasolla tunnettuja, yksittäisten häiriöaineiden tai aineryhmien kemialliset ominaisuudet ja analytiikka sekä vaikutusmekanismien selvittäminen vaativat vielä lisätutkimuksia. Kemiallisen selvitystyön tehostamistarve kyseisellä tutkimusalueella on tuotu selvästi esille monissa paperikemiallisissa julkaisuissa ja symposiumeissa.

2. Tutkimuksen tavoitteet

Tutkimuksen yleisenä tavoitteena on täydentää paperinvalmistuksen yhteydessä liukenevien ja kolloidisten aineiden (LK-aineiden) analytiikkaa. Tähän pyritään:

- Selvittämällä prosessivesien sisältämien merkittävien orgaanisten yhdisteiden kemiallinen rakenne.
- Kehittämällä nopea menetelmä, jolla voidaan kuvata vedessä olevat orgaaniset aineet ja niiden määrät yksikäsitteisenä ”sormenjälkenä”.
- Vertailemalla sekä tässä projektissa että aikaisemmin saatuja tuloksia keskenään.

Päätutkimuskohteina ovat hiilihydraatit, orgaaniset hapot (esimerkiksi pienimolekyyliset dikarboksyylihapot) ja ligniiniyhdisteet. Kokeellisissa tutkimuksissa pitkän aikavälin tavoitteena on kehittää menetelmä, joka on ”jalostettavissa” on-line-rutiinimenetelmäksi.

3. Projektin toteutus (tutkimusmenetelmät ja tehtävät)

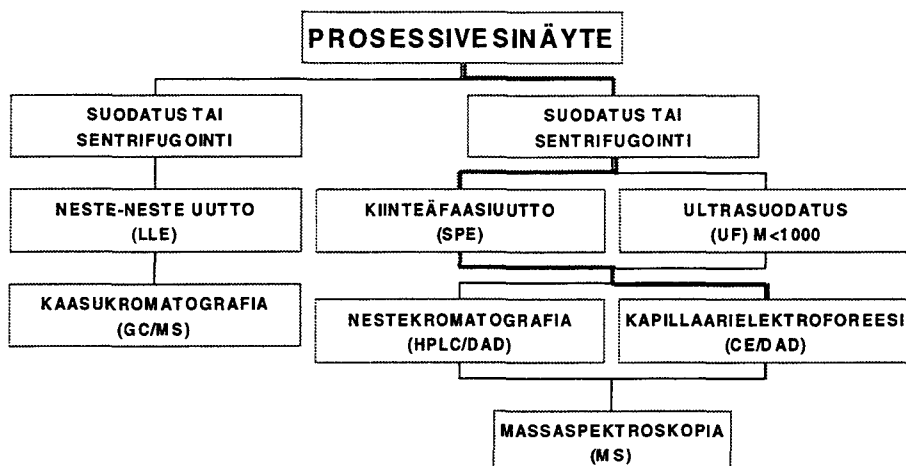
3.1 Yleistä

Kyseessä on vuoden kestävä esitutkimus, joka käynnistyi 1.9.1997. Jos siinä saadut tulokset antavat aihetta jatkotutkimuksiin, syksyllä 1998 pyritään käynnistämään useampivuotinen varsinainen tutkimus. Jatkoprojektin tarkka tutkimussuunnitelma laaditaan esitutkimuksen aikana tehtyjen kirjallisuusselvitysten ja kokeellisten tutkimusten sekä asiantuntijoiden kanssa käytyjen keskustelujen pohjalta. Projektin ensimmäisen vuoden rahoituksesta vastaavat TEKES, Jyväskylän Teknologiakeskus Oy, Valmet Oy, UPM-Kymmene Oy ja Enso Oy.

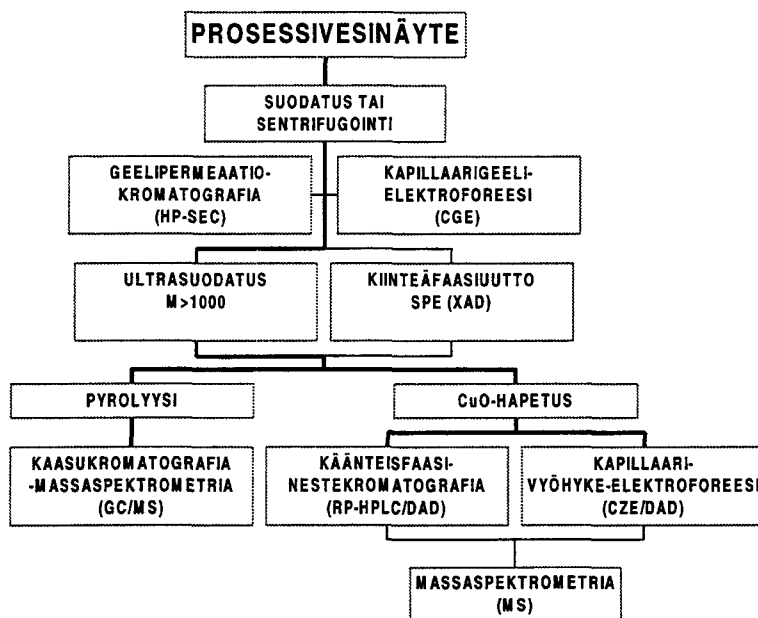
3.2 Tutkimusmenetelmät

Useimmat yleisesti orgaanisten yhdisteiden analytiikassa käytetyt tekniikat soveltuvat hyvin myös paperiteollisuuden prosessivesien analytiikkaan. Kuvassa 1 on esitetty tämän tutkimuksen kannalta tärkeimpiä analysointimahdollisuuksia.

(A)



(B)



Kuva 1. Paperikoneen prosessivesien pienimolekyylisen (A) ja suurimolekyylisen (B) LK-aineksen analyysikaavio. Tähän mennessä tässä projektissa on työskennelty käyttäen kuvassa tummennetulla viivalla merkittyjä reittejä.

Näytekasittely on näytteenoton ohella tärkeä vaihe analysoitaessa orgaanisia yhdisteitä monikomponenttisista vesinäytteistä. Alkuerotuksen (esimerkiksi sentrifugointi tai membraanisuuodatus) jälkeen saatua LK-ainesta voidaan eristää vesimatriisista esimerkiksi neste-neste-uutolla (Liquid-Liquid Extraction, LLE) tai kaasu-uutolla (Purge & Trap, P&T). Nykyään käytetään paljon kiinteäfaasiuuttoa (Solid-Phase Extraction, SPE), josta on kehitetty myös automatisoituja sovelluksia. Eräs mielenkiintoisimpia ja monissa tapauksissa käyttökelpoisimpia menetelmiä on kiinteäfaasiuutto mikrotekniikalla

(Solid-Phase Micro Extraction, SPME). Suuremman molekyyliseen omaavien yhdisteiden erotukseen on käytetty mm. ultrasuodatusta (Ultrafiltration, UF) tai geelisuodatusta (Gelfiltration, GF).

Eristettyjen pienimolekyylisten aineiden loppumääritys tapahtuu usein kaasukromatografia-massaspektrometrialla (Gas Chromatography-Mass Spectrometry, GC/MS) tai nestekromatografialla (High Performance Liquid Chromatography, HPLC). Diodirividetektorilla (Diode Array Detector, DAD) pystytään ilmaisemaan suoraan UV-absorboivia yhdisteitä. Jos tutkitaan yhdisteitä, joilla ei ole UV-absorptiota tai se on heikko, käytetään ns. käänteis-UV-tekniikkaa. Usein joudutaan ennen loppumääritystä turvautumaan näytteen derivatisointiin, jolla valmistetaan näytteen tutkittavista yhdisteistä helpommin analysoitavat ja/tai herkemmin detektoituvat johdannaiset.

Suurimolekyylisten yhdisteiden (mm. ligniini- ja humustyyppiset polydispersit materiaalit) analysointi on usein vaikeampaa kuin pienimolekyylisten yhdisteiden tutkiminen. Eräs syy tähän on se tosiseikka, ettei vielä nykyäänkään ei tiedetä tarkkaan ligniiniaineksen kemiallista rakennetta. Varsinainen analysointi voi perustua erilaisten spektroskopisten menetelmien ohella suurimolekyyllisen materiaalin hajotustuotteiden mm. kromatografiaan perustuvien tekniikoiden (esim. RP-HPLC tai GC/MS) tai kapillaarielektroforeesin avulla tapahtuvaan analysointiin. Edellä mainittu hajotus voidaan tehdä mm. CuO- tai KMnO₄-hapetuksella tai termisesti pyrolyysillä. Hajotustuotteista voidaan rakennetiedon perusteella ”koota” parhaimmassa tapauksessa uudelleen hajotettu makromolekyyli tai saada lisää tietoa kemiallisten ryhmien (ns. funktionaalisten ryhmien) rakenteesta.

Kapillaarielektroforeesi (Capillary Electrophoresis, CE) lukuisine tekniikkoinaan on tällä hetkellä eräs nopeimmin kehittyvistä ja tehokkaimmista monikomponenttisten näytteiden analysointimenetelmistä. Menetelmä on usein tehokas analysoitaessa erityisesti yhdisteitä, joiden määrittäminen on hankalaa kromatografisilla menetelmillä (esim. dikarboksyylilihapot). Etenkin ionisien yhdisteiden analytiikassa CE:llä on tärkeä merkitys, ja sitä voidaankin soveltaa lähes sellaisenaan paperiteollisuuden prosessivesien ionisoituvien yhdisteiden analysointiin. Myös varauksettomien yhdisteiden erottaminen on mahdollista misellisellä elektrokineettisellä kromatografialla (Micellar Electrokinetic Chromatography, MEKC). Eräs tulevaisuuden menetelmä on kapillaarielektroforeesin ja nestekromatografian yhdistelmätekniikka, kapillaarielektrokromatografia (Capillary Electrochromatography, CEC). Koska CE on nopea ja periaatteessa helposti automatisoivissa, se on eräs potentiaalisimmista paperiteollisuuden prosessivesien analysointimenetelmistä. Siksi tässä tutkimuksessa CE:llä onkin varsin keskeinen asema.

CE on erityisen lupaava menetelmä nimenomaan hiilihydraatti- ja karboksyylihapoanalytiikassa. Sitä on kuitenkin toistaiseksi hyödynnetty suhteellisen vähän paperiteollisuuden prosessivesien analytiikassa. Jyväskylän yliopiston kemian laitoksen soveltavan kemian osastolla on kehitteillä nimenomaan hiilihydraattianalytiikkaa (neutraalit monosakkaridit) täydentävä CE-menetelmä. Sen soveltaminen paperikoneen prosessivesien analytiikkaan voi tehdä mahdolliseksi kierto-vesien nopean analysoinnin. Toinen mielenkiintoinen ja toistaiseksi vähän tutkittu alue on paperiteollisuuden prosessivesien suurimolekyyllisen aineksen karakterisointi CE-menetelmillä, joita on aikaisemmin jonkin verran käytetty mm. sellutehtaiden jäteliemistä ja mustalipeästä löytyvien yhdisteiden

den analysointiin. Kapillaarigeelielektroforeesi (CGE) sopisi hyvin tähän tarkoitukseen.

3.3 Tehtävät

Tutkimus jakaantuu sekä kirjallisuus- että kokeellisiin tutkimuksiin. Aihepiiristä on jo valmistunut kaksi kirjallisuusselvitystä. Niiden tavoitteena oli saada kerättyä uusin, 1990-luvulla ilmestynyt, paperiteollisuuden prosessivesien kemiaa käsittelevä kirjallisuus. Toinen selvityksistä käsittelee suhteellisen yleisellä tasolla funktionaalisia lisäaineita. Toisessa laajassa selvityksessä kerrotaan prosessikemikaaleista ja niiden käyttäytymisestä paperinvalmistussysteemeissä. Kirjallisuusselvitysten tavoitteena oli keskittyä ensisijaisesti analytiikkaa käsitteleviin tutkimustuloksiin, joita voitaisiin hyödyntää välittömästi kokeellisissa tutkimuksissa. Yleisesti ottaen kirjallisuusselvitysten perusteella voidaan vetää sellainen johtopäätös, että paperikoneen prosessivesien orgaanisten yhdisteiden ja määrässä päässä tapahtuvista kemiallista ilmiöistä on tehty suhteellisen vähän julkaisuja, ja on siksi haasteellinen tehtävä myös tämän projektin puitteissa.

Tällä hetkellä on käynnissä kaksi lisensiaatintutkimusta, joissa keskitytään syvällisesti häiriöaineksen (LK-aineet) analytiikkaan:

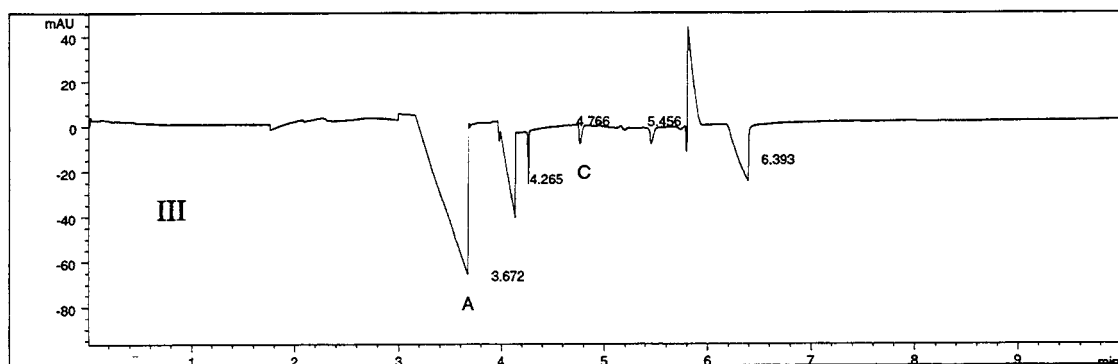
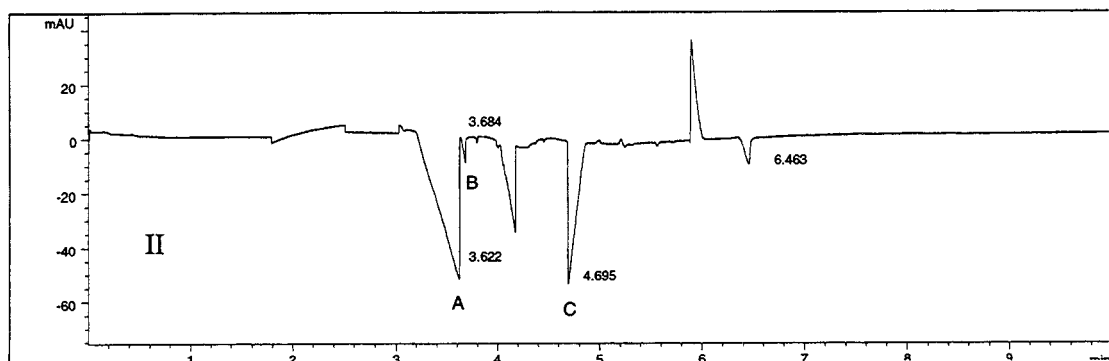
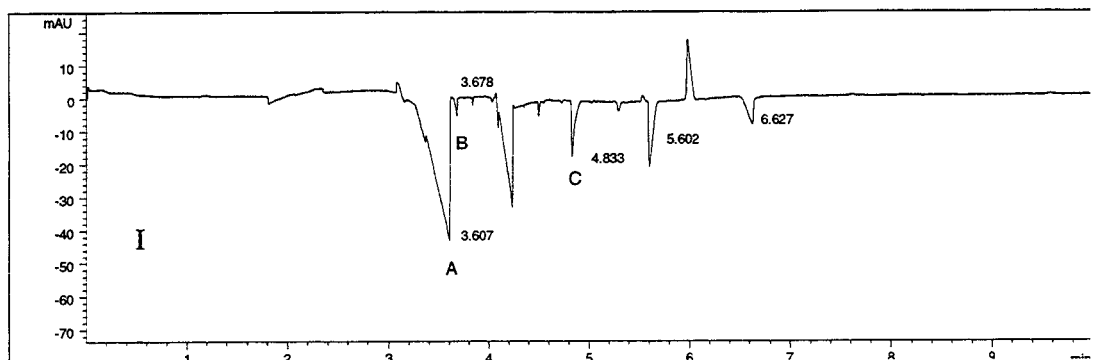
- Paperiteollisuuden prosessivesien pienimolekyylisen häiriöaineksen karakterisointi ja analysointi (FM Pasi Harjula)
- Paperiteollisuuden prosessivesien suurimolekyylisen häiriöaineksen karakterisointi ja analysointi (FM Jukka Kilpinen)

Kyseisissä tutkimuksissa sovelletaan kirjallisuudesta löytyviä eristys- ja esikäsittelymenetelmiä (lähinnä UF ja SPE). Tutkimuksissa näyttelee tärkeää osaa CE:n perusmenetelmä, CZE (Capillary Zone Electrophoresis), mutta myös GC/MS-, CEC- ja HPLC-menetelmien soveltuvuus tähän tarkoitukseen tullaan myöhemmin testaamaan. Suurimolekyylisen materiaalin analytiikassa testattavia menetelmiä ovat CE (CGE), HP-SEC, CuO-hapetus-RP-HPLC, CuO-hapetus-CZE ja Py-GC/MS. Pääpaino tutkimuksissa on CE-menetelmien kehittämisessä ja Py-GC/MS:n sovelluksissa.

4. Projektin tulokset

4.1. Pienimolekyylisten yhdisteiden analysointi

Prosessivesistä saatiin kiinteäfaasiuutolla (C₁₈-patruuna) eluoitua suoraan fraktio, joka sisälsi mm. pienimolekyyliset mono- ja dikarboksyylihapot, epäorgaaniset anionit ja sokerit. Käytetyssä menetelmässä detektointi perustui käänteis-UV-tekniikkaan, jonka tuloksena saatiin negatiivisia ja epäsymmetrisiä piikkejä. Alla olevissa esimerkeissä on havaittavissa eroja mm. asetaatti-ionien (C) ja toistaiseksi tunnistamattoman yhdisteen (migraatioaika 5,602 min, elektroferogrammi I kuvassa 2) pitoisuuksien suhteen. Kuvassa 2 esitetyt ”happosormen jäljet” ovat näytteistä, jotka ovat mekaanisia massoja käyttävien prosessien kirkassuodoksia.

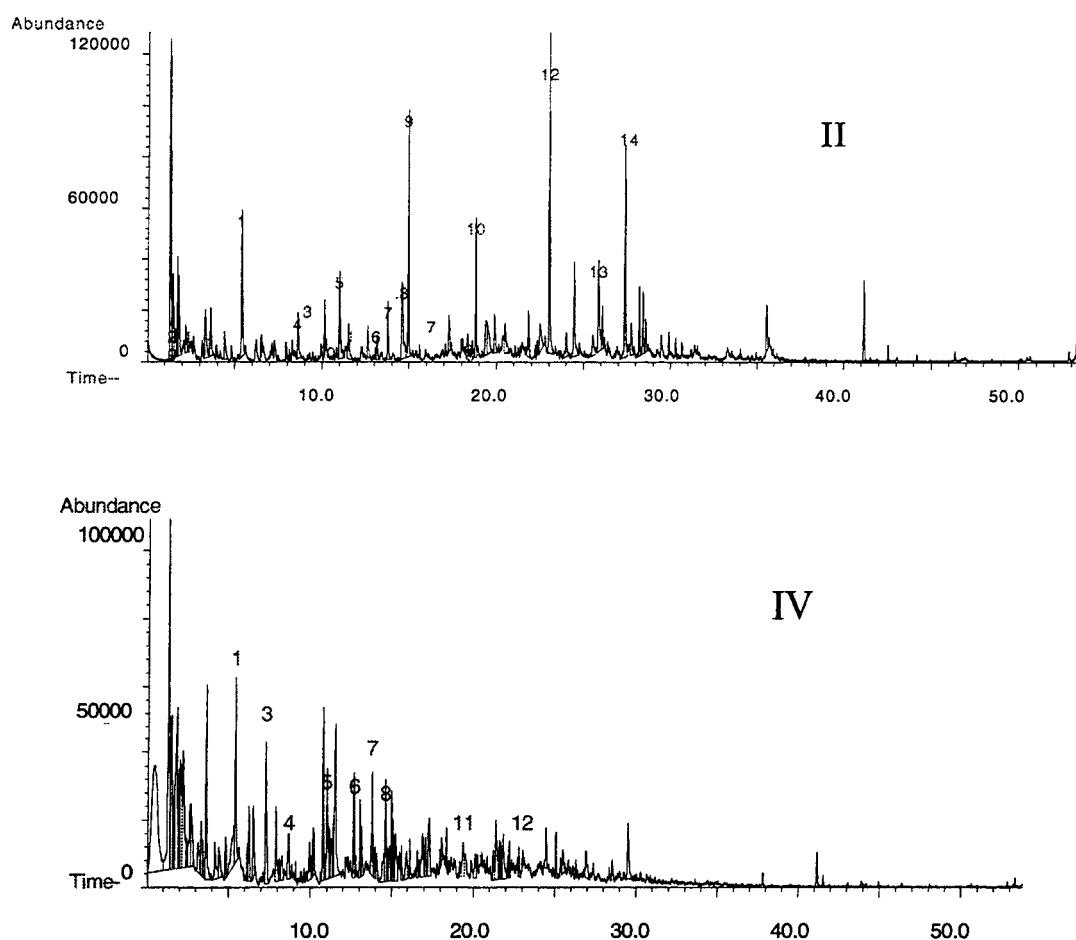


Kuva 2. Esimerkkejä kirkassuodosnäytteiden pienimolekyylisen aineksen elektroforeogrammeista. Tunnistetut piikit: A= kloridi, B=oksalaatti ja C=asetaatti. Prosessien raaka-aineina ovat: I=TMP, II=PGW ja III=TMP (kartonkitehdas).

4.2 Suurimolekyylisten yhdisteiden analysointi

4.2.1 Py-GC/MS-analyysit

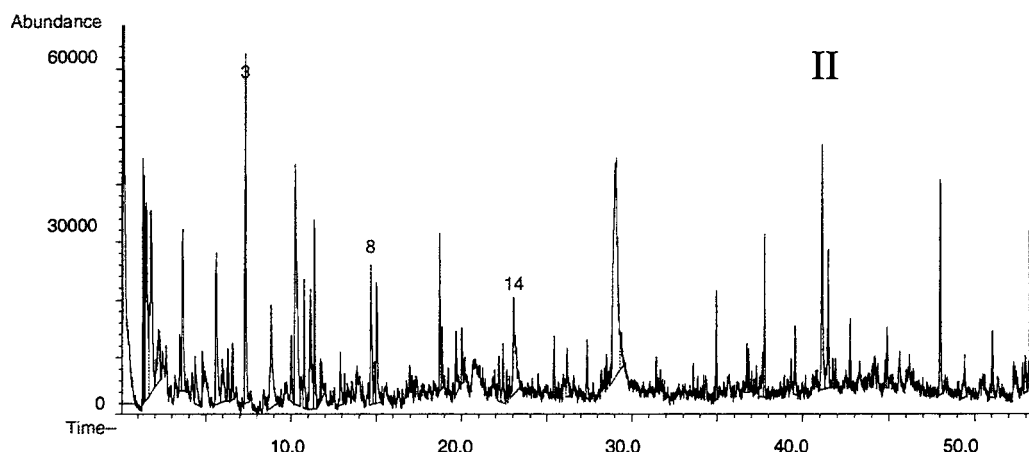
Kustakin prosessivesinäytteestä eristettiin suurimolekyylinen aines ($M > 1000$) ultra-suodattamalla. Kylmäkuivaamalla saatua kiteistä tuotetta pyrolysoitiin ja hajoamistuotteet analysoitiin GC/MS:llä. Esimerkki näiden analyysien tuloksista on esitetty kuvassa 3. ”Sormenjäljet” eroavat erityisesti toisistaan kromatogrammien alkuosien piikkien suhteen. Pienimolekyyllisiä hajoamistuotteita näyttää syntyvän enemmän pyrolysoitaessa kemiallista massaa käyttävän tehtaan prosessiveden (näyte IV) sisältämästä suurimolekyyllisestä orgaanisesta aineksesta.



Kuva 3. Esimerkkejä Py-GC/MS-kromatogrammeista. Näyte II on PGW:tä ja näyte IV kemiallista massaa käyttävän paperitehtaan kirkassuodosta. Tyypillisiä tunnistettuja piikkejä: 1 = 2-furfuraali, 2 = furaanimetanoli, 3 = styreeni, 4 = α -angelikalaktoni, 5 = fenoli, 6 = 3-metyyli-1,2-syklopentaanidioni, 7 = 2-metyylifenoli, 8 = 4-metyylifenoli, 9 = guajakoli, 10 = kreosoli, 11 = katekoli, 12 = 4-vinyyliguajakoli, 13 = vanilliini ja 14 = isoeugenoli.

Ultrasuodatuksen ja sitä seuraavan kylmäkuivauksen hitauden vuoksi projektissamme

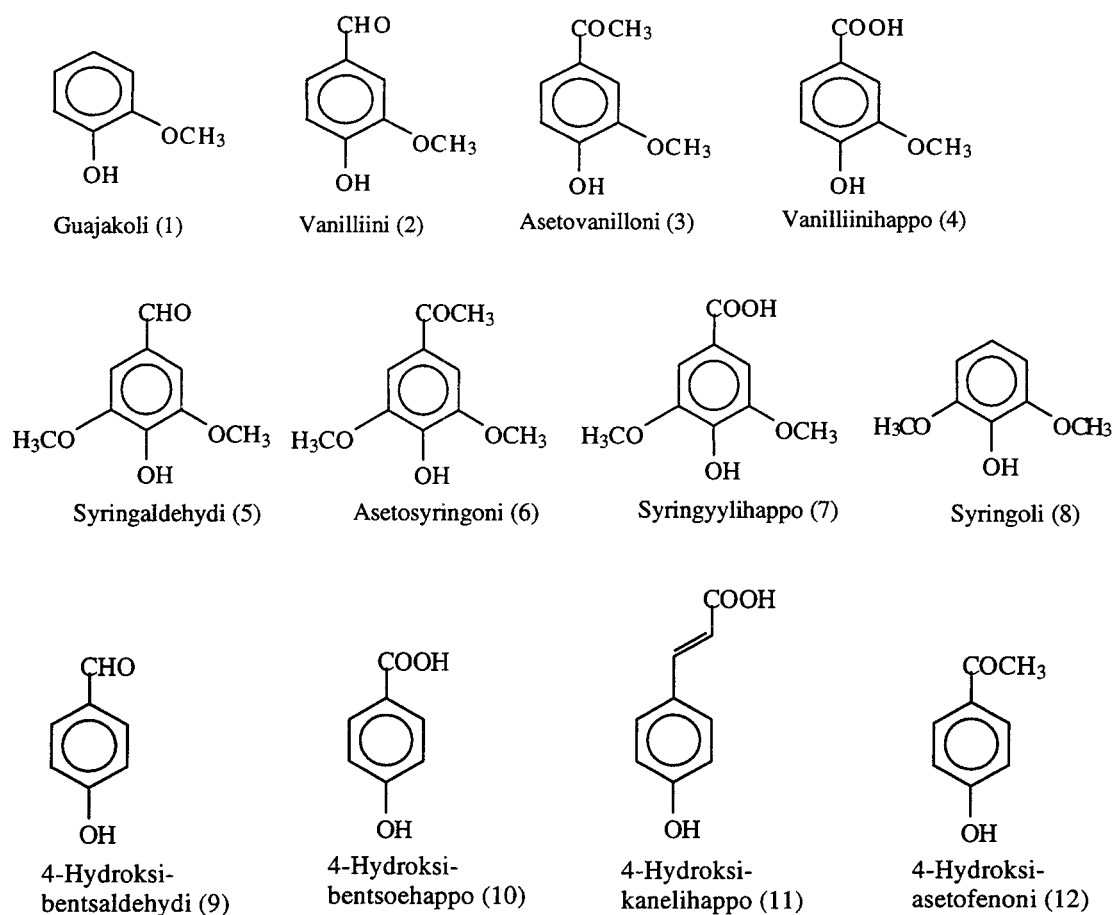
pyritään kehittämään nopeampia korvaavia näytteen käsittelytapoja. Kuvassa 4 on esimerkki eräästä “Py-GC/MS-sormenjäljestä”, jota edustava prosessivesinäyte on esikäsitelty eräällä adsorptioon perustuvalla menetelmällä. Se on hyvin nopea ja toistettava; näytekäsittely kestää 15-20 min, kun taas UF/kylmäkuivaus kestää noin viikon. Edellä mainituilla menetelmillä saadut “sormenjäljet” sisältävät eräitä samoja piikkejä, mutta niissä on myös oleellisia eroja (vertaa pyrogrammeja kuvissa 3 ja 4).



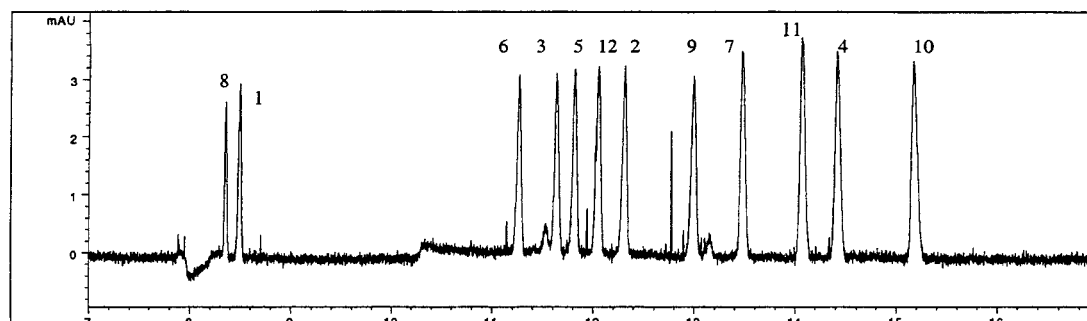
Kuva 4. Esimerkki Py-GC/MS-kromatogrammista, jonka esikäsitteily on tehty käyttämällä adsorptioon perustuvaa menetelmää.

4.2.2 CuO-hapetustuotteiden CZE-analyysit

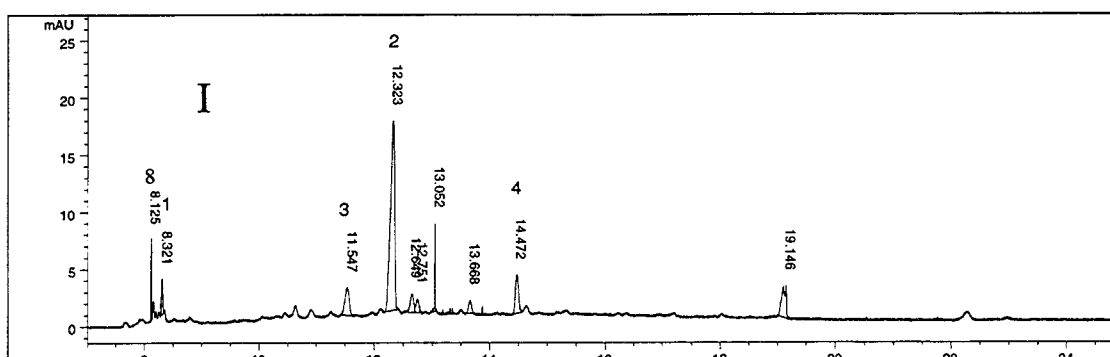
Prosessivesistä eristettyä suurimolekyylistä ainesta hajotettiin myös kemiallisesti CuO-hapetuksella. Hajotustuotteina saatiin mm. aromaattisia karboksyylihappoja ja aldehydejä (kuva 5), jotka voidaan erottaa esim. CZE:n ja RP-HPLC:n avulla. Kuvassa 6 on esitetty 12 merkittävän malliaineen erottuminen CZE:llä. Kuvassa 7 on esitetty esimerkki elektroferogrammista, joka on ajettu paperikoneen (näyte I) kirkassuodosnäytteestä eristetystä ligniiniaineksesta. Yksittäisistä hapetustuotteista hallitsevin on vanilliini. CZE:lla CuO-hapetustuotteista saadut analyysitulokset ovat sopusoinnussa Py-GC/MS-menetelmällä saatujen tulosten kanssa. CZE-erotuksen etuna on mm. nopeus kohdassa 4.2.3 esiteltävään HPLC-erotukseen nähden.



Kuva 5. Fenolisten malliaineiden rakennekaavat.



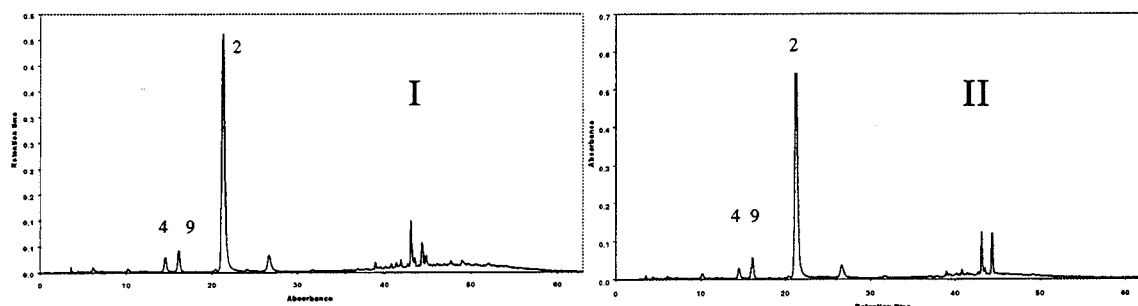
Kuva 6. Malliaineiden erotus kapillaarielektroforeesilla. Yhdisteiden rakenteet ja numerot esitetty kuvassa 5. Elektroferogrammi aallonpituudella 210 nm.



Kuva 7. Paperikoneen prosessivedestä eristetyn ligniinin CuO-hapetustuotteiden erotus. Tunnistetut yhdisteet: 8=syringoli, 1=guajakoli, 3=asetovanilloni, 2=vanilliini ja 4=vanilliinihappo.

4.2.3 CuO-hapetus-RP-HPLC-analyysit

Aikaisemmin CuO-hapetustuotteita on tutkittu yleisesti käyttämällä nestekromatografiaa (RP-HPLC) ja diodirividetektoria (DAD). Kuvassa 8 on esitetty kaksi kromatogrammia kuparioksidihapetustuotteiden erottumisesta RP-HPLC:llä. Vanilliini on hallitsevin yksittäinen hajoamistuote, kuten todettiin myös hapetustuotteiden CZE-erotuksella (kuva 7). Koska "sormenjäljet" ovat hyvin samankaltaiset, voidaan karkeasti olettaa että kyseisissä tapauksissa eristetty ligniiniaine on kemialliselta rakenteeltaan (tai koostumukseltaan) hyvin samankaltaista. Tämä on odotettavissa koska kyseisissä tapauksissa käytetty raaka-aine on samantyyppistä.



Kuva 8. Esimerkki CuO-hapetustuotteiden erotuksesta RP-HPLC:llä.

5. Johtopäätökset ja ehdotukset jatkotutkimuksiin

Tällä hetkellä prosessivesien luonnehinnassa tehokkaimmiksi menetelmiksi ovat osoittautuneet CE ja Py-GC/MS. Jatkotutkimuksissa keskitytään lähinnä seuraaviin ko-keisiin:

- Pienimolekyylisten happojen analysointi CE:llä: toistettavuustestaukset ja SPE-esikäsitteilyn hienosäätö.
- CuO-hapetus tuotteiden analysointi CZE:llä: tarkistusmittaukset ja tulosten raportointi lehdessä J. Chromatogr. A
- Näytekäsittelyn parantaminen ennen Py-GC/MS-määrittystä: kehittämämme adsorptioon perustuvan menetelmän hienosäätö.
- Hiilihydraattianalyysit: osastollamme kehitteillä olevan CE-menetelmän testaaminen prosessivesinäytteisiin.
- Nestekromatogrammeissa ja elektroferogrammeissa esiintyviä piikkejä vastaavien yhdisteiden identifiointi LC/MS- ja CE/MS-laitteistoilla. MS-detektointimahdol-lisuus on käytettävissämme kesästä 1998 alkaen.
- CEC:n testaaminen prosessivesinäytteisiin.
- Lupaavimpien menetelmien testaaminen jollakin sopivalla näytesarjalla, jossa useita vesinäytteitä on otettu esimerkiksi paperinvalmistuksen eri prosessivaiheista.

6. Luettelo syntyneistä julkaisuista ja raporteista

R. Pallonen, Paperinvalmistuksen märkäosan funktionaaliset lisäaineet – ominaisuudet ja analytiikka, Pro gradu –tutkielma, Jyväskylän yliopiston kemian laitos, 1998.

J. Kilpinen, Paperiteollisuuden märkäosan prosessikemikaalien kemialliset ominaisuudet ja analytiikka, Pro gradu –tutkielma, Jyväskylän yliopiston kemian laitos, 1998.

P. Harjula, J. Knuutinen, J. Hyötyläinen, Capillary zone electrophoresis of cupric oxide oxidation products of lignin-based materials, käsikirjoitus, lähetetään lehteen J. Chromatogr. A.

ANIONIEN ON-LINE MÄÄRITYS KAPILLAARIELEKTROFOREESILLA - MPKT 10

Heli Sirén, Timo Särme, Tapio Kotiaho, Tarja Hiissa,
Pekka Savolahti, Veikko Komppa
VTT Kemiantekniikka
PL 1401, 02044 VTT
Puh.: 09-456 5260, Faksi: 09-460 041
e-mail: veikko.komppa@vtt.fi

Abstract: Determination of Anions with an On-Line Capillary Electrophoresis Method

The aim of the study was to set-up an on-line capillary electrophoresis method for determination of anions in process waters of pulp and paper industry with exporting the results to the process control system of the mill. The quantification is important, since it will give information about the possible causes of precipitation.

In recent years, due to the high separation efficiency of capillary electrophoresis (CE) it has shown to be a versatile method in analysis of chemical species ranging from small inorganic anions to different macromolecules. Many compounds are not easily detected in their native state, why analysis methods must be developed to enhance their detection. Especially, small inorganic and organic anions which do not have chromophores are not sensitive enough for direct-UV detection. In such analyses the anions are mostly detected with indirect-UV technique.

Capillary electrophoresis instruments are used to analyze samples in off-line, which case seldom represent the situation in process. Therefore, on-line instrument technology with auto analyzing settings will be needed in quality control. The development of a fully automatic capillary electrophoresis system is underway in co-operation with KCL.

In our research, we have first concentrated on the determination of sulphate in waters of paper industry. The method used for detection of sulphate is based on indirect-UV detection with CE, where the background electrolyte (BGE) is an absorbing mixture of secondary amines. The whole procedure for quantification of sulphate is performed within 15 minutes, after which a new sample is analyzed automatically. The only sample pretreatment is filtration, which is necessary before analysis. The concentrations of sulphate in process waters tested were between 300 and 800 ppm.

Our tests show that a simultaneous determination of chloride, sulphate, nitrate, nitrite, sulphite, carbonate and oxalate is also possible.

1. Taustaa ionien määrittämiseksi kapillaari-elektroforeesilla

1.1 On-line menetelmän tavoitteet

Paperikoneen kiertoveden sisältämien yhdisteiden ja anionien seuranta ei toteuteta on-line mittauksilla prosessin eri vaiheista, vaan analyysit tehdään off-line sovellutuksina laboratoriossa. Ongelmana näin meneteltäessä on, että ionit ovat hapettuneet tai pelkistyneet jo ennen analyysia tai yhdisteet ovat hajonneet, jolloin tulokset eivät kerro totuutta prosessin todellisesta tilasta. On-line mittauksilla saatava hyöty on siinä, että pystytään jäljittämään joidenkin paperikoneella esiintyvien saostumien syitä, jotka aiheuttavat tuntuja kustannustappioita prosessikatkosten muodossa. Lisäksi tavoitteena on, että saostumien muodostumiselle voitaisiin ennustaa raja-arvo, jolloin seisokit olisivat kontrolloitavissa.

Puunjalostusteollisuuden kannalta avainyhdisteitä ja -ioneja on runsaasti, mutta tässä projektissa, joka toteutetaan yhdessä KCL:n kanssa, on valittu tarkasteluun anionit, joista malli-ioniksi on valittu sulfaatti. Tämän ionien pitoisuuden seurannalla voidaan keittokemikaalien kulutusta ja päätepuheen optimointia tarkentaa. Lisäksi se on tärkeässä roolissa paperinvalmistuksen märkäpään kemian selvittäessä.

Keskeinen ongelma on-line -määrittelyssä on näytteen käsittely. Se on oleellinen osa ennen analysointia suoritettavia tapahtumia, sillä prosessinäytteiden ei toivota muuttuvan esikäsittelyn aikana. Prosessiseurannan kannalta on tärkeää, että luotettavat analyysitulokset on käytettävissä koko prosessin aikana, minkä vuoksi näytteen esikäsittelyn tulisi tapahtua myös on-line -menetelmällä ennen kapillaari-elektroforeettista erotusta. Tässä projektissa näytteet suodatettiin ennen tutkimuksia kiinteän materiaalin poistamiseksi liuoksista.

1.2 Kapillaarielektroforeesi

Kapillaarielektroforeesi on yleisnimitys ryhmälle menetelmiä, joissa molekyylien erottuminen toisistaan aikaansaadaan kapeissa kapillaariputkissa ulkoisen sähkökentän avulla. Ideana on, että kapillaarin sisäosaan tehdään kemiallisella käsittelyllä anioninen varaus, minkä jälkeen kapillaari täytetään vesipohjaisella puskurilla tai orgaanisella liuotinsuolalla. Tämän jälkeen näyte syötetään kapillaarin alkuosaan ja kapillaarin molemmat päät asetetaan puskurilla täytettyihin astioihin, joissa myös on platinasta valmistetut elektrodit sähkökentän aikaansaamiseksi. Korkeassa jännitekentässä kulkiessaan yhdisteet erottuvat toisistaan nykyäskäytön mukaan niiden massan ja varauksen suhteessa. Kaikki näyttesuolien molekyylit tulevat ulos kapillaarista, koska sähkökentässä suurimpana kuljetusvoimana on elektro-osmoottinen puskuri-ioneista johtuva virtaus, joka työntää yhdisteet ulos kapillaarista. Yhdisteiden kulkeutumiseen vaikuttavat kuitenkin suuresti kemiallisista tekijöistä puskuriliuoksen lämpötila, pH, ionivahvuus, viskositeetti, kapillaarin pintavarauksen ja yhdisteiden dissosioitumisaste. Lisäksi laiteparametreilla on osuutensa molekyylien muodostamien vyöhykkeiden erottumiseen.

Kapillaarielektroforeesissa yhdistevyöhykkeiden erotus perustuu ionien erilaiseen liikkuvuuteen sähkökentässä. Tätä tilannetta kuvaa yhtälö (1)

$$(1) v_i = \mu_{ei} E$$

missä μ_{ei} on ionin elektroforeettinen liikkuvuus ja E on sähkökentän suuruus.

Lisäksi yksittäisten ionien liikkuvuutta voidaan arvoida ionien dissosioitumisen ja puskurin ominaisuuksien avulla kaavalla (2)

$$(2) \mu_{ei} = q_i / 6\pi\eta r$$

missä q_i on ionin varaus, η on liuoksen viskositeetti ja r on ionin säde.

Kapillaarissa ionit erottuvat toisistaan vyöhykkeinä, jotka ovat laminaarivirtauksen vuoksi erittäin kapeita.

Näytteet ohjataan yleensä kapillaariin paineella tai jännitteellä. Kapillaarin dimensioista johtuen näytteen syöttötilavuudet ovat erittäin pieniä, suuruudeltaan nanolitroja.

1.3 Epäsuora UV-detektointi

Epäsuoralla detektoinnilla tarkoitetaan esim. UV-valoa absorboimattomien yhdisteiden määrittämistä elektrolyyttiliuoksella, jolla on molekyyliarakenteessa UV-valoa voimakkaasti absorboiva kromofori. Menetelmässä etsitään elektrolyyttiliuoksen absorptiohuippu, joka asetetaan nollatasoksi. Kun absorboimaton yhdistealue saapuu detektorille, havaitaan se negatiivisena ”piikkinä” elektroferogrammissa. Näytevyyöhykkeiden ohitettua valotien detektori palautuu elektrolyyttiliuoksen tullessa valotien eteen alkuperäiseen tilaansa. Elektroferogrammiin kuitenkin saadaan ”piikit” positiivisiksi kääntämällä ulostulosignaali. Yhdisteiden pitoisuudet lasketaan käyttäen Lambert-Beerin yhtälöä (kaava 3)

$$(3) A = \epsilon c l$$

missä A on absorptio, jonka detektori mittaa, ϵ on molaarinen absorptiviteetti, c on ionin pitoisuus ja l on valon kulkema matka näytteessä eli kapillaarin sisähalkaisija.

2. Kokeellinen osuus

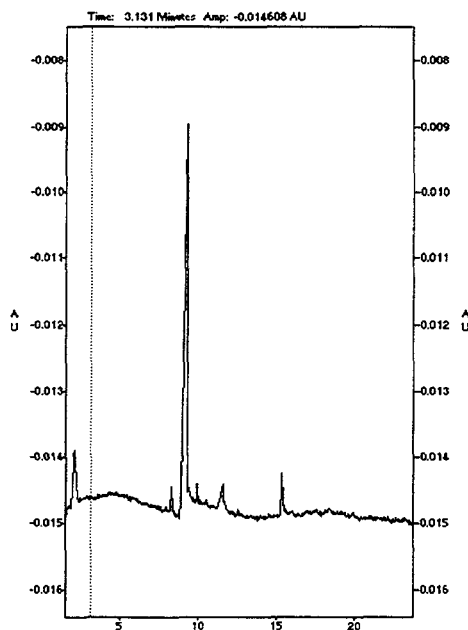
Analyysit suoritettiin P/ACE 5000 laitteella (Beckman, Instruments, Fullerton, CA, USA) UV-detektoria käyttäen epäsuoralla detektoinnilla aallonpituuden ollessa 254 nm. Kapillaarin dimensiot olivat: L_{det} 70 cm, L_{tot} 77 cm, i.d. 50 μm ja o.d. 375 μm . Kokeiluissa käytettiin eri puskuriseoksia, joista valittiin kaksi amiinipuskuria.

Referenssiyhdisteet olivat kaupallisia valmisteita (Merck, Darmstadt, Saksa). Puskurien valmistuksessa käytetyt vedet olivat Milli-Q vettä. Puskurit suodatettiin 0,45 µm:n suotimilla ja kaasut poistettiin ultraäänikäsittelyllä.

Projektissa oli laboratoriotestauksissa 10 viira- ja perälaatikkovesinäytettä, joista kaksi oli käsitelty Collinsin suodatuksella. Näytteet sisälsivät kloridia, sulfaattia ja oksalaattia ja ne oli saatu KCL:n kautta paperitehtailta.

3. Tulokset

Kuvassa 1 on esitetty tyypillinen elektroferogrammi, jossa kaksi ensimmäistä yhdiste-
piikkiä ovat kloridi ja sulfaatti.



Kuva 1. Elektroferogrammi amiinipuskurilla suoritetusta erotuksesta. Olosuhteet: jännite 20 kV, injektointi: 500 mbar. Yhdisteet migraatiojärjestyksessä: kloridi, sulfaatti, nitraatti, karbonaatti.

Tutkimukset osoittavat, että suodatusyksikkö on välttämätön epäorgaanisia yhdisteitä määritettäessä. Näytettä ei tarvitse kuitenkaan laimentaa eikä myöskään muutoin lisäkäsitellä kapillaarielektroforeettisia määrittelyjä varten. Kvantitatiivisten tulosten laskemiseksi sulfaatille käytettiin kuuden pisteen kalibroitaisuoraa, joka kattoi pitoisuusvaihtelut 200-1000 ppm. Seuraavassa taulukossa 1 on esitetty näytteiden sisältämät sulfaattipitoisuudet.

Taulukko 1. Näytteiden sisältämiä pitoisuuksia sulfaatille paperitehdasvesistä.

Näyte	Sulfaatti-ionin pitoisuus
no	[mg/ml]
1	675
2	762
3	757
4	349
5	429
6	435
7	521
8	593
9	419
10	681

Tulokset osoittivat, että projektissa kehitetyn kapillaarielektroforeesimenetelmän käyttö on toistettavaa (matriisi mukana alle 3 %). Suodatetut puskuriliuokset ja näytteet, joilla kokeilut suoritettiin, osoittautuivat stabiileiksi, minkä johdosta mittauksia voitiin toistaa rutiininomaisesti toista kuukautta. On-line systeemiin rakennetun automaattisen kvantitointiohjelman avulla prosessiseurannan aikana vesinäytteiden sulfaattipitoisuudet saadaan varmistettua 15 min kuluessa.

4. Viitteet

D Volgger, A Zemmann and G Bonn, J. High Resol. Chromatogr. 21 (1998) 3-10.

NÄYTTEENOTON JA KÄSITTELYN KEHITTÄMINEN PROSESSINESTEIDEN ANALYTIIKAN JA ON-LINE MITTAUSTEKNIIKAN TARPEISIIN - MPKT 11

Kyösti Karttunen
Mittalaitelaboratorio, Oulun yliopisto
Teknologiapuisto 127, 87400 Kajaani
Puh.: 08-614 9610, Faksi: 08-614 9615
e-mail: kyosti.karttunen@oulu.fi

Abstract: Sampling and Sample Preparation Development for Analytical and On-Line Measurement Techniques of Process Liquids

Main goal of the research project is to develop sampling and sample handling methods and techniques for pulp and paper industry to be used for analysis and on-line purposes. The research focus specially on the research and development of the classification and separation methods and techniques needed for liquid and colloidal substances as well as in ion analysis.

1. Taustaa

Näytteenkäsittelytekniikasta on muodostunut sellu- ja paperiteollisuuden laadun valvonnan ja erikoismittausten eräs keskeisistä teknologioista. Jatkossa näytteen käsittelyn merkitys entisestään korostuu mittausteknologian kehittymisen myötä. Mittausteknologian kehittyminen sinänsä mahdollistaa jo nykyisin useiden ennen vain laboratoriossa perinteisin menetelmin määriteltävien suureiden automaattisen analysoinnin. Ongelmana kuitenkin on, että mittausta vain harvoin voidaan suorittaa suoraan prosessista tai käsittelemättömästä prosessinäytteestä.

Erikoismittauksilta vaadittava tarkkuus ja herkkyys mitattavalle suurelle, edellyttävät ko. mittausten menetelmää häiritsevien tekijöiden eliminoinnin mittaussympäristöstä. Kun eri suureiden mittausta useimmiten vaatii erilaista mittaustekniikkaa, täytyy myös näyte käsitellä kullekin menetelmälle optimaalisella tavalla. Menetelmien osalta tilanne on sama niin massakomponenttien, massan laadun kuin prosessinesteidenkin osalta. Ominaisuuksien määrittäminen onnistuu vain massanäytteen selektiivisellä käsittelyllä eri mittausten menetelmiä varten. Sama koskee myös prosessinesteiden analysointia.

Yleensä vielä vaaditaan, että näytteenotto- ja käsittelymenetelmien tulisi olla joustavasti yhdisteltävissä eri tyyppisiä mittausta- ja määritystarpeita varten. Tällöin on tärkeitä, että ko. menetelmien fysikokemialliset ominaisuudet ja rajoitukset on selvästi määriteltävissä.

2. Tavoite

Tavoitteena on kehittää näytteenotto- ja käsittelymenetelmiä ja tekniikkaa paperi- sellu- tehtaiden prosessivesien analyysi- ja on-linemittausten tarpeisiin. Tutkimus keskittyy erityisesti LK-aineiden määrittämisessä tarvittavien erotusmenetelmien ja tekniikoiden tutkimiseen ja kehittämiseen.

3. Suunnitelma lyhyesti

Tutkittavat erotustekniikat ovat ensisijaisesti erityyppiset suodatus- ja kalvotekniikat sekä sentrifugointi. Tutkimuksen ensimmäisen vuoden aikana tullaan myös testaamaan muutamia kaupallisia/puolikaupallisia tekniikoita. Lisäksi projektin alkuvaiheessa hankitaan laboratorioon keskeisiä laboratoriokäyttöön soveltuvia kaupallisia erotus- tekniikoita testattavaksi sekä referenssiksi.

Tämä kaksivuotinen hanke on juuri käynnistynyt vuoden -98 alussa.

TAKE, TAITEKERROINMITTAUSTEKNIIKAN KEHITTÄMINEN TEOLLISUUDEN TARPEISIIN - MPKT 12

Jukka Rätty
Mittalaitelaboratorio, Oulun yliopisto
Teknologiapuisto 127, 87400 Kajaani
Puh.: 08-6149610, Faksi: 08-6149615
e-mail: jukka.ratty@oulu.fi

Abstract: TAKE, development of the refractive index measurement technology for industrial needs.

Refractive index is one of the basic physical phenomena of materials. Traditional refractive index measurement has been widely used e.g. in research, in quality inspection of products and raw materials. It is also used for follow up of the different industrial processes.

A measuring and research environment, by which it is possible to determine the complex refractive index of liquid samples, was developed in 1996 at the Measuring Instrument laboratory of the University of Oulu. This equipment, based on the reflectance of light measures both the refractive index and absorption factor of liquids simultaneously. While the commercial refractometers are best suitable for research of clear liquids, by the developed equipment it is possible to investigate by the side of clear fluids also dark strongly light absorbing samples. The measuring wave length can be chosen continuously inside the UV-Visual range. The knowing of the wave-length dependence of the complex refractive index gives additional information on the state of the fluid under inspection.

The main objective of the task is to solve measuring problems of biotechnology, food industry and forest industry by a new type of refractometric method. This means the simultaneous measurement of refractive index and absorption, and the utilisation of this knowledge in wide spectral region. A refractometer, based on the technology, suitable for applied research of new measuring targets will be designed and constructed in the research. The above mentioned goals also require the survey of the present situation of the refractometry.

This one and a half year project will be started in spring 1998.

1. Taustaa

Taitekerroin on materiaa kuvaava fysikaalinen perusominaisuus. Perinteistä taitekerroinmittausta on laajalti käytetty mm. tutkimustoiminnassa, tuotteiden ja raaka-aineiden laadun tarkastuksessa. Sitä käytetään myös eri teollisuusalojen prosessien seurannassa ja ohjauksessa. Sovelluksista teollisuudessa mainittakoon seuraavat: mustalipeän kiintoainepitoisuuden monitorointi sellutehtaissa, polttonesteiden tiheyden, molekyylipainon, vetysisällön jne. määrittäminen öljyteollisuudessa, ruokaöljyjen hydratoinnin seuranta, alkoholin ja sokerin densitometriset mittaukset elintarvike-

teollisuudessa. Taitekerroinmääritykset voidaan siis hyvällä syyllä luokitella neste-analytiikassa yhdeksi perusmittaukseksi.

Biotekniikan, elintarvike- ja metsäteollisuuden prosesseissa esiintyy myös huomattava määrä nesteitä, joita analysoidaan perustuen valon absorptiomittaukseen. Esimerkiksi sellutehtaan massan pesujen tehokkuutta, COD- ja ligniinipitoisuutta voidaan arvioida valon UV-absorption kautta. Samalla menetelmällä biotekniikassa tutkitaan mm. proteiineja ja nukleinihappoja.

Vuoden 1996 aikana Mittalaitelaboratoriossa kehitettiin ja rakennettiin mittaus- ja tutkimusympäristö, jolla nestemäisten näytteiden kompleksinen taitekerroin voidaan määrittää. Tämä valon heijastukseen perustuva laite mittaa samanaikaisesti nesteiden sekä taitekertoimen että absorptiotekijän. Kun kaupalliset taitekerroinmittarit soveltuvat parhaiten kirkkaiden nesteiden tutkimukseen, voidaan kehitetyllä laitteella mitata läpinäkyvien näytteiden lisäksi myös tummia, valoa voimakkaasti absorboivia näytteitä. Lisäksi mittausaallonpituus voidaan valita portaattomasti UV-Vis alueella. Tämä kompleksisen taitekertoimen aallonpituus-riippuvuuden tunteminen tuo lisäinformaatiota tutkittavan nesteen olemuksesta.

2. Tavoite

Hankkeen päätavoitteena on ratkaista biotekniikan, elintarviketeollisuuden ja metsäteollisuuden mittausongelmia uudentyypisellä refraktometrisellä menetelmällä, jolla tarkoitetaan samanaikaista taitekertoimen ja absorption mittaamista ja tämän tiedon hyödyntämistä laajalla spektraalisella alueella. Projektin aikana suunnitellaan ja rakennetaan ko. tekniikkaan perustuva ja uusien mittauskohteiden sovellustutkimuskäyttöön soveltuva taitekerroinlaitteisto. Edellä esitetyt tavoitteet edellyttävät myös refraktometrian nykytilanteen kartoittamisen em. sovellusalueilla.

Tämä 1 1/2-vuotinen hanke käynnistyy kevään 1998 aikana.

MONIVAIHEINEN pH:N SÄÄTÖSTRATEGIA PAINOPAPERIN VALMISTUKSESSA - MPKT 08

Jean-Peter Ylén, Pentti Jutila
Teknillinen Korkeakoulu, Sääätötekniikan laboratorio
PL 3000, 02015 TKK
Puh.: 09-451 3327, Faksi: 09-451 3333
e-mail: peter.ylen@hut.fi, pentti.jutila@hut.fi

Abstract: A multistage pH-control strategy in printing paper production

The UPM-Kymmene paper mill in Kaipola (Finland) uses recycled paper material, deinked pulp and thermomechanical pulp in the production of different paper grades. The quality changes in the recycled pulp, and especially the varying calcium content, cause problems for those paper machines, which use a mixture of different pulps as raw material. The calcium content and the prevailing pH-value have great influence on the stability of e.g. the resin colloid material of the pulp, and that is why they are important factors in the smooth operation of the machine.

The first task in this study was the construction of a reliable method for the pH-measurement of the thick deinked pulp and the development of a satisfactory control based on this measurement. This task was realised using a specific measuring line for the pH-measurement and a linear feedforward-feedback control algorithm. The second task was to create a static three phase pH-simulator, that was verified using real pulps and distribution analysis. Unit operation dynamic flow models were also developed and this part of the study is going on presently.

1. Projektin tausta

UPM-Kymmenen Kaipolan tehtaan automaatiopäälikkö otti yhteyttä Teknillisen korkeakoulun sääätötekniikan laboratorioon vuoden 1995 lopulla kysyen mahdollisuutta teettää diplomityö pH:n mittaamisesta, säädöstä ja PK7:llä esiintyvien koneen ajoa häiritsevien kemiallisten ilmiöiden tutkimisesta. Koska TKK:n sääätötekniikan laboratoriolle on pitkä kokemus pH-tutkimuksesta, järjestettiin vuoden 1996 kesällä yhteispalaveri laboratorion tutkijoiden ja UPM-Kymmenen Kaipolan ja Jämsänkosken tehtaiden tutkimus- ja automaatiohenkilökunnan kanssa tarkoituksena täsmentää tutkimuksen tavoitteita ja selvittää tutkimuskohteen taustaa. Palaverissa todettiin tarve diplomityötä laajemmalle tutkimusprojektille, joten päätettiin tehdä hakemus TEKES:in vähävetinen paperinvalmistus -tutkimusohjelmaan.

Tutkimuskohteiksi valittiin sakean siistausmassan pH:n tarkka mittaaminen ja siihen perustuva säätö sekä (etenkin) siistausmassan kalsiumpitoisuuden vaihteluiden vaikutus kolloidin materiaalin stabiilisuuteen ja siten paperikoneen ajettavuuteen. Myönteisen rahoituspäätöksen jälkeen tutkimus aloitettiin vuoden 1997 alussa.

2. Projektin tavoitteet

Tutkimuksen tavoite oli kahtalainen, toisaalta helpompana kohteena oli sakean siistausmassan pH:n luotettava mittaaminen ja siihen perustuva hapotuksen säätö ja toisaalta kalsiumpitoisuuden muutosten vaihtelun mallittaminen ja näiden muutosten vaikutukset kuumahierrettä ja siistausmassaa käsittävän massan stabiiliuteen ja siten koneen ajettavuuteen. Tutkimuskohteena oli UPM-Kymmenen Kaipolan tehtaiden paperikone 7.

3. Projektin toteutus

Tutkimus aloitettiin koesarjalla, jossa kerättiin koedataa esimerkiksi seuraavilla menetelmillä.

- Titrauskokeet
- Analyysit
- Panoskokeet
- Radioaktiiviset merkkiainekokeet
- Pilot-reaktorikokeet
- Distribuutiokokeet
- PK 7:n kalsiumpiikkikoeajo

Titrauskokeilla ja analyyseillä selvitettiin massojen puskurikapasiteettien rakenteita ja vaihteluita stattsessa mielessä. Samalla tutkittiin erilaisten uusien prosessivaihtoehtojen soveltuvuutta tai taloudellisuutta.

Panoskokeilla selvitettiin massojen pH-vaihteluiden dynaamista luonnetta. Nämä kokeet antoivat perustan myös mittauksen kehittämiseksi ja säätöjen generoimiselle.

Radioaktiivisilla merkkiainekokeilla saatiin eriteltyä virtausdynamiikan ja sekoitusdynamiikan osuudet kokonaisdynamiikasta sekä todellisella prosessilla että sitä imitoivalla pilot-reaktorilla.

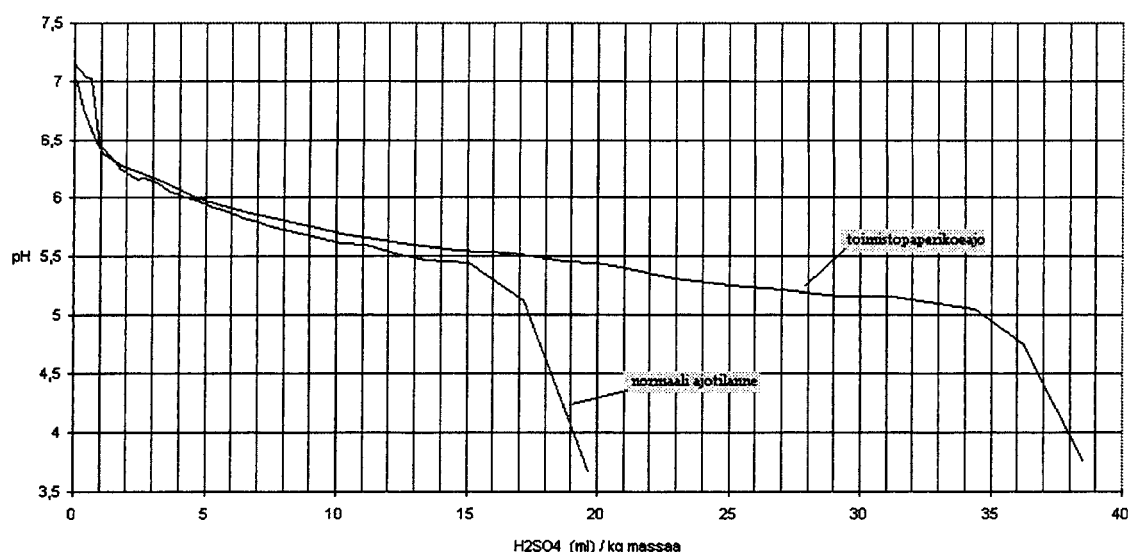
Distribuutiokokeilla selvitettiin faasinmuutosten statiikka pH-mallin generointia varten.

PK7:n koeajoilla selvitettiin kalsiumin pitoisuusvaihteluiden vaikutuksia todellisella prosessilla. Koeajoja hyödynnettiin sekä mittauksen suunnittelussa että prosessin käytäytymisen tutkimuksessa.

4. Projektin tulokset

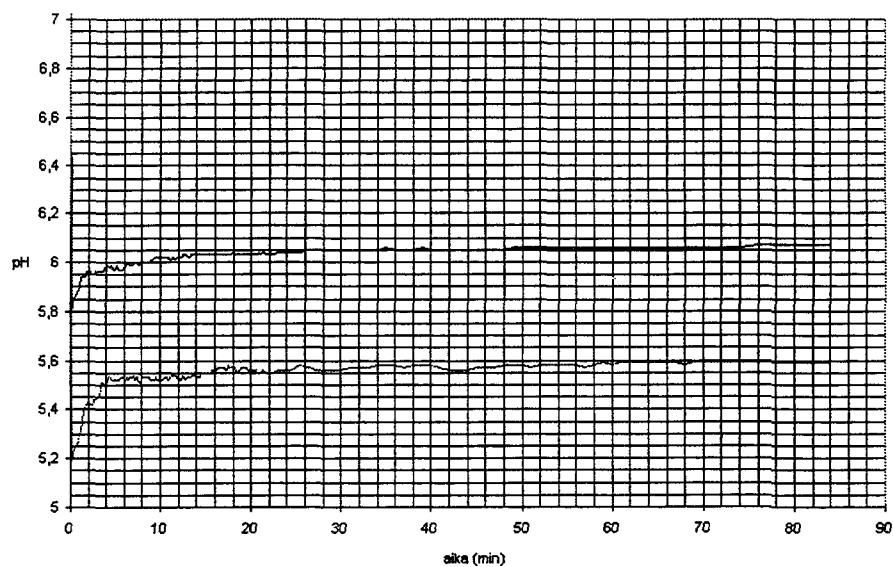
Siistausmassalaitoksen sakean massan fluidisoivalla Mc-pumpulla aikaisemmin käytetty pH:n mittaus oli epäluotettava, eikä sitä voitu käyttää 10 paino%:lla rikkihapolla tapahtuvaan pH-arvon muuttamiseen seitsemästä kuuteen. Mittaus oli toteutettu sijoittamalla anturi suoraan fluidisoivan pumpun lähtövirtaukseen, jolloin se oli kohinainen ja tulokseltaan väärä, koska pH-reaktio ei ehtinyt edetä riittävän pitkälle. Systeemin mallittamiseksi tehtiin sekä titraus- että panoskokeita. Nämä kokeet toteutettiin UPM-Kymmenen Jämsänkosken tehtaan laboratoriossa Genencor Oy:n omistamalla Quantum Mark V -sekoittimella. Molemmissa koetyypeissä testattiin näytteitä, jotka sisälsivät joko normaalin tai hyvin suuren määrän kalkkia. Jälkimmäiset näytteet saatiin sellaisesta siistaamon ajotilanteesta, jossa kierrätyspaperi sisälsi runsaasti kalkkipitoista toimistopaperia. Näytteet otettiin paitsi Mc-pumppua edeltävästä saostimesta myös Mc-pumpun jälkeisten massasäiliöiden lähtövirtauksesta, joka on laimennettu niin, että sakeus putoaa noin 10%:sta 4%:iin. Myös tässä kohdassa pH-arvoa säädetään pudottamalla se noin arvoon 5,7. Aivan erillisinä kokeina suoritettiin vastaavat tutkimukset myös happaman kuumahierteen käsittelylle natriumhydroksidilla.

Siistausmassan titrauskokeilla selvitettiin kalsiumin vaikutusta titrauskäyrien muotoon, joka on tarpeen säädön toteuttamiseen tarvittavaa algoritmia valittaessa. Käyristä voidaan todeta, että ne ovat ko. prosessin ajoalueella lineaarisia ja käyrän kulmakerroin (eli prosessin vahvistus) ei muuttunut sanottavasti (kuva 1). Tämä toteamus koski molempia näytteenottokohtia. Titrauskäyrät olivat varsin laakeita, josta saattoi päätellä, että pienetkin pH:n asetusarvon muutokset tarvitsevat suuren määrän happoreagenssia, jolla voi olla omat tärkeät vaikutuksensa valittaessa ajo-pH:ta. Toisaalta tavanomainen PID-algoritmi näytti sopivan hyvin säädön toteuttamiseen ja tämä tulos ei etukäteen ollut mikään itsestäänselvyys.

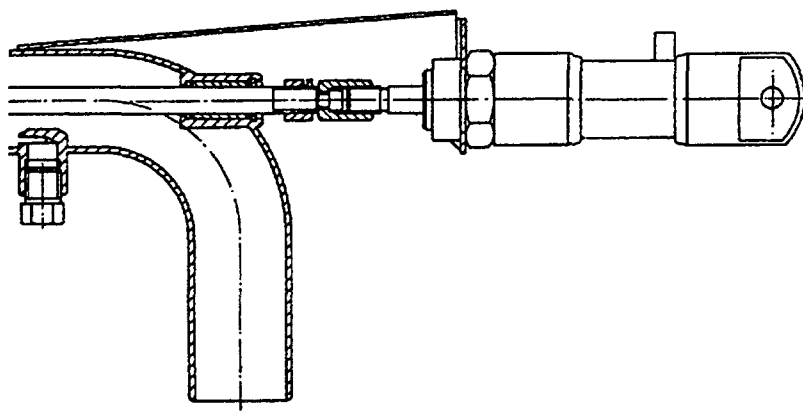


Kuva 1. Sakeiden siistausmassanäytteiden titrauskäyrät

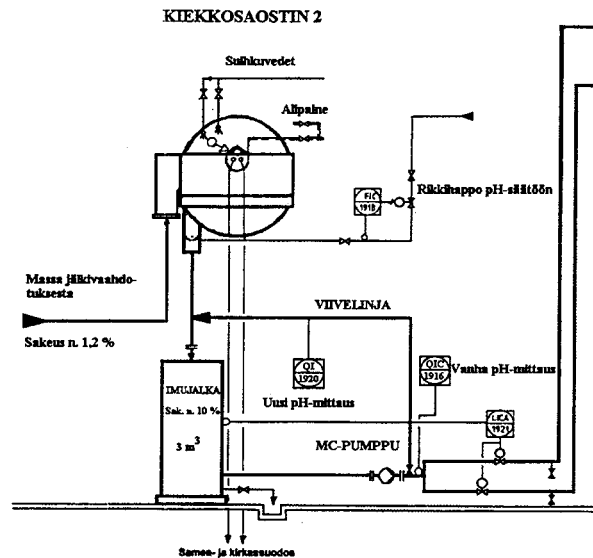
Sakean siistausmassan panoskokeista havaittiin, että lisäämässä happoreagenssia mas-
saan, nestefaasin ja siten myös mittaustuloksena saatava pH-arvo laski nopeasti muodos-
taen aikavasteeseen terävän piikin, (kuva 2) Noin 4-5 minuutin kuluttua oli kuitenkin
kiintoainemassaan sitoutuneiden kemikaalien reagointi edennyt niin pitkälle, että seu-
raavan tunnin aikana pH-arvo muuttui enää noin 0,1 pH-yksikköä. Kokeiden perusteella
voitiin todeta, että Mc-pumpun jälkeen kahteen linjaan haarautuva prosessiputki (ne
johtavat kumpikin omaan siistausmassasäiliöönsä) ei sovellu mittauspaijaksi. Tämän
vuoksi pumpun jälkeen asennettiin prosessiputken lähtökohtaan (halkaisija 60cm) Val-
metin Nove-näytteenotin (kuva 3.) ottamaan näytevirta putken keskeltä toiseen mittaas-
putkeen (halkaisija 20 cm), joka rakennettiin riittävän pitkäksi (18 m), jotta 4 minuutin
virtausviive pH-mittaukselle saavutettiin, kuva 4. Näytteenotin on varustettu kaksitoi-
misella paineilmasylinterillä, joka sulkeutuu ja avautuu samaanaikaan pumpun käynnis-
säolon kanssa. Se on myös varustettu automaattisella, jaksottaisella auki/kiinni -
toiminnoilla, jotta virtaus ei tukkeutu. Näytteenotin on varustettu myös huuhteluyh-
teellä.



Kuva 2. Korkeakalsiumpitoisen siistausmassanäytteen panoskokeita

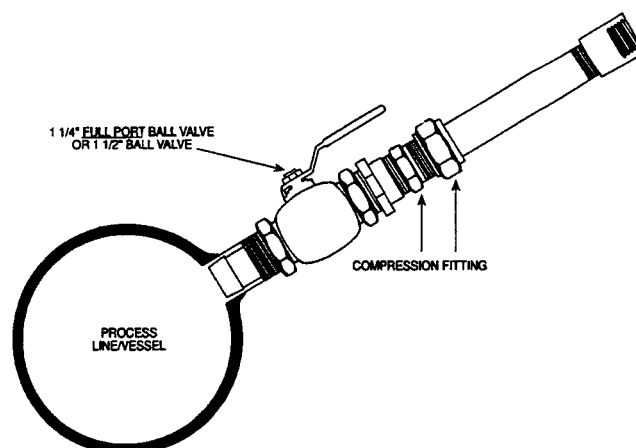


Kuva 3. Valmet NOVE M2 -näytteenotin



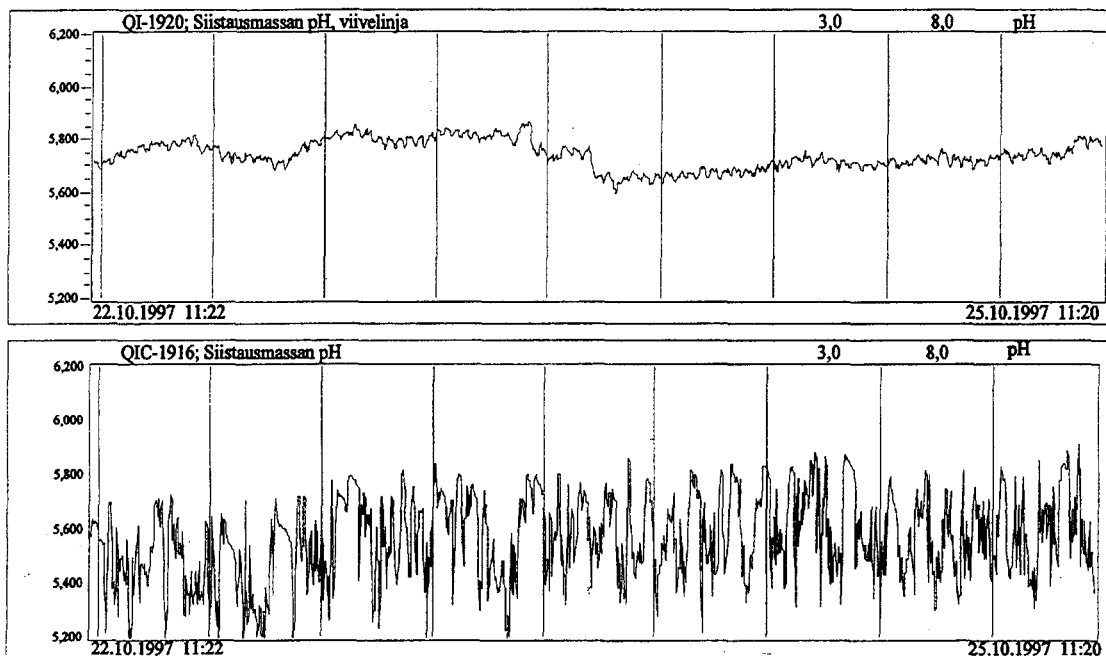
Kuva 4. MC-pumppu ja uusi mittauslinja

Prosessivirtaus voi vaihdella rajoissa 20 - 40 l/s, mutta paine pumpun lähtöpuolella vaihtelee korkeintaan yhdeksän prosenttia ja on aina välillä 8 - 9 bar. Mittausputkessa massa virtaa tulppana ja se palautetaan Mc-pumpun imupuolelle hapon syöttökohdan jälkeen. Massan laminaarisen virtauksen nopeus on noin kuusi senttimetriä sekunnissa ja se on likimäärin vakio. pH-arvo mitataan mittausputken sisäpinnalle muodostuvasta nestekalvosta siten, että pH-anturi (yhdistelmäelektrodi) on 90 asteen kulmassa virtaukseen nähden ja noin 15 asteen kulmassa pystysuorasta asennosta. Anturin upotussyvyys nestekalvossa on välillä 3 - 6 mm (kuva 5). pH-mittauksen kohinataso aleni noin 1/10-osaan ja mittaus todettiin edustavaksi ja luotettavaksi, mutta silti 1,5 minuutin mittainen eksponentiaalinen suodatus on tarpeen (kuva 6). Kahta eri yhdistelmäanturityyppiä kehitettiin ja muodoltaan litteäpäinen todettiin helpommin puhtaana pysyväksi ja yhden viikon mittaisen huoltovälin aikana ryömimättömän pH-arvon mittaavaksi.



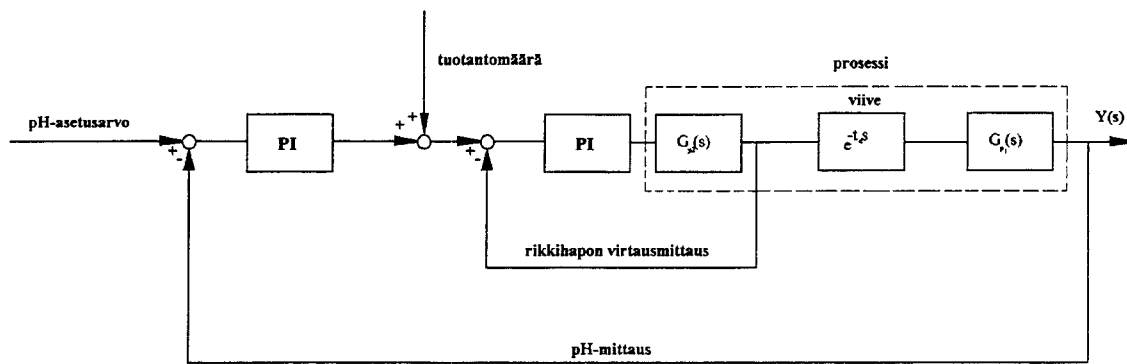
Kuva 5. Mittausanturin asennustapa

	Keskiarvo	Hajonta	Maksimi	Minimi
QI-1920; Siistausmassan pH, viivelinja	5,900	0,01540	5,955	5,852
FI-1918; Rikkihappo siistausmassalle	14.406	0.87646	16.139	11.865

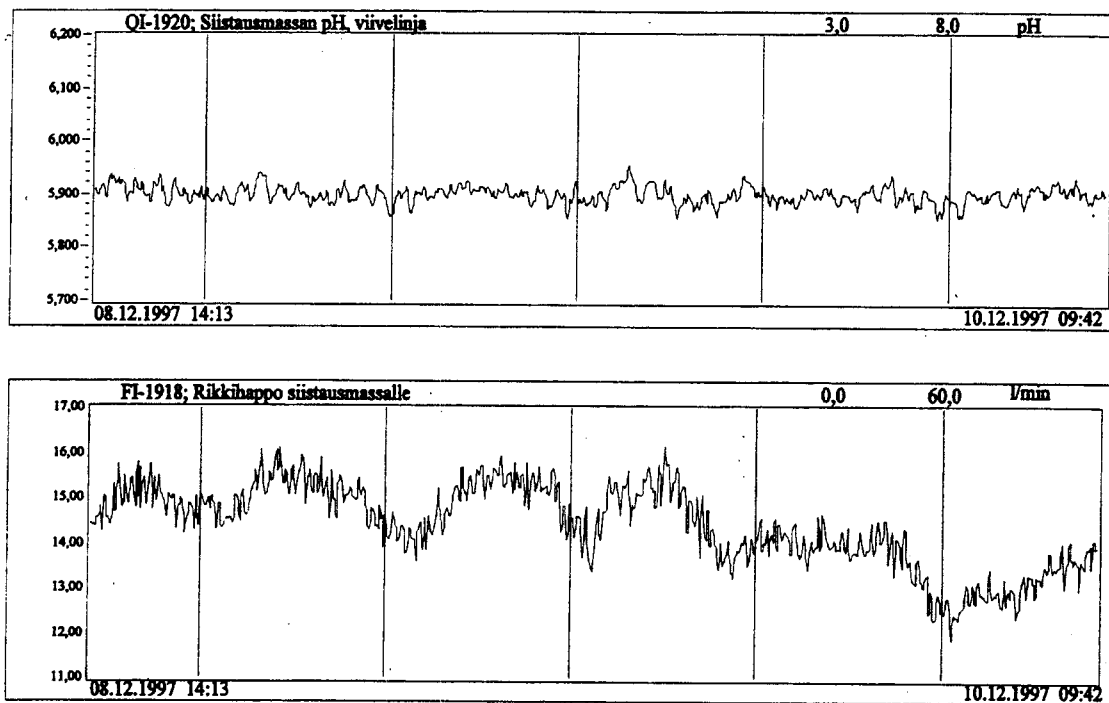


Kuva 6. Vanhan ja uuden pH-mittauksen vertailu

Mc-pumpulla tapahtuva pH:n säätö toteutettiin nyt niin, että aikaisemmin yksinomaan käytettyä tuotantopohjaista (suoraan tilavuusvirtauksen ja massan sakeus%:n tuloon verrannollista) säätöä käytettiin myötäkytkentänä ja takaisinkytkentä konstruointiin mittaukseen ja suodatukseen liitettyllä PI-algoritmillä (kuva 7). Tuloksena oli pH-arvon vaihtelujen häviäminen Mc-pumpun lähdössä (kuva 8). Tämä taas vähentää reagenssivirtausmäärien vaihtelua seuraavassa säätökohteessa, massasäiliöiden jälkeen tapahtuvassa laimennetun 4%:n massan hapotuksessa. Lisäksi tehtaalla poistettiin kokonaan perälaitikka edeltävässä sekoitussäiliössä tapahtuva pH:n säätö. Tällä ajotavalla pyrittiin pienentämään koneen viiralle tulevan massan kokoomuksen nopeaa laatuvahtelua ja siten vähentämään koneen ajoa häiritseviä tekijöitä. Mainittakoon vielä, että takaisinkytketys säätöpiirissä vallitsevan pitkän viiveen (aikavakio on 1/6-osa viiveestä) kompensoimisessa harkittiin Smith-prediktorin käyttöä säädön parantamiseksi, mutta simulointitutkimuksessa parannus havaittiin niin vähäiseksi, ettei tällaista säätöä toteutettu. Kehitettyä mittaus- ja säätötapaa voidaan pitää sakean massan fluidisoivan pumppauksen yhteydessä tapahtuvan pH:n säädön uutena innovaationa. Tältä osin tavoite saavutettiin täysin, eikä jatkotutkimukseen ole tarvetta.



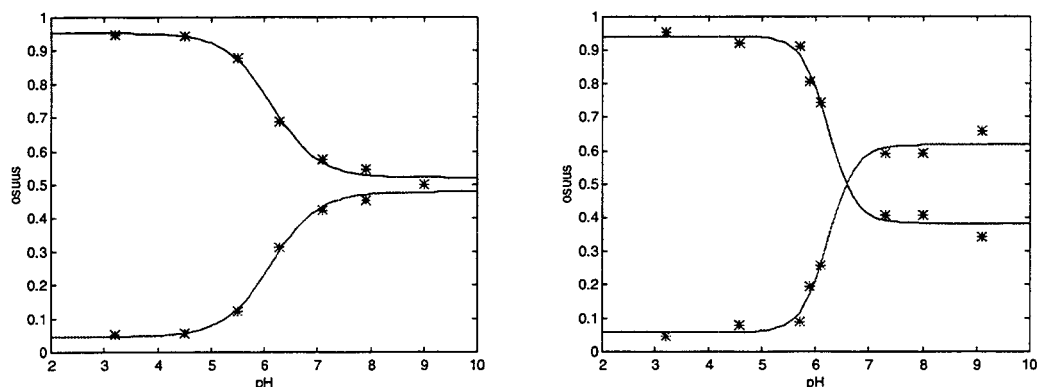
Kuva 7. Uusi pH:n säätöstrategia sakealle siistausmassalle.



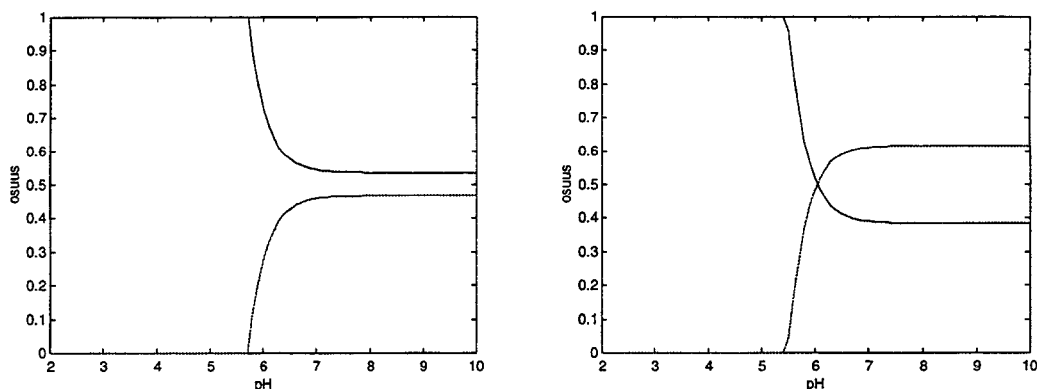
Kuva 8. Uuden säätöstrategian toiminta. pH:n ja reagenssisyötön aikavasteet.

Projektissa tehtiin massojen hapotuksen kokeelliset dynamiikkamallit, joita voidaan hyödyntää pienillä muutoksilla myös muilla tehtailla.

Projektissa kehitettiin yleinen stättinen kolmifaasi-pH-simulaattori, joka verifioitiin todellisilla massoilla distribuutioanalyysillä. Virtausdynamiikkamalleja kehitettiin PK7:n yksikköoperaatioille ja pilot-reaktorille. Kuvassa 9 on esitetty kokeellinen kalsiumin jakaumamalli ja kuvassa 10 vastaava teoreettinen malli. Teoreettisessa mallissa on huomioitu pelkästään epäorgaaninen reaktiostrukturi. Eroavaisuuksia teoreettisen ja kokeellisen jakaumadiagrammien välillä voidaan selittää esimerkiksi orgaanisilla reaktioilla (kuten kalsiumsaippuat) ja kuitujen pintailmiöillä.



Kuva 9. Vasemmalla normaalin ja oikealla korkean kalsiumpitoisuuden staattinen kokeellinen jakaumadiagrammi. Kuvassa liuennut kalsium on matalilla pH-arvoilla maksimissaan ja kiinteä minimissään. Koemassana 1,2 %:nen siistausmassa jälkiflotaation akseptista.



Kuva 10. Teoreettisella mallilla simuloitu kalsiumin jakautuminen kiinteään (matalilla pH-arvoilla minimissä) ja liuosfaasiin (matalilla pH-arvoilla maksimissa).

Kokeellisiin menetelmiin perustuvat mallit edellyttävät joidenkin samankaltaisten kokeiden suorittamista eri kohdeyksiköissä ennen kuin mallit voidaan siirtää uuteen ympäristöön (raaka-aineiden ja prosessien vaikutukset on määritettävä kokeellisesti myös kohdeympäristössä), mutta yleiseen kemiallismatemaattiseen teoriaan perustuvaa distributiomallia voidaan hyödyntää sellaisenaan laajemminkin. Tutkimuksessa kehitettiin mallintamisstrategia joka on sellaisenaan helposti hyödynnettävissä mielivaltaisessa ympäristössä.

Prosessin käytäytymisen tutkimisessa käytettiin Courier-analysaattoria, joka analysoi massan kokonaiskalsiumpitoisuuden on-line kiekkoastimia edeltävästä 1,5 % massasta. Todettiin, että riippumatta kokonaiskalsiumpitoisuudesta analysaattori mittasi noin 83-84 % Ca-pitoisuudesta. Koska liuoksesta noin puolet kalkista oli sitoutuneena (pH-arvo 7,1-7,3) kuituihin, voidaan todeta analysaattorin mittaavan myös kuidun kalsiumpitoisuutta. Sekä kehitetty pH-mittausmenetelmä että Courier-analysaattori indikoivat kalsiumpiikin vaikutuksia pk7:n koeajon aikana yhtäpitävästi.

Tutkimustuloksia voidaan hyödyntää paperikoneen määränpään mittausten ja säätöjen kehittämiseen. Tuloksia voidaan laajalti hyödyntää erilaisilla paperitehtailla. Kokeellisten mallien hyödyntäminen edellyttää lisäkokeita kohdeympäristössä, mutta tutkimuksessa kehitetty mallintamisstrategia on suoraan käytettävissä. Teoreettinen distributiomalli voidaan siirtää mielivaltaiseen kohdeympäristöön ja se on helpommin laajennettavissa myös muille massoille ja muille ilmiöille (kuten sähköiset sidokset, metallisaipuat, jne.)

UPM-Kymmene, joka oli yhteistyökumppanina tutkimuksessa voi hyödyntää tuloksia välittömästi Kaipolan tehtailla ja pienillä modifikaatioilla myös muilla paperitehtailla. Tutkimus on myös pohjana tehtaan omalle tuotekehitykselle ja teolliselle tutkimustoiminnalle.

5. Projektin jatkosuunnitelmat

Dynaamisten pH-mallien kehitys edellyttää jatkotutkimusta. Hankkeilla on uusi yhteistutkimus VTT:n kanssa, jossa tutkitaan yleisemmin massojen kemiallisen tilan dynaamista käyttäytymistä. Myös tässä tutkimuksessa kalsiumin kokonaispitoisuuden analysointiin tullaan käyttämään Courier-analysaattoria, mutta myös ioniselektiivisiä antureita, joiden avulla päästään tarkastelemaan kemiallisia yksittäiskomponentteja.

6. Luettelo syntyneistä julkaisuista ja raporteista

Diplomityöt:

Pasi Koskela (1998) pH:n säätö sanomalehtipaperikoneella.

Veli-Pekka Jutila (1998) Sakean siirousmassan pH:n mittaaminen ja säätö.

Artikkelit:

Tekeillä on artikkeli siirousmassan pH:n mittamisesta ja säädöstä konferenssiin: 3rd Asia-Pacific Conference on Control and Measurement (APCCM'98), joka pidetään Dunhuangissa, Kiinassa, 31.8 - 4.9.1998.

Molempien diplomitöiden aiheista tullaan pitämään esitelmät myös automaatiopäivillä vuonna 1999.

KIERTOVIESIEN KÄYTTÖMAHDOLLISUUDET KEMIKAALIEN SYÖTTÖVESINÄ – MPKT 07

Hannu Manner, Kati Ryösö, Erja Harju, Heli Viik, Mirka Töyry
Lappeenrannan teknillinen korkeakoulu/Kemiantekniikan osasto
Paperitekniiikan laboratorio
PL 20, 53851 Lappeenranta
Puh.: 05-62111, Faksi: 05-6212199
e-mail: kati.ryoso@lut.fi

Abstract: The feasibilities to use circulation water as feed water of the paper chemicals

A lot of water is needed for dilution and feed of the paper chemicals. Usually only fresh water is used for this purpose. In this project the use of fresh water was investigated at seven paper machines. The amount of fresh water used for the dilution of chemicals was 0,45...2,6 m³/t paper. Most of this part of the fresh water is needed for dilution and feed of the retention aid and the starch. Neutral size and fixing agents need a lot of water, as well. Different kinds of dissolved and colloidal substances in dilution water can interfere the function of paper chemicals. It could be clearly seen that anionic substances in feed water of the cationic polyelectrolytes are very detrimental. Also some salts can be detrimental for instance in dilution water of polyelectrolytes or AKD-size. These contaminants can also lead to depositions in supply equipments. For this reason it is very important to remove or at least minimize the amount of anionic polyelectrolytes and for instance Ca²⁺ and SO₄²⁻ ions from the feed water of the paper chemicals. This can be done by using membrane filtration. The fresh water can be replaced by membrane filtered circulation water but some loss of efficiency of polyelectrolytes or AKD-size can, however, be seen. As the feed water of the bentonite circulation water can instead be used without any harmful effect. The nanofiltered circulation water seem to be fairly as useful as fresh water for dilution of paper chemicals.

1. Taustaa

Paperinvalmistuskemikaalien laimennus ja syöttö on yksi huomattava tuoreveden käyttökohde paperinvalmistusprosessissa. Jotta varmistettaisiin paperinvalmistuskemikaalien tasainen sekoittuminen massaan ne joudutaan annostelevaan yleensä hyvin laimeina liuksina ja yleensä niiden laimennuksessa ja syöttövesinä käytetään kemiallisesti puhdistettua vettä häiriöttömän suorituskyvyn takaamiseksi. Tällaisia kemikaaleja ovat mm. retentioaineet, vaahdonestoaineet, värit, liimat jne.

Suljettaessa kiertovesisysteemiä yhä pidemmälle tullaan tuoreveden käytössä tilanteeseen, jolloin myös monien kemikaalien laimennukseen joudutaan käyttämään puhdistettua kiertovettä. Eri puhdistustekniikoilla pystytään kiertovedestä poistamaan kiintoaines ja suurimolekyylinen aines. Veteen jää kuitenkin suoloja ja pienimolekyylisiä aineita, jotka edelleen rikastuvat vesikiertoja suljettaessa. Veden sisältämät epäpuhtaudet saattavat vaikuttaa erittäin haitallisesti lisättävien kemikaalien suorituskykyyn. Esim. suolakonsentraatio muuttaa polyelektrolyytin konformaatiota, jolloin sen tehokkuus kärsii. Ligniini ym. anioniset puupolymeerit tai lisäaineina lisätyt anioniset polyelekt-

rolyytit voivat puolestaan muodostaa kationisten polyelektrolyyttien kanssa komplekseja, jolloin niiden toimintakyky heikkenee.

2. Tutkimuksen tavoitteet ja käytetyt menetelmät

Tämän tutkimuksen tavoitteena oli selvittää, miten eri tyyppiset veden sisältämät epäpuhtaudet vaikuttavat veden käyttökelpoisuuteen paperikemikaalien laimennuksessa ja syötössä. Tavoitteena oli myös selvittää ne käyttökohteet kemikaalilaimennuksessa ja syötössä, jotka eivät aseta laimennusveden puhtaudelle ehdottomia vaatimuksia sekä selvittää paperikoneen kiertoveden eri asteisten kirkasteiden (kirkas suodos, superkirkas suodos, mikro-, ultra- ja nanosuodattamalla puhdistettu kiertovesi) soveltuvuus kemikaalien laimennus- ja syöttövesiksi.

Tutkimukseen mukaan otettavien paperilajien ja kemikaalien rajaamiseksi kartoitettiin tuoreveden käyttökohteet ja määrät erityyppisillä paperikoneilla.

Kartoituksen perusteella valittiin tutkimuksen kohteiksi hienopaperi- ja LWC-koneet ja näiden osalta ne kemikaalit, joiden kohdalla tuoreveden kulutus oli huomattavan korkea. Laimennusveden vaikutuksia kemikaalien toimivuuteen tutkittiin laboratorioolosuhteissa valmistamalla ko. paperilajin mukaisia laboratorioarkkeja. Näin voitiin kontrolloiduissa koeoloissa saada käsitys eri tekijöiden suhteellisista vaikutuksista. Arkinvalmistusmenetelmä ja tutkimusmetodiikka valittiin tutkittavan kemikaalin mukaan. Arkkit valmistettiin TPSF-laitteella (Turbulent Pulse Sheet Former) paitsi tarkkelyksen tehoa tutkittaessa, jolloin arkkit valmistettiin laboratorioarkkimuotilla, jotta valmistetuista arkeista saatiin mitattua myös lujuusominaisuuksia. Laimennusveden muuttujina olivat laimennusveden sisältämän anionisen aineksen, Ca^{2+} , Cl^- , ja SO_4^{2-} -pitoisuudet sekä laimennusveden lämpötila ja laimennuksen viive ts. aika jonka kemikaali on kosketuksissa laimennusveden kanssa ennen annostelua. Näiden muuttujien vaikutusta ja merkitsevyyttä valittujen kemikaalien toimintaan tutkittiin Taguchi-menetelmällä laaditun koesuunnitelman mukaisilla koesarjoilla.

Paperikoneiden kiertovesistä (hienopaperikoneen superkirkkaasta suodoksesta ja LWC-koneen kirkkaasta suodoksesta) valmistettiin mikro-, ultra- ja nanosuodattamalla kirkasteita. Näiden kirkasteiden ja suodattamattomien kiertovesien soveltuvuutta kemikaalien laimennus- ja syöttövesiksi, vaikutusta kemikaalien toimintaan ja annostelutarpeeseen sekä kemikaaliuosten laatuun tutkittiin siten, että vertailukohteina olivat koepisteet, joissa kemikaalien laimennukseen oli käytetty ioninvaihdettua vettä tai ko. tehtaan kemikaalien laimennukseen käyttämää kemiallisesti puhdistettua vettä.

3. Tuoreveden käyttökohteet eri tyyppisillä paperikoneilla

Haastattelukierroksella selvitettiin mihin, minkälaista ja kuinka paljon eri tyyppisillä paperikoneilla käytetään tuorevettä. Tutkimuksessa kartoitettiin tuoreveden käyttö seitse-

mällä eri tehtaalla ja kartoitukseen osallistui kaksi sanomalehtipaperikonetta, kaksi kartonkikonetta, kaksi LWC-konetta sekä yksi hienopaperikone.

Eri paperikoneilla käytetyn tuoreveden käsittely poikkeaa toisistaan. Kartoitukseen osallistuneista koneista KA1, LWC1 ja HP1 käyttävät prosessivetenä ja siis myös kemikaalien laimennukseen yksinomaan kemiallisesti puhdistettua vettä. SA2 ja LWC2 käyttävät tähän tarkoitukseen mekaanisesti puhdistettua vettä. SA1 ja KA2 käyttävät kemiallisesti puhdistettua vettä vain tiettyihin suihkuihin ja kemikaalien laimennukseen.

Kartoitukseen osallistuneista tehtaista yhdellä oli kokemusta tuoreveden korvaamisesta kiertovedellä retentioaineen annostelussa. Heidän kokemustensa mukaan retentioaineen laimentaminen kiertoveteen nostaa sen annostelutarvetta niin paljon, ettei se enää olisi taloudellisesti kannattavaa. LWC1:llä bentoniitti laimennettiin ensin tuoreveteen ja piiskavedenä käytettiin kiertovettä. Näillä koneilla ei juurikaan ollut suunnitelmia käyttää kiertovettä kemikaalien laimennukseen. Asia ei ole uusi, mutta sen mukanaan tuomia hankaluuksia pidettiin tarpeettomina riskeinä. Pelättyjä seurauksia oli mm. mikrobien kasvu ja saostumien muodostuminen.

Näiden tutkimukseen osallistuneiden paperikoneiden kokonaistuoreveden käyttö on esitetty taulukossa 1. Kemiallista vettä käytetään pääasiassa tietyissä suihkuissa ja kemikaalien laimennukseen.

Taulukko 1. Tuoreveden kokonaiskulutus ja kemikaalien laimennukseen ja syöttöön käytetyn tuoreveden määrä eri paperilajeja valmistavilla konella (m³/t paperia).

	SA1	SA2	KA1	KA2	LWC1	LWC2	HP1
mekaanisesti puhd. vesi	10...15			12		19...24	
kemiallisesti puhd. vesi	7...8	-	15	3	10...15		7
tuorevesi prosessiin yht.	17...23	18...22	15	15	10...15	19...24	15 ¹
chem. laimennus ja syöttö	0,6	0,5	1,0	0,9	1,5	2,6	1,5

¹ Paperikoneelta jätevesilaitokselle lähtevä vesimäärä

Paperikoneen vedenkäyttö riippuu tuotettavasta paperilaadusta, paperikoneen iästä ja muista tehdaskohtaisista tekijöistä. Myös veden käyttömäärän seuranta vaihtelee eri tehtailla ja kerätyt tiedot ovatkin noin arvoja. Kemikaalien osuus tuoreveden kulutuksesta oli merkittävintä LWC- ja hienopaperikoneilla. Näillä koneilla kemikaalien laimennukseen ja syöttöön käytetyn veden osuus tuoreveden kokonaiskulutuksesta oli 10 - 15 %.

Retentioaineen ja tärkkelyksen käyttö edellyttää runsasta laimennus- ja piiskaveden määrää. Eniten tuorevettä käytetään retentioaineen laimennus- ja piiskavesinä, sillä retentioainetta käytetään 0,1 - 0,5 kg/tonnia massaa ja se laimennetaan 0,02 - 0,5 %:iin, joten tuorevettä tarvitaan 500 - 2500 l/t paperi.

Taulukossa 2. on yksilöityinä eri kemikaalien osuus kemikaalilaimennukseen käytetystä tuorevedestä.

Taulukko 2. Eri kemikaalien osuus kemikaalilaimennukseen ja -syöttöön käytetystä tuorevedestä, %.

	SA1	SA2	KA1	KA2	LWC1	LWC2	HP1
Lipeä			ei merk.	0,8			
Bentoniitti	31,7	8,9		ei merk.	4,6	29,2	
Pihkatalkki					1,3		
Kiinn.aineet					13,2	13,3	
Retentioaine	27,0	77,8		25,2	50,7	25,4	97,6
Spraytärkk.				25,8			
Aluna				20,0			
Neutraaliliima			72,6				2,4
Hartsiliima				5,9			
Massatärkkelys	41,3		27,4	16,4	18,4	32,2	
Pintaliimatärkk.				5,9			ei merk.
Värit	ei merk.	13,3	ei merk.	ei merk.	ei merk.	ei merk.	ei merk.

Hienopaperin valmistuksessa retentioaineen laimennus- ja piiskaveden osuus on muita paperilajeja suurempi ja LWC-pohjapaperin valmistuksessa käytetään retentioaineen lisäksi tärkkelystä, joten näiden paperilaatujen valmistus vaatii runsaasti laimennus- ja piiskavettä, 1,5 - 2,6 m³/t paperi. Muita huomattavia tuoreveden käyttökohteita kemikaalien joukossa ovat bentoniitti, kiinnitysaineet ja neutraaliliima.

4. Kemikaalien laimennuksen muuttujien vaikutus kemikaalien toimintaan

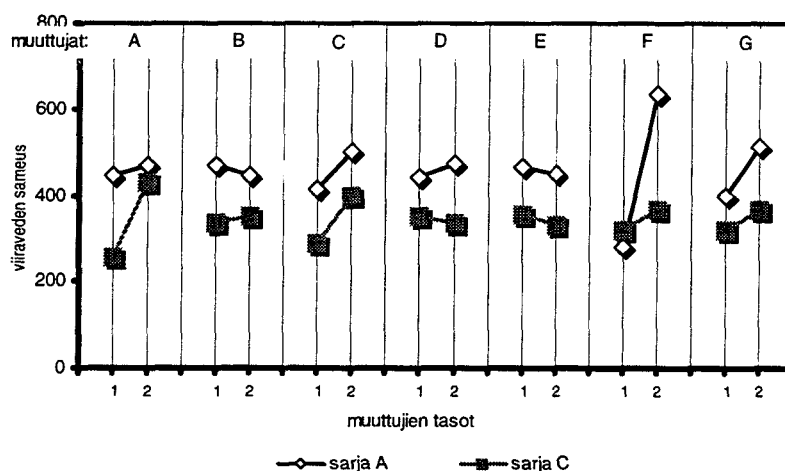
Laimennusveden sisältämät erityyppiset epäpuhtaudet voivat vaikuttaa eri tavoin kemikaalien toimintaan. Tässä tutkimuksessa selvitettiin laimennusveden sisältämän anionisen aineksen ja kalsium-, kloridi- ja sulfaatti-ionien vaikutusta sekä sitä, onko eri epäpuhtauksia sisältävän laimennusveden lämpötilalla ja vaikutusajalla merkitystä kemikaalien toimivuuden kannalta.

4.1 Hienopaperi

Hienopaperin osalta selvitettiin, kuinka retentioaineen (kationinen PAM) ja AKD-liiman laimennusvesien sisältämät epäpuhtaudet vaikuttavat ko. kemikaalien toimivuuteen. Retentioaineen osalta selvitettiin myös, kuinka voimakas vaikutus on sillä, jos retentioaineen liuotukseen (alkulaimennus) käytettävä vesi sisältää erityyppisiä epäpuhtauksia ja sitä minkälainen vaikutus on laimennuksen viiveellä, mikäli laimennusvesi sisältää epäpuhtauksia.

Retentioaineen laimennuksen kannalta selvästi merkittävimmäksi tekijäksi osottautui laimennusveden sisältämä anioninen aines, joka voi muodostaa saostumia liuokseen retentioaineen kanssa reagoidessaan ja samalla retentioaine voi menettää tehonsa täysin, mikäli laimennusveden sisältämän anionisen aineksen määrä on korkea. Muiden lai-

mennuksen muuttujien vaikutus tulee näkyviin kuvasta 1, jossa on esitetty retentioaineen laimennuksen muuttujien merkitys viiraveden sameuteen (saavutettavaan retentioon). Kuvaajia voidaan tulkita siten, että mitä jyrkempi kulmakerroin muuttujan eri tasojen välillä piirretyllä suoralla on, sitä merkitsevämpi ko. muuttuja on.



Muuttujat ja niiden tasot koesarjoissa:

	A		B		C		D		E		F		G	
Sarja A	Ca ²⁺ , ppm		lämpöt., °C		viive, s		Cl ⁻ , ppm		SO ₄ ²⁻ , ppm		anion., µekv/l		alkulaim., -	
tasot	0	200	40	60	10	60	0	35	0	1500	0	240	iv	koe
Sarja C	Ca ²⁺ , ppm		lämpöt., °C		viive, s		Cl ⁻ , ppm		SO ₄ ²⁻ , ppm		kontrolli		kontrolli	
tasot	0	200	40	60	10	60	0	35	0	1500	-	-	-	-

Kuva 1. Retentioaineen laimennusveden ja laimennustapahtuman tekijöiden vaikutus viiraveden sameuteen. Hienopaperiarkkien valmistus TPSF-laitteella. Retentioaineannostus 200 mg/kg kuitua. Retentioaineen alkulaimennus 0,2 g/l, annostelupitoisuus 0,04 g/l.

Kuvan 1 sarjassa C retentioaineen laimennusveden anionisuus kaikissa koepisteissä oli 0 ja alkulaimennus eli retentioaineen liuos tehtiin aina puhtaaseen veteen. Sarjan A tuloksista merkittävimpinä muuttujina ovat selvästi laimennusveden sisältämä anioninen aines ja alkulaimennus epäpuhtauksia sisältävään veteen. Myös pidempi viive laimennuksen ja annostelun välillä heikentää retentioaineen tehoa. Sarjassa C, jossa laimennusvesi ei sisällä anionista ainesta tulee lisäksi esiin Ca-ionien haitallinen vaikutus retentioaineen tehokkuuteen. Sen sijaan kloridi ja sulfaatti-ioneilla ei näyttäisi olevan vaikutusta retentioaineen laimennusvedessä.

AKD-liiman laimennusveden sisältämistä epäpuhtauksista näyttäisi voimakkain vaikutus olevan laimennusveden sisältämällä anionisella aineella, joka heikentää retentiota ja samalla liimausaste huononee. Liuenneella Ca:lla AKD-liiman laimennusvedessä sen sijaan näyttäisi olevan edullinen vaikutus sekä retentioon että liimausasteeseen. Vaikutukset liimausasteeseen eivät ole kovin huomattavia mutta epäedullisissa olosuhteissa vaikutuksia ei voida jättää huomioimatta.

Yllättävän voimakas vaikutus AKD-liiman laimennusveden epäpuhtauksilla on myös viiraveden sameuteen. Sekä AKD-liiman laimennusveden sisältämä anioninen aines että sulfaatti-ionit lisäävät viiraveden sameutta. Samoin näiden tekijöiden yhteisvaikutuk-

sella on voimakas vaikutus viiraveden sameuteen. Näissä kokeissa ei määritetty erikseen saavutettua täyteaine- tai kokonaisretentiota, joten ei voida varmuudella sanoa, johtuuko viiraveden korkea sameus heikentyneestä retentiosta vai mahdollisista saostumien muodostumisesta. On mahdollista, että anioninen aines ja sulfaatti-ionit muodostavat AKD-liiman kanssa sakkaa, joka ei retentoidu paperiin vaan jää suodokseen. Joka tapauksessa voidaan sanoa, että sekä anioninen aines että sulfaatti-ionit ovat ei-toivottuja AKD-liiman laimennusvedessä ja voivat vaikuttaa prosessin stabiilisuuteen.

4.2 LWC-pohjapaperi

LWC-pohjapaperin osalta selvitettiin retentioaineen (kationinen PAM), bentoniitin, massatärkkelyksen ja kiinnitysaineen laimennusveden vaikutusta ko. kemikaalien toimivuuteen.

Vaikka laimennusveden anionisen aineksen määrä oli näissä kokeissa vain viidesosa siitä, mitä se oli hienopaperin tapauksessa, oli se silti selvästi merkittävin tekijä retentioaineen toiminnan kannalta. Muilla tekijöillä ei voida sanoa olevan kovin merkittävää vaikutusta retentioaineen toimintaan, vaikkakin retentioaineen syöttäminen korkeamassa lämpötilassa näyttäisi edistävän sen tehokkuutta ja laimennusveden korkea sulfaatti-ionikonsentraatio puolestaan saattaa vaikuttaa epäedullisesti.

Laimennusveden vaikutusta tärkkelyksen toimintaan tutkittiin valmistamalla LWC-pohjapaperin reseptin mukaisia arkkeja laboratorioarkkimuotilla. Tärkkelys keitettiin ioninvaihdettuun veteen ja laimennus pitoisuuteen 1 g/l tehtiin tutkittavalla vedellä. Arkeista määritettiin neliömassa, veto- ja repäisyindeksi ja täyteainepitoisuus. Tulosten perusteella myös tärkkelyksen laimennusveden sisältämällä epäpuhtauksilla on epäedullinen vaikutus retentioon. Merkittävimpiä ovat anioninen aines ja liuennut Ca. Vetolujuuteen näillä tekijöillä on samalla edullinen vaikutus, joka johtuu kuitenkin vähäisemmästä flokkautumisesta ja alhaisemmasta retentiosta. Laimennusveden tekijöiden vaikutusta tärkkelyksen toimintaan lujuuden parantajana ei voida näiden tulosten perusteella osoittaa. Repäisylujuuteen ei tärkkelyksen laimennusvedellä ole vaikutusta.

Epäpuhtauksia sisältävän veden käytöllä bentoniittilietteen laimennuksessa ei tämän tutkimuksen perusteella voida osoittaa olevan mitään vaikutusta kemikaalien toimivuuteen.

Kiinnitysaine kationisena polyelektrolyytinä on retentioaineen tavoin herkkä laimennusveden sisältämälle anioniselle ainekselle. Lisäksi laimennusveden sisältämä liuennut kalsium on epäedullista kiinnitysaineen toimivuudelle varsinkin, jos läsnä on samanaikaisesti anionista ainesta.

5. Kiertoveden käyttö kemikaalien laimennusvetenä

Tutkittaviksi kiertovesiksi valittiin hienopaperikoneen kirkas suodos ja superkirkas suodos sekä LWC-koneen kirkas suodos. Näistä vesistä valmistettiin kirkasteita mikro-

(MF), ultra- (UF) ja nanosuodattamalla (NF). Näitä vesiä käytettiin kemikaalien laimennusvesinä ja tutkittiin niiden vaikutusta kemikaalien annostelutarpeeseen ja toimivuuteen. Vertailukohdiksi otettiin kemikaalien laimennus ioninvaihdetulla vedellä ja ko. paperikoneen käyttämällä kemiallisesti puhdistetulla vedellä.

Hienopaperikoneen kirkkaan suodoksen tai superkirkkaan suodoksen käyttö sekä retentioaineen että AKD-liiman laimennusvetenä heikentää hieman ko. kemikaalien tehoa. Sen sijaan varsinkin nanosuodattamalla puhdistettu kiertovesi on vähintäänkin kemiallisesti puhdistetun veden arvoista kemikaalien laimennusvetenä.

LWC-koneen kirkas suodos sisältää moninkertaisen määrän kiintoainesta sekä liuenneita ja kolloidisia aineita hienopaperikoneen kiertoveteen verrattuna, eikä liuenneiden aineiden pitoisuuksia saada kalvosuodatuksellakaan hienopaperikoneen kiertoveden tasolle. Tämä näkyy myös käytettäessä kiertovesiä kemikaalien laimennusvesinä. Kirkkaan suodoksen käyttö sellaisenaan ei ole mahdollista saostumien muodostumisen vuoksi ja myös annostelutarve nousee. Nanosuodatetun kiertoveden käyttö retentioaineen laimennusvetenä antaa lähes saman tuloksen, kuin saavutetaan käytettäessä retentioaineen laimennukseen kemiallisesti puhdistettua vettä. Tässä koesarjassa tuli esille yllättävän suuri ero ioninvaihdetun veden ja kemiallisesti puhdistetun veden käytön välillä ioninvaihdetun veden eduksi. Ero saattaa johtua laimennusveden pH:sta, joka kemiallisesti puhdistetulla vedellä on n. 6,5 ja ioninvaihdetulla vedellä jonkin verran korkeampi.

6.Yhteenveto ja jatkosuunnitelmat

Kemikaalien laimennukseen ja syöttöön käytettävät tuorevesimäärät ovat huomattavia varsinkin hienopaperi- ja LWC-koneilla, joissa käytettävät kemikaalimäärät ovat korkeat ja käytettyjen kemikaalien syöttö tapahtuu alhaisessa pitoisuudessa. Mikäli sisäisellä puhdistuksella pystytään tuottamaan riittävän puhdasta vettä, jota on mahdollista käyttää kemikaalien laimennusvetenä, voidaan yhä useammassa kohteessa paperikoneella tuorevesi korvata puhdistetulla kiertovedellä.

Polyelektrolyyttien (esim. retentioaineet, kiinnitysaineet, tärkkelys) laimennus ja syöttö vaativat runsaasti vettä ja toisaalta nämä kemikaalit ovat herkkiä laimennusveden epäpuhtauksille.

Kemikaalien laimennukseen käytettävän veden sisältämä anioninen aine on erittäin haitallista kationisten polyelektrolyyttien kannalta. Paitsi, että se heikentää näiden toimintaa, saattaa seurauksena olla myös saostumien syntymistä kemikaalien syöttölinjoihin. Myös laimennusveden sisältämä liuennut kalsium on haitallista kemikaalien toiminnan kannalta. AKD-liiman laimennuksessa käytettävä vesi ei myöskään saa sisältää anionista ainesta eikä myöskään korkeaa sulfaatti-ionipitoisuutta, jotta varmistettaisiin liimauksen tason säilyminen. Sen sijaan bentoniitti-lietteen laimennukseen käytettävän veden sisältämällä epäpuhtauksilla ei tässä tutkimuksessa voitu osoittaa olevan vaikutusta sen toimivuuteen.

Mikäli kemikaalien laimennukseen käytetään epäpuhtauksia sisältävää vettä, on tämä otettava huomioon annostelun toteuttamisessa, sillä pitkä viive laimennuksen ja annostelun välillä heikentää kemikaalien tehokkuutta ja pitkissä syöttölinjoissa riski saostumien muodostumiselle kasvaa.

Paperikoneen kirkkaan suodoksen tai superkirkkaan suodoksen käyttö kemikaalien laimennuksessa lisää kemikaalien annostelutarvetta ja saostumien muodostumisriskiä. Kalvosuodatuksella voidaan kiertovedestä kuitenkin poistaa kemikaalien toimivuutta heikentäviä epäpuhtauksia, jolloin tällaisen puhdistetun kiertoveden käyttö kemikaalien laimennukseen on mahdollista. Hienopaperikoneen nanosuodattamalla puhdistettua kiertovettä voidaan tämän tutkimuksen tulosten mukaan käyttää kemikaalilaimennuksessa ilman, että kemikaalien annostelutarve nousee eikä huomattavaa saostumien muodostumisriskiä ole.

Kemikaalien syöttöön tarvittavan tuoreveden määrän vähentämiseksi tarvitaan tietoa sekä mahdollisuuksista korvata ainakin osa tuorevedestä kiertovedellä ja toisaalta mahdollisuuksista annostelutekniikkaa muuttamalla vähentää tarvittavan tuoreveden määrää. Tämän vuoksi on tunnettava kemikaalien luonteen, annostelupaikan sekä annostelun jälkeen esiintyvien viiveiden ja leikkausvoimien vaikutukset kemikaalien toimintakykyyn käytetäänpä kemikaalilaimennuksessa sitten tuorevettä tai puhdistettua kiertovettä. Tämän projektin jatkotutkimuksissa selvitetäänkin, voidaanko epäpuhtauksia sisältävien kiertovesien käyttömahdollisuuksia kemikaalien laimennusvesinä parantaa käytettävien kemikaalien oikealla valinnalla sekä selvitetään mahdollisuuksia vähentää kemikaalien annostelussa tarvittavan tuoreveden määrää kemikaalien annosteluväkevyyttä ja/tai annostelutekniikkaa muuttamalla.

7. Julkaisut ja raportit

Harju, E., Manner, H., Ryösö, K., Veden käyttö paperikemikaalien laimennuksessa, LTKK/Kemiantekniikan osasto, Julkaisu 90, 1997, 19 s.

Ryösö, K., Harju, E., Manner, H., Paperikemikaalien laimennuksen muuttujien vaikutus kemikaalien toimintaan, LTKK/Kemiantekniikan osaston julkaisusarja, 1998, (julk. 4/98).

Ryösö, K., Harju, E., Manner, H., Kiertovesien käyttömahdollisuudet kemikaalien syöttövesinä, loppuraportti, LTKK/Kemiantekniikan osaston julkaisusarja, 1998, (julk. 5/98).

TUOREVEDEN KÄYTÖN MINIMOINTI PAPERIKEMIKAALIEN KÄYTÖSSÄ - MPKT 06

Kati Ryösö

Lappeenrannan teknillinen korkeakoulu/Kemiantekniikan osasto

Paperitekniiikan laboratorio

PL 20, 53850 Lappeenranta

Puh.: 05-62 111, Faksi: 05-621 2199

e-mail: kati.ryoso@lut.fi

Abstract: The minimization of the fresh water consumption for the paper chemicals

When reducing the consumption of fresh water in the paper making process there are two different things concerning the use of the paper chemicals. First, a lot of fresh water is needed for dilution and feed of the paper chemicals. Secondly, the decreased use of fresh water is often detrimental to the efficiency of the paper chemicals, which leads to an extended need of these chemicals and therefore also to an increased use of fresh water. The aim of this study is to find out the possibilities concerning the choice of chemicals, the internal purification of the circulation water and the feeding procedure of chemicals to decrease the amount of fresh water needed for the dilution and feed of paper chemicals without harmful effects to the efficiency of chemicals. It will be investigated, how the sensitiveness of paper chemicals for impurities of the dilution or feed water depends on their different properties. Also the feasibility to reduce the dosage or increase the concentration of the chemical solution, which is dosed to the process, will be examined.

1. Taustaa

Kemikaalien käytön kannalta pyrkimyksissä paperikoneen vesikiertojen sulkemiseksi on kaksi näkökohtaa. Kemikaalien toimintakyvyn säilyminen muuttumattomana halutaan taata, joten niiden laimennuksessa ja syötössä käytetään pääasiassa puhdasta vettä (yleensä kemiallisesti puhdistettua). Lisäksi useimmiten kemikaalit joudutaan annostelemaan hyvin laimeina liuoksina, jotta varmistettaisiin niiden tasainen sekoittuminen massaan. Kemikaalien laimennus ja syöttö ovat tästä johtuen merkittäviä tuoreveden käyttökohteita. Toisaalta vesikiertojen sulkemisen aiheuttamat muutokset kiertoveden tilassa vaikuttavat myös kemikaalien toimintakykyyn, jolloin niiden annostelutarve ja siten myös tarvittavan tuoreveden määrä kasvaa entisestään.

Mahdollisuudet vähentää kemikaalisyötössä tarvittavan tuoreveden määrää ovat joko puhdistetun kiertoveden käyttö kemikaalisyötössä tai kemikaaliannostuksen tai laimennusveden määrän pienentäminen.

Kationisten polyelektrolyyttien laimennuksessa käytettävän veden sisältämistä epäpuhtauksista selvästi ratkaisevin tekijä on laimennusveden sisältämän anionisen aineksen määrä, joka olisi siis saatava kemikaalien laimennukseen käytettävässä kiertoveden kirkasteessa mahdollisimman alhaiseksi. Sen sijaan esim. laimennusvesien sisältämien yksi- ja kaksiarvoisten ionien vaikutus kemikaalien tehokkuuteen on huomattavasti pienempi, joskaan ei olematon ko. kemikaalista riippuen. Kemikaalien herkkyys pape-

rinvalmistusprosessissa kiertoveden epäpuhtauksille riippuu sekä kemikaalin ominaisuuksista että epäpuhtauksien luonteesta, joten mahdollisesti kemikaalien ominaisuuksilla on vaikutusta myös siihen, kuinka herkkiä ne ovat erityyppisille laimennus- ja syöttövesien sisältämille epäpuhtauksille. Laimennuksen viiveellä on myös selkeä vaikutus kemikaalien toimintakykyyn, mikäli laimennusvesi sisältää epäpuhtauksia. Kemikaalien syöttölinjan onkin oltava mahdollisimman lyhyt, jotta ei menetettäisi kemikaalin tehokkuudessa. Myös mahdollisten saostumien syntyminen on otettava huomioon annostelulinjoja suunniteltaessa. Mikäli annostelutekniikkaa muuttamalla pystytään joko vähentämään kemikaalien annostustarvetta tai nostamaan annosteluväkevyyttä, voidaan kemikaalien annostelussa tarvittavan tuoreveden määrää myös tällä keinoin vähentää.

2. Tutkimuksen tavoitteet

Tämän vasta alkuvaiheessa olevan projektin tavoitteena on selvittää, kuinka kemikaalien ominaisuuksien valinnalla ja annostelutekniikalla pystyttäisiin minimoimaan tuoreveden kulutusta kemikaalilaimennuksessa ja syötössä vaikuttamatta kemikaalien tehokkuuteen ja annostelutarpeeseen. Näin saadaan kattava kuva niistä kemikaalien käyttöön liittyvistä mahdollisuuksista, joilla voidaan edelleen pienentää paperikoneiden tuoreveden käyttöä ja edesauttaa näin siirtymistä yhä suljetumpiin paperikoneen kiertovesijärjestelmiin.

3. Tutkimuksen toteutus ja koesuunnitelma

3.1 Tutkimuksen sisältö

Tutkimuksessa selvitetään laboratoriokokein seuraavia mahdollisuuksia:

- Selvitetään kuinka kemikaalien eri ominaisuudet vaikuttavat niiden herkkyteen laimennusveden tietyntyyppisille epäpuhtauksille ja tätä kautta etsitään mahdollisuuksia oikealla kemikaalivalinnalla korvata kemikaalisyötössä tuorevesi ainakin osittain ko. kemikaaleille sopivin puhdistusmenetelmin puhdistetuilla kiertovesillä
- Selvitetään mahdollisuuksia laskea kemikaalien annostelutervetta tai nostaa niiden annosteluväkevyyttä annostelutekniikkaa muuttamalla.
- Selvitetään kemikaalien luonteen, annostelupaikan sekä annostelun jälkeen esiintyvien viiveiden ja leikkausvoimien vaikutusta kemikaalien jakaantumiseen sulpuissa ja toimintakykyyn. Tämän selvityksen tavoitteena on myös tuottaa tietoa, jota voidaan käyttää apuna kemikaaliannostukseen liittyvässä simulointitutkimuksessa ja laitekehittämisessä.
- Rakennetaan simulointimalli, jonka avulla tutkitaan kemikaalien laimennusvesikyt-kentöjen ja syöttökohtien vaikutusta kemikaalien sekoittumiseen sekä vaikutuksiin prosessivirroissa ja vesikierroissa. Dynaamisen simulointimallin avulla tutkitaan kemikaalien annostelun jälkeen esiintyvien viiveiden vaikutuksia.

3.2 Tutkimusmenetelmät

Tutkimus kohdistetaan niihin kemikaaleihin, joiden annostelussa tuoreveden käyttö on huomattavan runsasta eli mukaan otetaan retentioaineet, massatärkkelys, fiksausaineet ja hydrofobiliimat.

Kustakin kemikaaliryhmästä otetaan mukaan kattava määrä erityyppisiä kaupallisia kemikaaleja, joiden herkkyyttä epäpuhtauksia sisältävälle laimennusvedelle testataan laboratoriokokein. Koe- ja analyysimenetelmät valitaan kemikaalikohtaisesti.

TPSF-laitetta (Turbulent Pulse Sheet Former) käyttäen kehitetään annostelumenetelmiä (annosteluväkevyys, viiveet, leikkausvoimat annostelun aikana ja jälkeen jne.), joilla voidaan minimoida erityyppisten kemikaalien annostelussa käytettävän laimennusveden määrää. TPSF-laite on dynaaminen retentiotesteri, jolla testin aikana viiran päälle muodostuu yli- ja alipaineiskujen vallitessa arkki, joten myös annostelun vaikutuksia formaatioon voidaan arvioida. Tulosten perusteella rakennetaan annostelusysteemejä eri kemikaaleille.

Näistä laboratoriokokeista saatavia tuloksia käytetään lähtökohtana rakennettaessa ole-massaolevin ohjelmin em. simulointimallit.

4. Tulosten hyödyntäminen

Tämä tutkimus selvittää, kuinka kemikaalivalinnoilla voidaan minimoida tärkeimpien paperikemikaalien annostelussa menetettävää kemikaalien tehokkuutta, mikäli kemikaalien syötössä tuorevesi korvataan kokonaan tai osittain epäpuhtauksia sisältävillä sisäisellä puhdistuksella kiertovesistä valmistuilla vesijakeilla.

Lisäksi selvitetään, kuinka annostelutekniikalla on mahdollista vähentää kemikaalien syöttöön tarvittavan tuoreveden määrää.

Tutkimushankkeen tuloksena on tietoa niistä kemikaalien käyttöön liittyvistä mahdollisuuksista, joilla voidaan edelleen pienentää paperikoneiden tuoreveden käyttöä.

DYNAAMISEN KEMIALLISEN TILAN MALLINTAMINEN PAPERIKONEEN YKSIKKÖOPERAATIOISSA - MPKT 04

Jean-Peter Ylén, Pentti Jutila

Teknillinen Korkeakoulu, Sääätötekniikan laboratorio

PL 3000, 02015 TKK

Puh.: 09-451 3327, Faksi: 09-451 3333

e-mail: peter.ylen@hut.fi, pentti.jutila@hut.fi

Abstract: The modelling of dynamic chemical state of paper machine unit operations

The chemical state of paper mass is considered to be a key factor to the smooth operation of the paper machine. There are simulators that have been developed either for dynamic energy and mass balances or for static chemical phenomena, but the combination of these is not a straight forward task. Control Engineering Laboratory of Helsinki University of Technology has studied the paper machine wet end phenomena with the emphasis on pH-modelling. VTT (Technical Research Centre of Finland) Process Physics has used thermodynamical modelling successfully in e.g. bleaching processes. In this research the different approaches are combined in order to get reliable dynamical models and modelling procedures for various unit operations. A flexible pilot process will be constructed and different materials will be processed starting from simple inorganic substances (e.g. calcium carbonate and distilled water) working towards more complex masses (thick pulp with process waters and various reagents). The pilot process is well instrumented with ion selective electrodes, total calcium analysator and all basic measurements.

1. Lähtökohta

Paperikoneille on kehitetty useita toimivia malleja/simulaattoreita, jotka käyttävät lähinnä aine- ja energiataseita mallinnuksessa. Massojen ja lämpötilojen kannalta mallit ovat varsin hyviä, mutta tarkempaa fysikaalisten ja kemiallisten ilmiöiden kinetiikkaa mallinnuksessa ei ole huomioitu. Useimmat staattiset riippuvuudet tunnetaan, mutta dynaamisen kemiallisen tilan mallintaminen ei onnistu vain laajentamalla tasapainoriippuvuuksia.

Muutokset massan kemiallisessa tilassa voivat aiheuttaa esim. katkoja, massan komponenttien saostumia ja liukenemisiä ja kiertovesilinjan ongelmia. pH on yksi harvoista on-line -mittauksista, joilla pyritään kuvaamaan systeemin kemiallista tilaa. Kuitenkaan pH:n muutosten vaikutuksia ei selvästi tunneta eikä tiedetä mitkä ovat optimaaliset prosessin ajo-olosuhteet kemiallisen tilan kannalta.

Kemiallisen tilan mallintamista vaikeuttaa hidas reaktiokinetiikka ja monifaasisysteemin tyypilliset ongelmat. Perinteisten koejärjestelyiden suurimmat ongelmat ovat pitkät

viiveet näytteenoton ja analysoinnin välillä, jolloin saadaan mittauksia vain tasapainotiloista, mikä ei tue dynaamisen tilan määrittämistä.

TKK:n säätötekniikan laboratoriossa on tutkittu paperikoneen märänpään dynaamisia ilmiöitä erityisesti pH:n mallintamisen kannalta. Säätötekniikan laboratorio on mukana CACTUS -Vähävetinen paperinvalmistus -ohjelmassa tutkimusprojektissa "Monivaiheinen pH:n säätöstrategia painopaperin valmistuksessa", jossa kehitettiin älykästä pH:n säätöä. Laboratoriossa on myös runsaasti käytännön kokemusta paperikoneilla suoritetusta pH-seurannasta. Käytännössä hyväksi lähestymistavaksi paperikoneen kemiallisen tilan määrittämisessä on todettu tukeutua stoikiometriseen kinetiikkaan.

VTT Kemiantekniikan Teollisuusfysiikan tutkimusalueella on sovellettu termodynaamisia monifaasimalleja mm. vetyperoksidia sisältävien valkaisuliuosten pH:n kuvaamiseen. Modifioidulla termodynaamisella monikomponenttimallilla voidaan kuvata vetyperoksidin metastabiilisuus lipeä-peroksidi-vesisysteemissä ja laskea samanaikaisesti liuoksen pH, koostumus ja mm. hapen liukoisuus systeemissä. Valkaistu ja valkaisematon sellu aiheuttavat (pienen) systemaattisen poikkeaman pH-arvoon. Alustavasti on myös mallinnettu valkaisureaktion edetessä tapahtuva pH-arvon aleneminen lämpötilan (85-120 °C) funktiona.

2. Tavoite

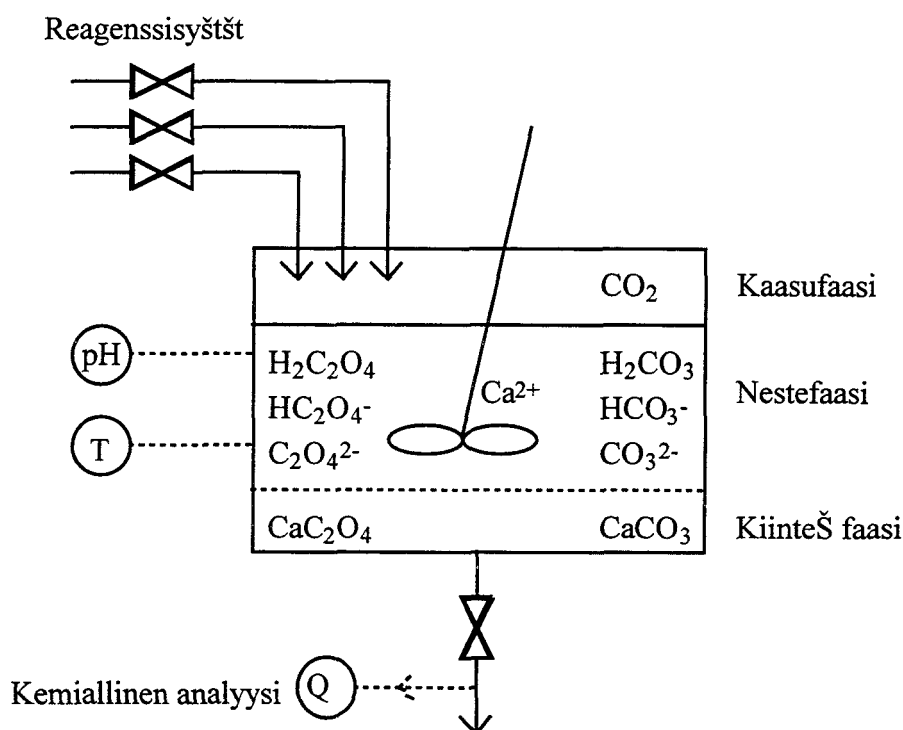
Tämän TKK:n ja VTT:n yhteisen tutkimuksen tarkoituksena on selvittää liuostermodynamiikkaa ja reaktiokinetiikkaa yhdistävän mallinnus-tekniikan mahdollisuudet kuvata paperikoneen toiminnan kannalta olennaiset kemiallisen tilan muutokset. Termodynaamisen monikomponenttimallin etuna on kaikkien systeemin kannalta olennaisten kemiallisten komponenttien sisältyminen mallikuvaukseen. Mahdollisten saostumien muodostuminen samoin kuin esim kaasujen liukoisuus voidaan onnistuneella mallilla samanaikaisesti määrittää. Monikomponenttimallien antamia tuloksia ja niiden käyttökelpoisuutta verrataan tutkimuksessa konventionaalisten mallien antamiin tuloksiin.

2.1 Tutkimuskohde

Yhteistutkimuksen ensimmäisen vaiheen kohteeksi on valittu kalsiumin vesikemian karakterisointi paperikoneen märänpään olosuhteissa. Siistausmassojen käyttöönotto on luonut lisääntyvää tarvetta paperikoneen kemiallisen tilan määrittämiselle, sillä kalsiumpitoisuuden noustessa prosessia pyritään ajamaan korotetussa pH:ssa, jolla pyritään ehkäisemään kalsiumin liukeneminen. Liuennut orgaaninen aine ja hiilidioksidi tuottavat liuokseen myös oksaalihappoja, jotka vaikuttavat kemialliseen tilaan ja voivat aiheuttaa saostumia.

Tutkimusta varten VTT:llä kootaan jatkuvaan vesikiertoon perustuva mittauslaitteisto (Kuva 1), jolla keskitytään kalsiumin vesikemian mittaamiseen ja jonka tuloksia voidaan käyttää kemiallisen tilan mallien kehittämiseen ja verifiointiin. Laitteistolla tutkittavia systeemejä ovat:

- $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ (puhdas vesi)
- $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ (prosesseivesi)
- $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ + massa (sakeus 0,5 ... 5 %)



Kuva 1. Mittauslaitteisto

Tutkimuksella tuotetaan aineistoa, jolla pH ja mahdolliset muut mitattavat indikaattorit kuten liukoinen CO_2 voidaan tulkita liuoksen kemiallista tilaa kuvaavalla mallilla. Samalla voidaan seurata mallimuuttujien herkkyyttä erityyppisiä massoja ja niiden yhdistelmiä käytettäessä samoin kuin lisäaineiden, retentiokemikaalien yms vaikutusta.

Tutkimuksen suunnittelun eri vaiheissa keskusteltiin muiden kemiallista tilaa tutkivien tutkimusyksiköiden kanssa yhteistyömahdollisuuksista. Tähän tutkimukseen läheisesti liittyviä tutkimusaiheita ovat mm. Åbo Akademin ioniselektiivisten antureiden tutkimushanke (Ari Ivaska, Andrzej Lewenstam) ja TKK:n kiertovesien biologisen tilan tutkimushanke (Terhi Ylöstalo, Heikki Koivo). Kummastakin tutkimushankkeesta jätetään hakemus CACTUS-ohjelmaan.

Kemiallisen tilan mallien kehittämisessä perusedellytyksenä on hyvän mittausdatan kerääminen. Perusmittausten (lämpötila, pH, johtokyky, pinnankorkeus, paine, virtaukset) lisäksi mallintamisen kannalta hyödyllisiä ovat esim. liuenneen hiilidioksidin, karbonaatti-ionin, kalsium-ionin ja kokonaiskalsiumin pitoisuusmittaukset. Osassa näitä mittauksia yhteistyö Åbo Akademin kanssa on hyödyllistä.

Kiertovesien biologisen tilan merkitys korostuu kun siirrytään yhä niukempaan tuorevesien käyttöön. Paperikoneen olosuhteet ovat otollisia mikrobien kasvuille. Eri mikrobit kilpailevat keskenään, jolloin sopiva lämpötila, pH, ravinnemateriaali ja metalli-ionien pitoisuudet ratkaisevat sen mitkä mikrobit ovat menestyksekkäitä. Sen lisäksi että kemialliset olosuhteet vaikuttavat mikro-organismeihin, niin myös mikro-organismit vaikuttavat vastaavasti kemialliseen tilaan aineenvaihduntansa välityksellä (esim. happi-hiilidioksidi). Näin ollen yhteistyö kiertovesien biologisen tilan ja kemiallisen tilan tutkimusten välillä hyödyttäisi molempia tutkimuksia.

Kemiallisen tilan tarkempaa mittausta varten on suunniteltu uuden tyyppinen on-line mittausjärjestelmä, joka koostuu rinnakkain Courier-analysaattorista (C-10, joka mittaa kokonaiskalsiumin pitoisuutta perustuen röntgenfluoresenssiin) ja ioniselektiivisestä anturista (mittaa liuenntta Ca^{2+} -ionia). Tällä koejärjetelyllä voidaan määrittää on-line liukoisen ja kiinteän kalsiumin jakaumadiagrammi (laskennallisesti voidaan ottaa huomioon muut lienneet kalsium-yhdisteet kuten kalsiumvetykarbonaatti tai sähköisesti kuituun sitoutunut kalsium).

Esimerkkisysteemi on kuvattu komponentteittain taulukossa 1:

Taulukko 1: Komponenttijakauma esimerkkisysteemille

FAASI	YHDISTE	O	N	H	C	Ca	EA
KAASU	O ₂	2	0	0	0	0	0
	N ₂	0	2	0	0	0	0
	H ₂ O	1	0	2	0	0	0
	CO ₂	2	0	0	1	0	0
LIUOS	H ₂ O	1	0	2	0	0	0
	OH ⁻	1	0	1	0	0	1
	H ⁺	0	0	1	0	0	-1
	Ca ²⁺	0	0	0	0	2	-2
	Ca(OH) ⁺	1	0	1	0	1	-1
	HCO ₃ ⁻	3	0	1	1	0	1
	CO ₃ ²⁻	3	0	0	1	0	2
	HC ₂ O ₂ ⁻	2	0	1	2	0	1
	C ₂ O ₂ ⁻	2	0		2	0	2
	CO ₂ (a)	2	0	0	1	0	0
	O ₂ (a)	2	0	0	0	0	0
	N ₂ (a)	0	2	0	0	0	0
KIINTEÄ	CaCO ₃ (s)	3	0	0	1	1	0
	CaC ₂ O ₂ (s)	2	0	0	2	1	0

2.2 Toimenpiteet

- 1) Valitaan paperikoneen märkäpään olosuhteiden kannalta edustava yksinkertainen mallisysteemi, jolle muodostetaan termodynaaminen kuvaus. Tähän kootaan tärkeimmät kaasu- ja liuoskomponentit ja mahdollisesti saostuvat kiintofaasit.
- 2) Kootaan kuvan 1 mukainen koelaitteisto, jolla voidaan seurata liuoksen pH:ta ja pitoisuuksia jatkuvasti syöttökoostumuksen ja lämpötilan vaihdellessa.
- 3) Kootaan mallia varten tarvittavat ainearvot modifioitua HKF-mallia varten (Chemaqua) ja muodostetaan lämpötilariippuvat Pitzer-aktiivisuudet liuoksen osaslajeille. Liuoksen koostumus ja pH voidaan siten määrittää vaihtuvissa lämpötiloissa.
- 4) Massan vaikutus pH-arvoon määritetään kokeellisten mittausten avulla. Mallissa massan vaikutus voidaan huomioida kuitupinnan Donnan-tasapainojen kautta ja/tai käyttämällä empiirisiä korjaustermejä.
- 5) Mallin verifiointia varten suoritetaan kokeita, joissa edetään yksinkertaisista systeemeistä paperikoneoloja vastaaviin koostumuksiin.
- 6) Dynaamista mallia varten kemiallinen tila yhdistetään virtausdynamiikan malliin. Aktiivisuuskertoimia voidaan kokeellisesti estimoida epälineaarisella pienimmän neliösumman menetelmällä.

Koelaitteisto rakennetaan VTT:n tiloihin ja siinä hyödynnetään osittain valmiita vanhoja komponentteja ja instrumentteja. Suurin osa kustannuksista tulee uusista erikoisinstrumenteista. Sekä VTT:n että TKK:n tutkijat ovat tutkimuksen eri vaiheissa mukana koelaitteiston suunnittelusta ja koeajoista aina mallinnukseen.

3. Aikataulu

Projekti alkaa vuoden 1998 keväällä ja jatkuu kaksi vuotta vuoden 1999 loppuun oheisen taulukon (taulukko 2) mukaisesti

Taulukko 2. Aikataulu

	1998												1999											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Mallisysteemien laadinta	-----												-----											
Ainearvomallit	-----												-----											
Koelaitteisto, alust. pH-koe	-----							--																
Merkkiainekokeet						-		---																
Massan vaikutus								-----					-----											
Esitutkimuksen raportointi										-----														
Uusi mallisysteemi/valinta										--			---											
Kokeet prosessiliuoksilla										-			-----											
Dynaamisen mallin laadinta								-----					-----											
Raportointi																						-----		

4. Organisaatio

Projektihakemuksen varsinaisina yhteistyötahoina ovat TKK:n Sääätötekniikan laboratorio (prof. Heikki Koivo) ja VTT:n (Pertti Koukkari). Tutkimuksen eri vaiheissa yhteistyötä tehdään myös muiden vähävetisen paperinvalmistuksen tutkimusprojektien kanssa (kuten Åbo Akademin ioniselektiivisten anturien tutkimusprojektien kanssa)

TKK:n Sääätötekniikan laboratorion tutkijoita ovat Pentti Jutila, Jean-Peter Ylén ja tekniikan yo:t MM ja JJ. Laboratoriossa on lisäksi asiantuntijoita kemian, biotekniikan, paperitekniikan ja mallituksen aloilta. VTT:n tutkijoita ovat: Pertti Koukkari, Justin Salminen ja Karri Penttilä.

Johtoryhmässä on edustajia TEKES:istä ja teollisuudesta.

5. Riskit

Dynaamisen mallinnuksen perusedellytyksenä ovat luotettavat on-line mittaukset. Mikäli tarvittavia suureita (lähinnä pitoisuusmittauksia) ei mitata, niin kehitetyt mallit ovat heikommalla pohjalla. Koelaitteiston instrumentointiin on kiinnitettävä erityistä huomiota.

Kemiallisen tilan dynaamisessa mallintamisessa lisähankaluutena on eri dynaamisten ilmiöiden erilaiset nopudet ja niiden yhdistäminen keskenään. Dissosiaatioreaktiot ovat

silmänräpäyksellisiä, virtausilmiöt ja faasinmuutosreaktiot vaihtelevat sekunneista tunteihin kun taas bioteknisillä prosesseilla dynamiikkaa tarkastellaan useiden päivien aikajäniteillä.

Tässä tutkimuksessa lähdetään liikkeelle yksinkertaisista tunnetuista epäorgaanisista reaktioista. Kun siirrytään asteittain kohti todellisia massoja, niin riskinä on erittäin monimutkaisten ja vaikeasti mallitettavien ilmiöiden yhteinen dominoivuus todellisilla massoilla (kuidun pintakemia, kiteytyminen, polymeroituminen, sähköiset sidokset, lokaalit diffuusiogradientit, kaasukuplien dynamiikka, pihkat, metallisaippuat, pinta-aktiiviset aineet, jne...) Siinä missä kutakin ilmiötä voidaan tarkastella yksinään niin kaikkien näiden ilmiöiden samanaikainen esiintyminen merkitykseltään lähes samanarvoisina kemialliseen tilaan vaikeuttaa mallitusta huomattavasti. Tämä on kuitenkin tutkimuksen yksi tavoite; tarkastella mallintamista vaikeuttavia tekijöitä todellisilla massoilla.

6. Tutkimustulosten hyödyntäminen

Tutkimustuloksia hyödynnetään suoraan monella eri tasolla:

Tutkimus liittyy läheisesti TKK:n säätötekniikan laboratorion ja VTT:n prosessifysiikan muuhun tutkimukseen, joten tutkimustuloksia voidaan hyödyntää kaikissa tätä tutkimusta sivuavissa tutkimuksissa.

Muut tutkimusohjelman hankkeet voivat hyödyntää saatuja tuloksia välittömästi (kuten esimerkiksi simulaattorihankkeet).

Tutkimustulokset julkaistaan kansavälisissä artikkeleissa.

Yritykset voivat hyödyntää tutkimustuloksia eri yksikköoperaatioiden suunnittelu- ja säätöratkaisuihin. Tutkimuksessa tarkastellaan useita käytännön indikaattoreita kuten pH:ta ja lämpötilaa, joihin vaikuttamalla voidaan estää haitallisia kemiallisia ilmiöitä ja parantaa paperikoneen ajettavuutta. Tulokset antavat tietoa myös mahdollisista riskeistä mitä vesikiertojen sulkemisasteen kasvattaminen tuo mukanaan. Tulosten avulla voidaan tehdä entä-jos tarkasteluja mahdollisten prosessimuutosten varalta.

Tuloksia voidaan hyödyntää paitsi paperikoneen ajettavuuden parantamisessa, myös paperitehtaan jätevesien käsittelyssä. Kemiallisen tilan tuntemusta voidaan hyödyntää vedenpuhdistuksessa.

Kehitettyä uutta mittaussuunnitelmaa voidaan käyttää paperiteollisuudessa kalsiumin jakaumadiagrammin on-line määrittämiseen.

PAPERIKONEEN KIERTOVEDSIEN KONSENTROITUMISEN VAIKUTUS MIKROBIEN KASVUUN – MPKT 03

Terhi Ylöstalo
Teknillinen korkeakoulu, Sääätötekniikan laboratorio
Otakaari 5 A, 02150 Espoo
Puh.: 09-451 3326, Faksi: 09-451 3333
e-mail: terhi.ylostalo@hut.fi

Abstract: The effect of concentrating of whitewater to the microbial growth in papermachine

The closing of the whitewater cycle increases the amount of nutrients available for the micro-organisms living in a papermachine. The microbial flora in papermachines can vary significantly. The type and concentration of nutrients and the operating conditions of the papermachine (for example pH and temperature) affect the type of microbes that may live there. Strong microbial contamination has negative impact to the quality of the products and the operation of the papermachine. In this project microbes isolated from papermachines are cultivated in different concentrations of whitewater and with different pH and temperature values. The cultivations of microbes and modeling of the microbial growth are used for finding out how the closing of the whitewater cycle affects the microbial growth in papermachines.

Tutkimussuunnitelma

1. Tausta

Paperikoneen kiertovesiin liuennut orgaaninen materiaali on peräisin kuiduista sekä paperinvalmistuksen päällystys- ja lisäaineista. Näiden koostumus riippuu käytetyistä raaka-aineista ja prosesseista. Paperikoneeseen muodostuva mikrobifloora riippuu mikro-organismeille käyttökelpoisista yhdisteistä ja vallitsevista paperikoneen olosuhteista, kuten pH:sta ja lämpötilasta. Voimakkaimmin esiintyvän mikrobikontaminaation tyyppiin vaikuttavat myös erityiset kontaminaatioiden lähteet sekä niiden kasvua suosivat olosuhteet.

Mikrobien keskinäiseen kilpailuun ja esim. erityisen haitallisten organismien esiintymiseen vaikuttavat eri substraattien konsentraatiot, kuten hiilen- ja typenlähteet sekä esim. metalli-ionien pitoisuudet. Ne organismit, jotka pystyvät tehokkaimmin hyödyntämään näitä kasvuunsa ja lisääntymiseensä, pääsevät vallalle paperikoneessa. Voimakkaat mikrobikontaminaatiot aiheuttavat ongelmia sekä paperikoneen ajetta-vuuteen että tuotteiden laatuun. Siten paperikoneen olosuhteet vaikuttavat mikrobi-kontaminaation laatuun ja sen aiheuttamiin haittoihin paperikoneessa tai tuotteessa.

Säätötekniikan laboratorio on aktiivisesti mukana CACTUS-teknologiaohjelmassa. Joulukuun lopussa päättyi projekti 'Monivaiheinen pH:n säätöstrategia painopaperin valmistuksessa' ja nyt laboratorio jättää yhteisen hakemuksen VTT Kemiantekniikan kanssa tutkimushankkeesta 'Dynaamisen kemiallisen tilan mallintaminen paperikoneen yksikköoperaatioissa'. Tutkimushanke 'Paperikoneen kiertovesien konsentroitumisen vaikutus mikrobien kasvuun' pyrkii paperikoneen biokemiallisen tilan mallitukseen ja yhteishanke VTT:n kanssa paperikoneen kemiallisen tilan mallitukseen. Yhteistä hankkeille on se, että kokeiden ja mallituksen avulla pyritään hakemaan optimiolosuhteita, jossa kiertovesien konsentroitumisesta johtuvat haittavaikutukset pystyttäisiin minimoimaan. Mikrobikasvun tutkimisesta saadaan myös kemiallisen tilan mallitusta hyödyttäviä tietoja, mm. mikrobien kiertoveteen tuottamasta hiilidioksidista.

Säätötekniikan laboratoriossa ei ole tarvittavia laitteita (kasvatushuoneita, fermentoreita) mikrobien kasvatuskokeille, joten tämä työ tilataan VTT Bio- ja elintarviketekniikasta. Varsinainen mallitustyö tehdään Säätötekniikan laboratoriossa ja laboratorion päättökija suunnittelee mallitukseen tarvittavat kokeet ja koejärjestelyt yhdessä VTT:n asiantuntijoiden kanssa.

2. Tavoite

Projektin tavoitteena on selvittää mikrobien kasvatuskokeiden ja mallituksen avulla kiertovesien konsentroitumisasteen ja muiden olosuhteiden (pH, lämpötila) vaikutusta kontaminanttien kasvuun ja niiden esiintymisen hallintaan paperikoneilla sulkeutumisas-teen kasvaessa.

3. Toimenpiteet

3.1 Kirjallisuustutkimus

Kirjallisuustutkimuksen avulla haetaan tietoja eri paperikoneilla tehdyistä mikrobiologisista tutkimuksista, paperikoneilla mahdollisesti esiintyvistä mikrobilajeista sekä niiden kasvuolosuhteista. Lisäksi tarkastellaan teoreettisesti mitä aineita kiertovesiin voi konsentroitua ja minkälaisen kasvatusalustan konsentroitui kiertovesi luo mikrobeille.

3.2 Kokeiden suunnittelu

Kirjallisuustutkimuksesta saatujen tietojen perusteella suunnitellaan mikrobien kasvatuskokeet.

3.3 Mallituskokeet

Valitaan tutkittavat mallipaperikoneet ja hankitaan kiertovesiä, joiden konsentraatioaste vaihtelee (tai konsentroidaan/tehdään kiertovettä eri pitoisuuksiin). Analysoidaan keskeiset mikrobien kasvuun vaikuttavat komponentit (hiilihydraatit ja niiden pitoisuus, typpipitoisuus, epäorgaaninen aines, metallit, pH).

Eristetään samasta toiminnassa olleesta paperikoneesta siellä runsaimmin esiintyvät mikrobit (sekaviljelmät, eristetään pääasialliset bakteerit). Mitataan paperikoneelta mikrobien kasvuun vaikuttavat parametrit (pH, lämpötila, liuennut happi etc.).

Kasvatetaan sekä sekaviljelmiä että eristettyjä bakteereita steriloiduilla kiertovesialustoilla (tai kasvatetaan steriloimattomia kiertovesinäytteitä), joiden konsentraatiot vaihtelevat valitulla alueella. Organismeja kasvatetaan aluksi ravistelupulloissa, joiden olosuhteet säädetään vastaamaan paperikoneen olosuhteita. Seurataan kasvua ajan funktiona ja määritetään solusaannot. Tutkitaan muiden keskeisten parametrien, kuten pH:n ja lämpötilan vaikutusta.

Ravistelukasvatusten perusteella valitaan ne mikrobit, joiden kasvua seurataan sekä panoskasvatuksissa että jatkuvassa fermentaatioissa paperikoneen olosuhteissa eri substraattikonsentraatioiden ja laimennusnopeuksien funktiona. Näistä kasvatuksista määritetään kasvunopeusvakiot ja muut mikrobien kasvuun liittyvät parametrit.

3.4 Mallitus

Tuloksien avulla mallitetaan mikrobien kasvunopeuksia eri konsentraatioasteilla, lämpötila- ja pH-alueilla. Mallitusmenetelmänä käytetään trajektorimallitusta, koska osa tuloksista saadaan off-line analyysillä eli mittauspisteet ovat harvassa. Mallituksen apuvälineeksi tehdään systeemiä kuvaavat yksinkertaiset simulointimallit.

3.5 Mallien hyvyystarkastelu

Malleja simuloidaan ja niiden hyvyttä tarkastellaan ristivalidoinnin avulla. Mallien avulla voidaan määritellä optimiolosuhteet (pH ja lämpötila), jossa mikrobikontaminaatio on alhaisin eri konsentraatioasteilla. Tutkimustuloksista saadaan myös tietoa mikrobien tuottamasta hiilidioksidista, jolla on vaikutusta paperikoneen kemialliseen tilaan.

3.6 Raportointi

Väliraportti vuoden 1999 alussa (valmis 31.1.1999) ja loppuraportti vuoden 2000 maaliskuussa (valmis 31.3.2000).

4. Aikataulu

Tutkimus on suunniteltu kaksivuotiseksi. Projekti alkaa huhtikuussa 1998 ja päättyy vuoden 2000 alussa oheisen kaavion mukaisesti.

Taulukko 1. Aikataulu

	1998												1999												2000											
	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3
Kirjallisuustutkimus	---																																			
Neuvottelut teollisuuden kanssa	--				--				--																											
Koesuunnittelu				-----																																
Mallituskokeet					-----																															
Mallitus																																				
Mallien hyvyystarkastelu																																				
Raportointi																																				

5. Organisaatio

Projektin johtaja on professori Heikki Koivo TKK:n Sääätötekniikan laboratoriosta ja tutkija on DI Terhi Ylöstalo samasta laboratoriosta. Projektissa biokemialliset analyysit tilataan alihankintana VTT Bio- ja elintarviketekniikasta. VTT:n mikrobien kasvatuskokeiden asiantuntijana toimii erikoistutkija Matti Siika-Aho.

Tutkimuksen eri vaiheissa tehdään yhteistyötä Sääätötekniikan laboratorion toisen CACTUS2-ohjelmaan kuuluvan tutkimushankkeen 'Dynaamisen kemiallisen tilan mallintaminen paperikoneen yksikköoperaatioissa' kanssa sekä paperitehtaiden kanssa, joiden paperikoneiden vesikiertoista saadaan näytteitä.

6. Riskit

Laboratoriossa on vaikea saada aikaan täsmällisesti samanlaisia olosuhteita kuin paperikoneella. Olosuhteet vaikuttavat kuitenkin suuresti siihen, millaista mikrobiflooraa muodostuu ja mitkä ovat mikrobien kasvunopeudet. Eri paperikoneilla olosuhteet ovat tietenkin erilaiset, joten yhdelle paperikoneelle tehty biokemialliset mallit eivät täysin ilman modifikaatioita päde toisille paperikoneille.

7. Tutkimustulosten hyödyntäminen

Tutkimushankkeen tuloksena on tietoa paperikoneella kasvavasta mikrobifloorasta ja konsentraation ja prosessiolosuhteiden vaikutuksesta sen kasvuun. Tietoja voidaan käyttää hyväksi suunniteltaessa paperikoneiden vesikiertojen sulkemista ja vesikiertoihin liittyvissä säädöissä. Tuloksista hyötyvät laitteita ja kemikaaleja valmistava teollisuus sekä niiden käyttäjät. Muut tutkimusohjelman hankkeet voivat hyödyntää saatuja tuloksia välittömästi (esimerkiksi paperikoneen kemiallisessa mallinnuksessa voidaan käyttää hyväksi tietoa mikrobien tuottamasta hiilidioksidista).

PAPERITEHTAAN KIERTOVEDSIIN RIKASTUVAT AINEET JA VESIKIERTOJEN SULKEMISEN VAIKUTUKSET PAPERIVALMISTUSPROSESSIIN JA LOPPUTUOTTEEN OMINAISUUKSIIN - MPKT 01

Jaakko E. Laine, Jouni Paltakari, Hannu Paulapuro
Teknillinen korkeakoulu, Paperiteknikan laboratorio
PL 6300, 02015 TKK
Puh.: 09-4511, Faksi: 09-451 4259
e-mail: jaakko.e.laine@hut.fi

Abstract: Compounds in paper machine water circulations and the effect of closure on the papermaking process and product quality

The goal of the project is to study the factors involved in the closing of the water circulation of a paper machine from the standpoint of the properties of the paper as well as the stability and the runnability of the process. The purpose is to identify critical variables of the process, their mechanisms and to find the best possible strategy to run the paper machine.

1. Projektin tausta

Paperinvalmistaja on pääasiallisesti kiinnostunut kehittämään tuotteensa ominaisuuksia olemassa olevien reunaehtojen puitteissa. Tällaisia reunaehtoja ovat mm. asiakaskunnan vaatimukset, prosessin ajettavuus, valmistuskustannukset ja kustannustehokkuus, tehtaan lupaehdot jne. Puhuttaessa tehtaan kiertovesijärjestelmien sulkemisesta, on paperin valmistajan lähtökohtana vähintään säilyttää valmistettavan tuotteen laatu tai mieluummin saada sitä paremmaksi. Sulkeminen ei ole siten itseisarvo, jonka vuoksi tehdas lähtisi sulkemaan kiertojaan. Sen sijaan, jos kiertovesistä ja massoista voidaan sopivalla puhdistustavalla poistaa aineita ja komponentteja niin, että tuotteen laatu ja ajettavuus paranevat, voidaan sulkemistoimenpiteitä pitää perusteltuina. Tässä yhteydessä esiteltävä tutkimussuunnitelma perustuu nimenomaisesti paperintekijän intresseihin ja lähtökohtiin tarkasteltaessa vesikiertojen sulkemista.

Paperitehtaan vesienkäyttöä ja kiertovesien sisäistä puhdistusta tutkitaan parhaillaan usealla taholla, pääosin Tekesin CACTUS-ohjelmaan liittyvissä projekteissa. Teknillisen korkeakoulun paperiteknikan laboratoriossa on ollut käynnissä hanke, jonka puitteissa on luotu edellytykset suljettujen vesikiertojen tutkimukselle pilot-mittassa sulke-malla koepaperikoneen prosessivesijärjestelmä aiheen tutkimuskäyttöön soveltuvaksi. Koekoneella on mahdollista suorittaa huomattavasti laboratoriomittaa laajempia ja dynamiikaltaan tehdasoloja lähempänä olevaa tutkimustyötä massa- ja vesikiertojen osalta. Kuitenkin laboratoriomittassa tehtävä perustutkimus mahdollistaa reunaehtojen selvittämisen pilot- ja tehdasmitan kokeita varten. Nämä kaikki mittakaavat tulee sisällyttää

tutkimuskokonaisuuteen, jotta voidaan laajasti etsiä uusia potentiaalisia toimintaoloja ja testata niitä luotettavasti.

Pilotmitassa voidaan tuottaa paperia valmiin tuotteen analysointia varten samalla, kun prosessin dynamiikassa ja kiertovesien pitoisuuksissa tapahtuvia muutoksia voidaan mitata. Tämä mahdollistaa hyvin suunniteltuna selvittää mm. vesien puhtausvaatimuksia ja konsentraatioiden raja-arvoja sekä kiertojen sulkemisen vaikutuksia kuitujen ominaisuuksiin sekä paperin laatuun ja kudosten likaantumiseen.

Eri mittakaavassa tehtävien kokeiden osalta tulee erityisesti kiinnittää huomioita yhteisten ja yhdenmukaisesti suoritettavien kiertovesianalyysien valintaan. Tällä tavoin saataisiin aihealueen hankkeissa saatavat tulokset vertailukelpoisiksi.

2. Projektin tavoitteet

Hankekokonaisuuden tavoitteena on

- Tarkastella paperinvalmistusprosessin kiertovesijärjestelmän sulkemiseen liittyviä tekijöitä lähtökohtana tuotteen ominaisuudet ja laatu sekä prosessin stabiilisuus ja ajettavuus.
- Luoda tutkimusalueelle osaamis- ja palveluverkosto laboratoriomitasta aina tuotantomittaan asti, joka tuottaa yleisen perustutkimustiedon lisäksi ratkaisuja tehdas- ja konekohtaisiin ongelmiin vesikiertojen sulkemiseen liittyvissä kysymyksissä.
- Löytää vesikiertojen sulkemisen ja niiden dynamiikan kannalta invariantisti kriittiset prosessikohdat ja niissä vaikuttavat mekanismit sekä etsiä tältä osin parhaimmat ajomallit.
- Parantaa suomalaisen teollisuuden ja laitevalmistajien kilpailukykyä kansainvälisesti suljettujen vesikiertojen alueella tuottamalla valmiuksia reagoida nopeasti prosessimuutoksiin sekä muuttuviin ympäristö- ja viranomaisäädöksiin.
- Alueen osaajien tietämyksen kerääminen palvelemaan hankkeen päämääriä.

Päätavoitteet voidaan jakaa seuraaviin osa-tavoitealueisiin.

- rikastumisilmiöiden syntymekanismit
- vesikiertojen dynamiikka ja pitoisuudet
- märkäosan kemian hallinta kiertoja suljettaessa
- suljettujen kiertojen vaikutus paperin laatuun
- suljettujen kiertojen vaikutus kudosten likaantumiseen
- vesien puhtausvaatimukset ja raja-arvot eri käyttökohteissa

- motiivit ja vaatimukset sisäisten puhdistustekniikoiden käytölle
- eri puhdistusratkaisujen arvointi prosessin toiminnan ja taloudellisuuden kannalta
- sulkemisen strategia

3. Projektin toteutus

Hanke jakautuu kahteen pääalueeseen, jotka ovat:

I) Paperitehtaan kiertovesiin rikastuvat jakeet - rikastumisilmiöiden syntymekanismit ja analytiikka

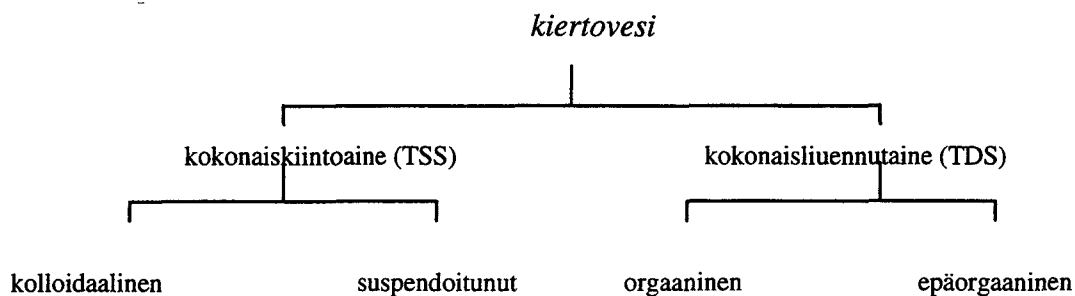
II) Vesikierron sulkemisen vaikutukset paperinvalmistusprosessiin ja lopputuotteen ominaisuuksiin.

Osa I: Paperitehtaan kiertovesiin rikastuvat jakeet - rikastumisilmiöiden syntymekanismit ja analytiikka

Osa I käynnistyy ensimmäisenä. Siinä tullaan keskittymään seuraaviin asioihin.

Selvitetään millä kriteereillä kiertovesijärjestelmän tilaa tulee kuvata ja analysoida. Lähtökohtana on prosessin ja lopputuotteen tilan asettamat vaatimukset kriteerien ja analyysien valinnalle.

Kiertovedessä olevia jakeita voidaan kuvata seuraavalla kaaviolla:



Jakamalla kiertovedessä olevat jakeet edellä kuvattuihin ryhmiin, on mahdollista tarkastella hallitusti kiertovedessä tapahtuvia muutoksia ja niiden vaikutuksia (ns. ryhmävaikutukset) kuitumateriaalin ja paperin ominaisuuksiin.

Tätä tarkastellaan seuraavan koesuunnitelman mukaisesti.

1. Suoritetaan mallikiertovesien valmistus.

- vaihdellaan hallitusti TSS:n ja TDS:n jakeiden suhteita
- tarvitaan yhteistyötä sopivien erotusmenetelmien osajien kanssa

2. MBDT(Moving Belt Drainage Tester)-koeajot laboratoriomitassa käyttäen mekaanista massaa sisältävää painopaperin massakoostumusta ja mallikiertovesiä.

- vaikutukset arkin fysikaalisiin ja kemiallisiin ominaisuuksiin
- vaikutukset vedenpoistoon
- kiertoveden tilassa tapahtuvat muutokset kierrätettäessä vettä

3. Pilot-paperikoneajot laboratoriokeista valituilla ajoyhdistelmillä

4. Dynamiikan simulointi samanaikaisesti laboratorio- ja pilotkokeiden kanssa

Yhteistyötä tehdään Cactus-ohjelman muiden hankkeiden ja osapuolien kanssa. Erityisesti yhteistyössä keskitytään käytettävän kiertovesianalytiikan selvittämiseen yhdessä muiden suomalaisten alan osajien kanssa, ottaen huomioon näytteiden käsittely sekä standardimenetelmät.

4. Projektin tulokset

Projekti on vasta käynnistynyt. Valmisteluvaiheessa on tehty yksi aihealueeseen liittyvä diplomityö. Valmisteluvaiheeseen on myös kuulunut mittava laboratorion koepaperikoneen massa- ja kiertovesijärjestelmän sulkemisen mahdollistava muutostyö.

5. Projektin jatkosuunnitelmat

Projekti jatkuu seuraavan aikataulun ja tehtäväluettelon mukaisesti.

Tehtävä	1997	1998	1999	2000
Kriteerit, analytiikka				
Mallikiertovedet				
MBDT-koeajot				
Pilotkoeajot				
Dynamiikan simulointi				
Sulkemisen vaikutukset, kuituihin, paperiin, kudoksiin				
Dynamiikka, pitoisuudet, raja-arvot				
Sulkemisen strategia, puhdistus- ratkaisujen arviointi, motiivit ja vaatimukset				

6. Luettelo syntyneistä julkaisuista ja raporteista

*I. Nguyen, T.. Koepaperikoneen vesikiertojen sulkeminen, Diplomityö, Teknillinen korkeakoulu, Paperi-
tekniikan laboratorio, Otaniemi 1997., 94 s.*

VÄHÄVETISEN PAPERINVALMISTUKSEN HÄIRIÖTEKIJÄT - MPKY 01

Irma Nyblom, Jaakko Asikainen, Martti Salerma ja Kaj Schlupp
Oy Keskuslaboratorio
Tekniikantie 2, PL 70, 02151 Espoo
Puh.: 09-43 711, Faksi: 09-464 305
e-mail: Irma.Nyblom@kcl.fi, Jaakko.Asikainen@kcl.fi,
Martti.Salerma@kcl. ja Kaj.Schlupp@kcl.fi

Abstract: Disturbances in closed water cycle papermaking

There are fears that reducing water consumption at paper mills will make the papermaking process more susceptible to disturbances. Substances accumulating in the circulating water will give rise to fouling and precipitates as well as flaws in the paper web. A wet end simulator, to be built at KCL this year, will be used to test water cycle closure equivalent to a specific water consumption of 3-4 m³/t of pulp. The first part of the investigation will examine fouling and precipitate formation due to temperature and pH disturbances. In the second part, tests will be made on the use of on-line measuring instruments in contaminated water cycles.

1. Tausta

Vedenkäytön vähentyessä paperitehtaalla prosessin häiriöalttius kasvaa. Viimeaikaisissa tutkimuksissa on selvitetty kemiallisia perusilmiöitä, jotka ovat häiriöiden taustalla. Häiriöt ilmenevät tehdasoloissa katkoina ja vikoina paperikoneella sekä pintojen ja tekstiilien likaantumisenä. Tehdasympäristössä on suoritettu on-line -mittauksia, jotka antavat kuvan häiriötapahtumista nykyisissä prosesseissa. Häiriöilmiöiden riippuvuutta vedenkäytöstä on dynaamisissa oloissa tutkittu varsin vähän, koska tutkimukseen soveltuvaa välineistöä ei yleensä ole käytettävissä. Koepaperikoneet ovat yleensä vesikierroltaan avoimia ja niiden sulkeminen pelkästään märkäosan ilmiöiden tutkimiseksi ei ole aina tarkoituksenmukaista. Vähävetisen paperinvalmistuksen ongelmien tutkiminen tulee suorittaa tarkoitukseen rakennetulla nykyaikaisella mittaus- ja tiedonkäsittelytekniikalla varustetulla kiertovesisimulaattorilla, joka voi olla huomattavasti koekoneita pienempi. Hypoteesit:

- Korkeilla suolapitoisuuksilla on vaikutusta saostumien muodostumiseen
- Orgaaniset aineet voivat muodostaa saostumia tai dispergoida häiriöaineita
- Eri aineosien vuorovaikutukset ovat niin monimutkaisia, että niiden selvittämisen laboratoriokokeilla ei riitä. Tarvitaan dynaamista prosessia simuloivaa laitteistoa.

2. Tavoite

Tavoitteena on selvittää, miten vesikiertojen sulkeminen vaikuttaa märkäosan kemian tilaan ja häiriöalttiuteen paperinvalmistuksessa. Lopullisena tavoitteena on pystyä luotettavasti analysoimaan ja ymmärtämään häiriöiden syitä, jotta prosessia voitaisiin ohjata siten, että häiriöiden määrä vähenee.

2.1 Osatavoitteet

- 1) Paperikoneen suljetun vesikierron tutkimuslaitteen rakentaminen ja käyttömahdollisuuksien selvittäminen.
- 2) Raaka-aineiden, lisäaineiden ja prosessikemikaalien vuorovaikutuksen kartoittaminen ja syiden selvittäminen mekaanisen massan eri ajotilanteissa, kun tuoreveden määrä vähenee.
- 3) On-line mittausmenetelmien soveltaminen ja kehittäminen märkäosan ilmiöiden seuraamiseksi.

3. Projektisuunnitelma

Projekti on ajoitettu loppumaan vuoden 2000 lopussa, joten vuoden 1998 projektisuunnitelmassa seuraav ohjelma tulee toteutumaan vain osittain. Projektin ohjelma sisältää seuraavat osat:

1. osaprojekti: esiselvitys ja projektin hallinta

Esiselvitys on julkaistu KCL tiedotteena (sisäinen seloste). Raportissa käsitellään taustaa valaisevaa kirjallisuutta ja projektisuunnitelma

2. osaprojekti: Vesikierron simulointilaitteen rakentaminen ja testaus

Suunnittelu ja rakentaminen; ryhmätyö (KCL, tarpeellinen ulkopuolinen apu)

- esikokeet ja testiajot

Kiertovesisimulaattori on laite, jolla voidaan vähentää ominaisvedenkulutusta ajan funktiona. Sulkeminen tapahtuu syöttämällä tuoremassaa ja palauttamalla kiertovesi tuoremassan hajotukseen. Sulkeminen pyritään tekemään siten, että työpäivän kuluessa on mahdollista päästä 3-4 m³/t ominaisvedenkulutukseen. Laite tuottaa märkää rainaa, jonka ei tarvitse ominaisuuksiltaan täyttää paperirainan laatuvaatimuksia. Laitteen tuotanto on 10-20 kg/h luokkaa. Laitteella voidaan simuloida erilaisia märkäosan ajotilanteita. Ajoparametrit: neliömassa, sakeus, lämpötila, pH, lisäaineet, sekä tahalliset vaihtelut (häiriöiden kehittäminen).

3. osaprojekti: Saostumatutkimus

Raaka-aineiden ja lisäaineiden vuorovaikutukset mekaanisessa paperissa*)

Paperilajina ehdotetaan simuloitavaksi korkean vaaleuden sanomalehtipaperia. Tuoteryhmä käsittää mekaanista massaa sisältävät lajit, joiden kiertovesissä on korkeita häiriöainepitoisuuksia. Häiriöitä voivat aiheuttaa mm. mekaanisen massan ja sen valkaisun LK-aineet. Häiriöherkkyys kasvaa vedenkäytön vähentyessä, kun LK-aineiden pitoisuudet kasvavat. Märkäosan ongelmat ajoittuvat usein pH:ssa tai lämpötilassa ilmenevien muutosten yhteyteen. Häiriöt ilmenevät tehtaalla vikoina paperissa, viirojen ja huopien ym pintojen likaantumisenä sekä ratakatkoina. Mahdolliset muuttujat:

- massakoostumus (sellu/mek.massa)
- mekaanisen massan valkaisu ja pesu
- prosessin pH ja sen äkilliset muutokset
- lämpötila ja sen äkilliset muutokset
- sakeusvaihtelut
- fiksatiivien ja retentioaineiden käyttö

Saostumien kokoaminen ja analysointi erilaisilta pinnoilta

- metalli, huopa, viira

Vesien, hienoaineen ja massojen analysointi

*) Huom. Kokeellisen osan ohjelma tarkistetaan sitten, kun laitteen käyttömahdollisuudet tunnetaan. Tarkistusvaiheessa voidaan myös liittää laitteen ympärille oheisprojekteja esim. LWC-paperin osalta.

4. osaprojekti: On-line mittausmenetelmien kehittäminen

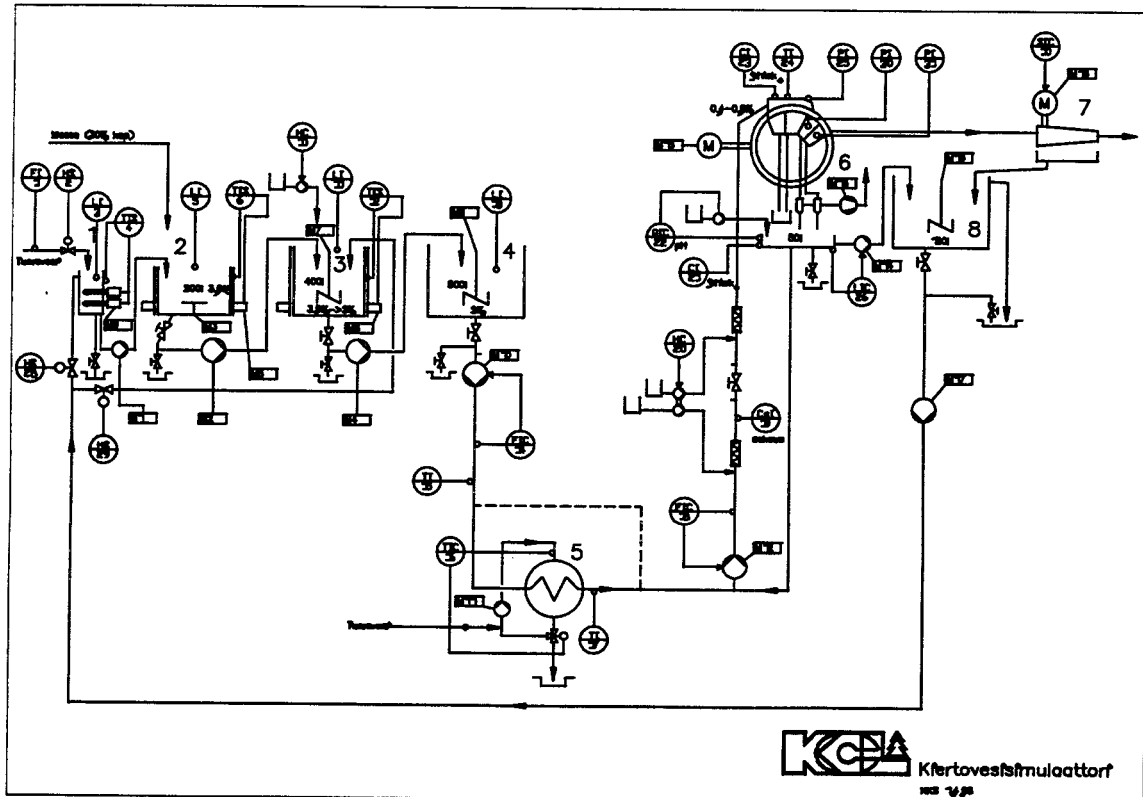
Märkäosan tutkimuksessa käytettävät on-line -mittausmenetelmät vaativat mm. näytteenoton ja mittaustavan osalta kehittämistä. Esim. kapillaarielektroforeesin käyttö anioinien pitoisuuksien määrittämiseksi. Mittausten nopean kehittymisen vuoksi menetelmän valinta jätetään myöhemmin tarkistettavaksi.

4. Tulokset

Projektin kokeellisen osan suorittamiseksi tarvittavan kiertovesisimulaattorin rakentaminen ovat kesken. Laitteen mekaanisten osien kokoaminen on aloitettu. Prosessin ohjaus- ja säätöjärjestelmän tekeminen on aloitettu. Kuvassa 1. nähdään kiertovesisimulaattorin virtauskaavio.

5. Jatkosuunnitelmat

Koko projektin eteneminen on riippuvainen kiertovesisimulaattorin valmistumisesta ja sen ratkaisujen toimivuudesta. Laitteen suunnittelu ja rakentaminen on resurssipulan vuoksi viivästynyt. Resurssipula tulee vaikuttamaan myös jatkossa laiteosuudesta vastaavan tutkijan vaihtaessa työnantajaa.



Kuva 1. Kiertovesisimulaattorin virtauskaavio. Prosessi käsittää pitkän ja lyhyen kier-
ron, viiraosan sekä puristimen. Kiertovesijärjestelmä sulkeutuu siten, että tuoremassan
hajoituksessa käytetään kiertovettä.

TEHDASOLOISSA TAPAHTUVA ANIONIEN KAPILLAARIELEKTROFOREETTINEN ON-LINE MÄÄRITYS JA SEN HYÖDYNTÄMINEN PROSESSIVALVONNASSA - MPKY 02

Raimo Kokkonen, Martin Holmberg, Veikko Vainikka
Oy Keskuslaboratorio
PL 70, 02151Espoo
Puh.: 09-43 711, Faksi: 09-464 305
e-mail: raimo.kokkonen@kcl.fi

Abstract: On-line Determination of Anions in Pulp Mills by Capillary Electrophoresis (CE)

The aim of the study was to set-up a process control system for on-line measurement of certain anions. Typical anions which forms precipitates in pulp and paper mills are oxalate, carbonate and sulphate. Thus it is important to develop a continuous process analyzing system to control concentration levels of these anions. For the preliminary tests of continuous determinations of chloride and sulphate anions in tap water a simple on-line system was built in KCL and connected to a capillary electrophoresis apparatus. In the preliminary tests a chromate buffer (pH = 7.6) was used. Separation of chloride and sulphate was excellent but the stability of buffer was not good enough and it was usable only for few hours. After experimental studies VTT developed a stable capillary electrophoresis method based on mixed amine buffer and this was selected for an on-line method for determination of anions in process waters of pulp and paper industry. In the preliminary on-line test ($n = 20$) repeatabilities of migration times of sulphate and chloride with the chromate buffer were $< 5\%$ (RSD) and peak heights $< 15\%$ (RSD). With the mixed amine buffer repeatabilities were better. The preliminary tests showed that it is possible to connect a capillary electrophoresis system to on-line measurements. For the moment no commercial on-line CE apparatus is available.

1. Tausta

1.1 On-line menetelmien tarve sellun- ja paperinvalmistuksessa

Sellun- ja paperinvalmistuksessa esiintyy usein saostumia valmiissa tuotteessa tai tuotantokoneistossa aiheuttaen laatu- ja tuotantohäiriöitä. Prosessien hallintaan ja mahdollisten häiriötilanteiden ennakointiin on kehitetty erilaisia on-line määrittämiä ja on havaittavissa, että kemiallisten on-line määrittämisen tarve on lisääntymässä sellu- ja paperiteollisuudessa. Prosesseja suljettaessa liuenneet ja kolloidiset aineet rikastuvat vesien ja keittokemikaalien kiertoihin aiheuttaen saostumisongelmia. Eräiden metallionien ja muutamien kemiallisten suureiden määrittämiseksi on jo olemassa kaupallisia

laitteita. Esimerkiksi kalsium, alumiini ja anionisuus voidaan määrittää tehtailla kaupallisilla laitteilla. Anioneille, kuten sulfaatille, karbonaatille ja oksalaatille ei ole kuitenkaan on-line määrittäviä kehitetty. Esimerkiksi sulfaatti-ionin konsentraation vaihtelun selvittäminen koneella, jossa kipsisaostumia esiintyy olisi varmuudella omiaan parantamaan tuotannon tehokkuutta.

Keskeinen ongelma määrittämisessä on näytteenkäsittely. Erään arvion mukaan yli 80% analyysivirheistä johtuu toimenpiteistä ennen mittalaitteella tehtyä mittausta. Suurimmat virheet tehdään näytteenotossa, säilytyksessä ja esikäsittelyssä. Metsäteollisuuden prosessinäytteet saattavat erilaisten monimutkaisten, jatkuvasti muuttuvien tasapainotilojen takia olla erilaisia kuin mitä ne olivat näytteenottohetkellä. Erittäin muuttuvaisia ovat eräät anioniset rikki- ja klooriyhdisteet. Esimerkiksi sulfiitti, tiosulfaatti ja kloriitti olisi analysoitava näytteenoton jälkeen niin pian kuin mahdollista. Prosessiseurannan kannalta on tärkeää, että mittaustulokset olisivat käytettävissä jo prosessin kuluessa. Parhaimmat edellytykset onnistuneelle prosessinhallinnalle luodaan tekemällä tarvittavat määrittäykset prosessiin kytketyn on-line mittalaitteen avulla, joka antaa tulokset riittävän nopeasti halutulla tarkkuudella.

Kapillarielektroforeesin käyttö on laitteiston kehittymisen myötä yleistynyt nopeasti myös anionien ja kationien määrittämisessä. Analyysitekniikkana se on jo syrjäyttämässä traditionaalisia kromatografisia menetelmiä monessa puunjalostusteollisuuden laboratoriossa ja tutkimuskeskuksessa ulkomailla, mihin on vaikuttanut CE-laitteiston helppokäyttöisyys, analysointinopeus sekä käyttöedullisuus. Näiden ominaisuuksien takia kapillarielektroforeesilaitteisto soveltuu nestekromatografeja paremmin on-line analysaattoriksi erilaisiin prosessimittauksiin. Tosin teknisiä tietoja on-line sovelluksista ei kirjallisuudesta löydy.

1.2 Tavoitteet

Projektin tehtävänä on tuottaa teollisuudelle ja tutkimukselle prosessiseurannan on-line mittari, joka samanaikaisesti antaa tietoa tiettyjen anionien konsentraatiosta ja niiden vaihteluista prosessissa. Työ tehdään yhdessä VTT/Kemiantekniikan kanssa. Sen pää-tavoite on kapillarielektroforeesiin perustuva anionien on-line määrittämisjärjestelmän kehittäminen, jotka ovat hyödynnettävissä sellun- ja paperinvalmisprosessin mittauksissa.

Päätavoitteen saavuttaminen edellyttää seuraavien tavoitteiden toteutumista:

- valittujen kapillarielektroforeettisten määrittämisjärjestelmien kehittäminen laboratorio-oloissa
- automaattisen näytteenottosysteemin pystyttäminen.
- jatkuvatoimisen on-line järjestelmän rakentaminen ja testaus
- määrittämisjärjestelmän toimivuuden testaus paperikoneen märkäosassa ja sellutehtaan valkaisuosassa
- mittausten yhdistäminen muihin prosessimittauksiin ja mittaustulosten hyödyn arviointi

Projekti luo edellytyksiä tietämystason lisäämiseksi sellun- ja paperinvalmistuksessa ja lisäksi anionien on-line määärytykset voidaan yhdistää paperitehtailla tehtäviin Wedge-tutkimuksiin.

2. Suoritus

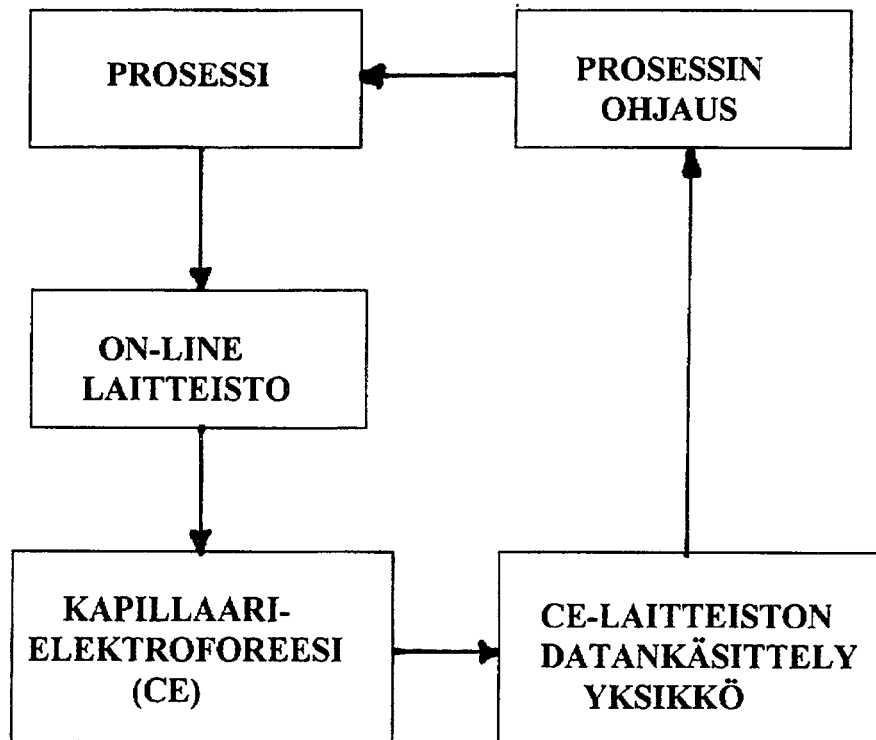
2.1 Esikokeiden toteutus

KCL:ssä on runsaasti tietoa ja kokemusta sellun- ja paperinvalmistuksen tehdasmittauksista ja VTT:llä pitkäaikainen kokemus kapillaarielektroforeesin kehittämisestä sekä sovellutuksista. Projektin onnistuneen suorituksen edellytyksenä on tiivis yhteistyö VTT:n sekä teollisuuden asiantuntijoiden ja käyttöhenkilökunnan kanssa.

Esiselvityksen ensivaiheessa KCL:ssä kartoitettiin Suomessa potentiaalisesti myynnissä olevat kaupalliset CE-laitteet, tutustuttiin niiden teknisiin ratkaisuihin joko koeajoin tai vierailemalla paikoissa, joissa kyseisiä laitteita käytettiin. Koska valmiita kaupallisia on-line laitteita ei ole tarjolla, niin samalla selvitettiin myyjien ja laitevalmistajien suhtautuminen edustamiensa tai valmistamiensa CE-laitteiden muuttamiseksi on-line mittauksiin soveltuviksi.. Kartoituksessa selvisi, että myynnissä oli vain yhden valmistajan laite, joka oli muunneltavissa on-line mittalaitteeksi.

Kuvassa 1 on esitetty vuokaavio, jossa CE-laite toimii on-line mittalaitteena ja jossa mittaustulos viedään prosessin valvontaan. Tehdasmittaukset on suunniteltu toteutettavaksi siten, että kaaviossa prosessista otettu ohivirtaus johdetaan on-line laitteiston pumppujen ja suodattimien kautta kapillaarielektroforeesilaitteelle, joka analysoi haluttuja yhdisteitä ennalta suunnitelluin aikavälein. Mittaustietojen käsittely voidaan tehdä CE-laitteistolla tai tiedot voidaan syöttää prosessinvalvontaan.

ON-LINE KYTKETYN CE-LAITTEEN PROSESSIKAAVIO

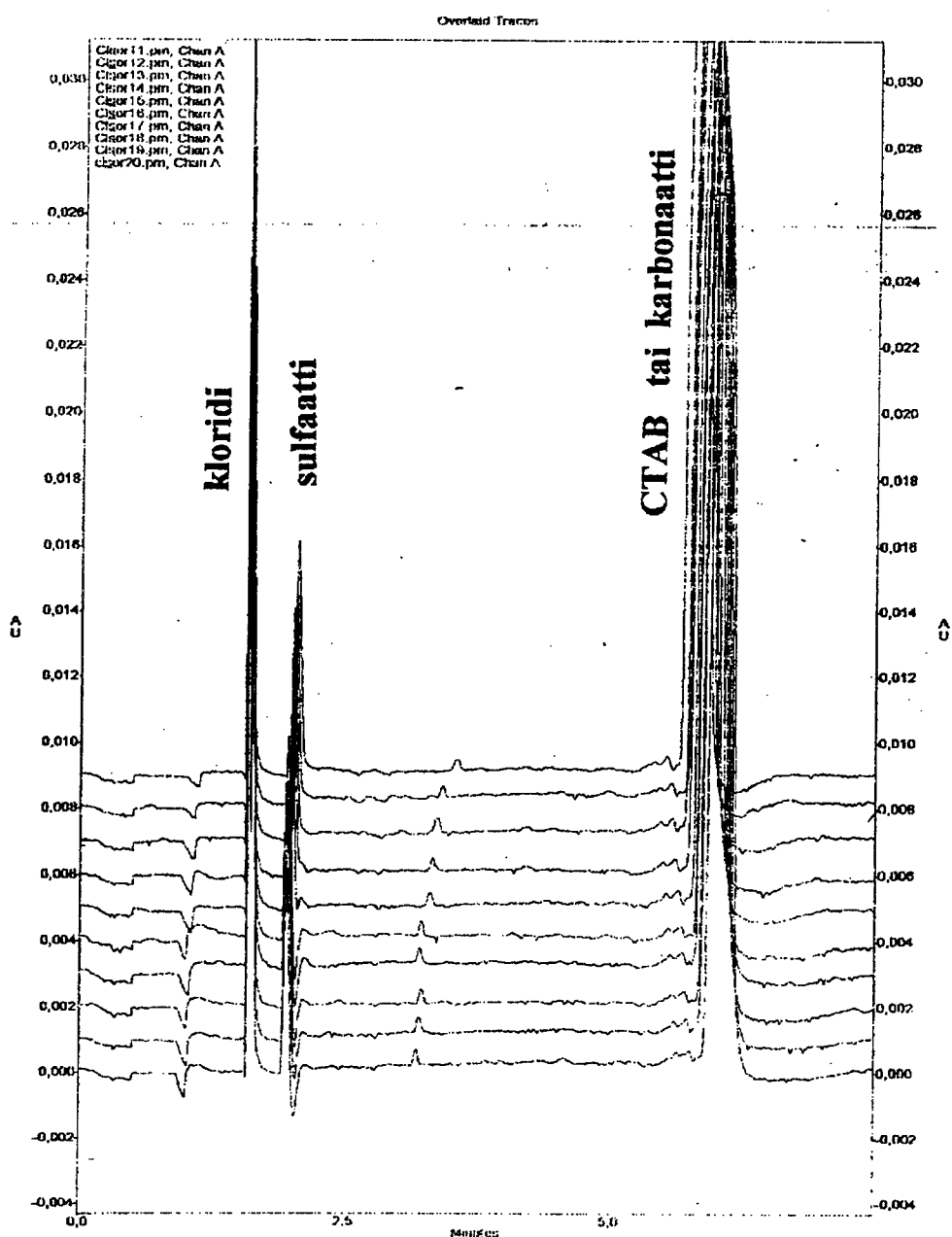


Kuva 1. On-line kytketyn CE-laitteen vuokaavio.

2.2 Tulokset

On-line mittauksissa käytetty laitteisto oli lähes jatkuvassa käytössä kuukauden ajan. Katkokset johtuivat lähinnä kapillaarien katkeamisista ja kromaattipuskurin vaihtamisesta, muut osat toimivat ilman häiriöitä. Tosin testiajot tehtiin vesijohtovedellä, johon oli lisätty kloridia ja sulfaattia. Kokeissa seurattiin kyseisten anionien migraatioaikojen sekä piikkien korkeuksien toistettavuutta. Elektroferogrammeissa migratoitui sulfaattipiikin jälkeen kooltaan suuri piikki, joka voi olla puskurista johtuva systeemipiikki tai liennuta karbonaattia. Piikkiä ei jatkotunnistettu.

Kuva 2.esittää erään on-line ajon elektroferogrammeja piirrettynä samaan kuvaan.



Kuva 2. On-line ajosarjan (r10-r20) elektroferogrammit esitettynä samassa kuvassa.

Kromaattipuskuria käytettäessä ongelmana oli migraatioaikojen vaeltaminen näinkin lyhyen ajosarjan aikana. Kloridin kohdalla standardipoikkeama (RSD) oli 1% ja sulfaatin 3%. Piikkien korkeuksien vaihtelut olivat suuremmat eli kloridin 5%:sta sulfaatin 15%.

On-line määrittysten luotettavuuden kannalta kromaattipuskuria paremman puskurin löytäminen, jollaiseksi VTT:n tekemän menetelmäkehittelyn tuloksena amiinipuskuri osoittautui, on projektin kannalta ensiarvoisen tärkeitä.

2.3 Jatkosuunnitelmat

Laitteisto on tarkoitus siirtää tehtaalle huhti- toukokuun vaihteessa, jonka jälkeen koeajot paperikoneen märkäpään osalta voitaisiin aloittaa toukokuun puolessa välissä. Ensimmäinen vaihe koeajoista tehdään tehtaalla, jossa on olemassa on-line ajojen vaatima prosessivesien suodatusjärjestelmä. Seuraavana kohteena on tehdas, jossa suodatuslaitteisto joudutaan kokoamaan itse.

Märkäpään on-line ajojen tulokset puretaan ja ”analysoidaan” KCL:ssä ja VTT:llä yhteistyönä. Tehdään menetelmiin ja laitteistoon tarpeelliset parannukset ja muutokset sekä siirrytään projektisuunnitelman mukaisesti tekemään on-line ajot sellutehtaalle.

Projektin alustavat jatkosuunnitelmat laaditaan toukokuun 1998 aikana.

EFFECTS OF WOOD POLYMERS AND EXTRACTIVES ON THE ADSORPTION OF WET-END CHEMICALS AND THE PROPERTIES OF THE SHEET - MPKY 03

¹Veronica Bobacka, ¹Dan Eklund, ²Bjarne Holmbom, ²Jonas Konn, ¹Johan Lindholm,
¹Maristiina Nurmi, ¹John Näsman, ²Anna Sundberg, ²Stefan Willför
Åbo Akademi

Porthansgatan 3, 20500 Åbo

Tel.: 02-215 4311, Fax.: 02-2156757/02-215 4868

e-mail: firstname.surname@abo.fi

¹Laboratory of Paper Chemistry; ²Laboratory of Forest Products Chemistry

Abstract: Effects of wood polymers and extractives on the adsorption of wet-end chemicals and the properties of the sheet

The effects of deposition of dissolved and colloidal substances (DisCo, DCS) together with fixing agents on the wet end chemistry, and the paper quality have been studied. Increased amounts of wood resin in handsheets results in lower strength properties and friction of the sheets. Addition of isolated polysaccharides together with wood resin results in higher strength properties compared, at the same resin content, to sheets without added polysaccharides. DisCo substances released from TMP were adsorbed/deposited onto different fillers. It is possible to determine the distribution of aggregated wood resin in handsheets of kraft pulp by confocal laser scanning microscopy. Addition of iron salts to a TMP suspension results in a decrease in the brightness of the fibers.

The adsorption of cationic starch and cationic polyacrylamide was studied as well as the flocculation of a peroxide bleached TMP and mixture of TMP and kraft pulp in the presence of retention aids and fixing agents. The fixing agent had a minor effect on the flocculation in peroxide bleached TMP, while cationic starch induced flocculation after a threshold. When added together, cationic starch induced flocculation immediately. The retention of carbohydrates in the mixture was not much influenced by the presence of fixing agents and retention aids, but the extractives were efficiently retained. Colloidal substances adsorb both cationic starch and polyacrylamide. Of the dissolved substances, pectic acids are most efficiently aggregated.

1. Introduction

Increased closing of the white water systems in a paper mill leads to accumulation of Dissolved and Colloidal substances ("DisCo" or DCS) in the wet end and the stock preparation area. The accumulated DisCo can cause problems with runnability and increase the demand of fixing and retention agents. Accumulated salts (ions) can inactivate functional chemicals and cause corrosion problems.

In principle, there are three ways out for DisCo: with the paper, with the effluent or as reject from an internal cleaning stage ("kidney"). To be removed with the paper, the DisCo should be attached ("fixed") to the fibers or aggregated by the aid of process chemicals. Cationic polymers with high charge densities and low molar masses are commonly used for the fixation and/or aggregation of DisCo. When DisCo material is removed with the paper it means that the paper will be contaminated by deposited or retained DisCo. Some of the DisCo substances that are released in mechanical pulping will be adsorbed/deposited onto pulp fibers already in pulping and bleaching. Further deposition takes place in the mixing chest. The flocculation and the paper properties are changed when fibers are contaminated with DisCo or when aggregates of process chemicals and DisCo are retained in the paper. The adsorption of retention aids in pulp suspensions are also changed when high amounts of DisCo are present.

The aim of this project was to examine systematically the effect of DisCo deposition, together with fixing agents, on the wet end chemistry and the paper quality. Typical DisCo components from TMP, i.e. glucomannans, pectic acids and wood resin, have been adsorbed/deposited onto pulp fibers and fillers together with, and without, cationic fixing agents in laboratory experiments. The effects of DisCo on paper sheet properties and the wet end chemistry, in particular the adsorption of cationic starch and polyacrylamide, have been determined.

2. Working plan and results

2.1 Laboratory of Forest Products Chemistry

2.1.1 Sorption properties of ECF- and TCF-bleached kraft pulps

Two typical bleached softwood kraft pulps, an ECF-bleached and a TCF-bleached, were compared with respect to their sorption of DisCo substances from a TMP water. About 70 % of the wood resin in the TMP water was destabilized and sorbed to the kraft pulps, but none of the lignans (1). Glucomannans were also sorbed onto the kraft pulps. No significant difference in sorption was found between the ECF and the TCF pulp. Beating, in the range 20-50 SR, did not affect the sorption of glucomannans and wood resin.

2.1.2 Preparation of wood resin, glucomannan and pectic acids

Wood resin was extracted with hexane from TMP. Pure fractions of acetylated glucomannans were isolated in gram-scale from TMP suspensions (2). Part of the acetylated glucomannans were deacetylated by alkaline treatment. Pectic acids were isolated from alkaline treated TMP suspensions (2,3) and also prepared by acidic treatment and purification of a commercially available prepolymer (4, 5).

2.1.3 Sorption isotherms for glucomannans

Sorption isotherms for acetylated glucomannans and deacetylated glucomannans on chemical pulps and TMP were determined. The release of deposited glucomannans by enzymatic peeling with mannanase was also investigated (21).

2.1.4 Sorption/deposition of wood resin, glucomannans and pectic acids on fibers

Anna Sundberg

Different amounts of colloidal wood resin was deposited on fibers by addition of a cationic fixing agent. Handsheets were made and their properties determined, including the friction coefficient. The amount of deposited wood resin was determined by extraction and quantitative analysis with GC. Wood resin and isolated polysaccharides were also simultaneously added to a fiber suspension and aggregated with a cationic polymer. The properties of the resulting handsheets were determined as above.

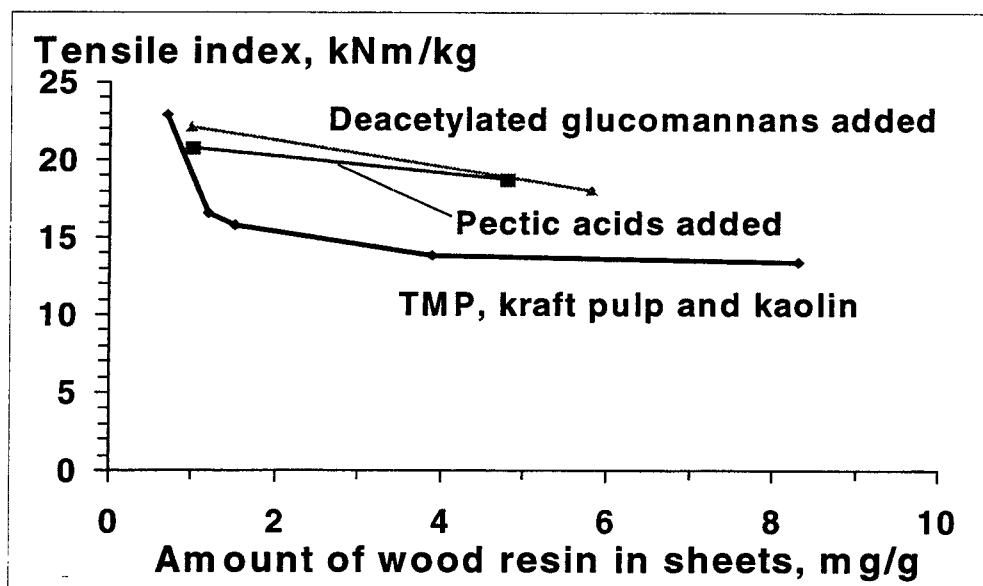


Figure 1. The tensile index was lower for sheets with high wood resin content compared to low wood resin content (2). Wood substances from alkaline-treated TMP diminishes the negative effects of high amounts of wood resin in a sheet.

Increased amounts of wood resin in handsheets decreased the tensile index (Fig. 1), as well as the Scott bond value and tear index (2,22,23). When the wood resin content in the sheets was increased above 2 mg/g little further change in the tensile index or the Scott bond value was observed. Static friction decreased with increased amount of wood resin in the sheets. The optical properties of the sheets were not affected with increasing amounts of wood resin or polysaccharides, not even at high resin levels.

When polysaccharides were added to fiber suspensions together with wood resin, the strength properties of the sheets were higher compared, at the same wood resin content, to sheets without added polysaccharides (2). Especially deacetylated glucomannans and

pectic acids, diminishes the negative effect of high amounts of wood resin on paper strength (Fig. 1). This indicates that polysaccharides were adsorbed onto the surface of the TMP fibers and thereby increased the hydrophilicity of the fiber surface which promoted new hydrogen bonds, or that aggregates of polymer and polysaccharides were retained as a gel in the fiber network.

2.1.5 Sorption/deposition of wood extractives and polysaccharides onto different fillers

Stefan Willför

TMP water was isolated from unbleached or peroxide bleached TMP. The TMP water was mixed with fillers and stirred overnight. The fillers were separated from the water by centrifugation, and the concentration of DisCo in the water were determined. The fillers used were kaolin, TiO₂, precipitated and ground CaCO₃ and talc.

Some of the lipophilic extractives and the carbohydrates were found to be adsorbed on the fillers or aggregated after mixing different fillers with water from unbleached TMP (6). No significant difference was seen between pH 5 and 8 for the fillers tested.

The aggregation and adsorption of DisCo onto the fillers were stronger when the fillers were mixed with water from peroxide bleached TMP compared to unbleached TMP water (6). This was mainly due to changes in the stability of the wood resin and the release of pectic acids during the alkaline peroxide bleaching. At pH 5 wood resin, glucomannans and pectic acids were readily aggregated or adsorbed onto the fillers, while at pH 8 the aggregation and adsorption were smaller perhaps due to changes in the charge density of the wood resin droplets and the filler particles.

Wood resin, mg/L

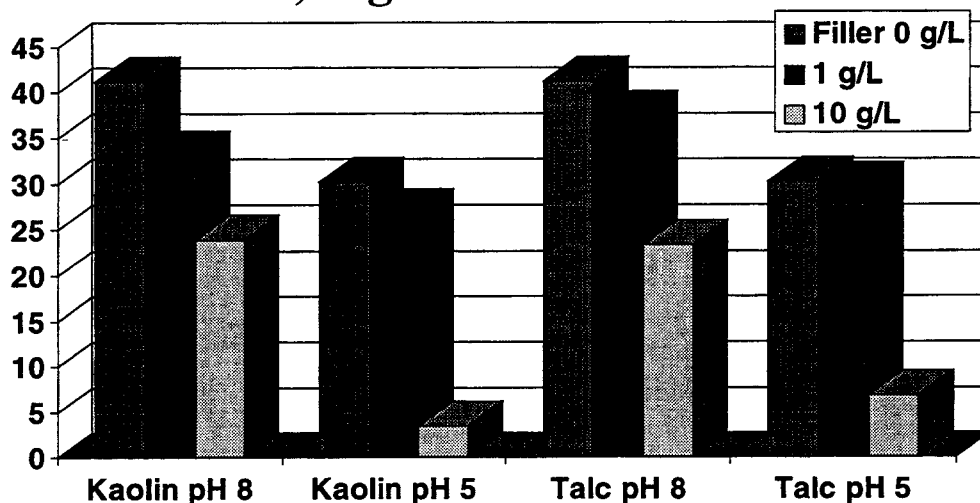


Figure 2. Wood resin from peroxide bleached TMP water was aggregated and adsorbed onto kaolin and talc (6). More wood resin was adsorbed at pH 5 than pH 8.

2.1.6 Visualization of wood resin by Confocal Laser Scanning Microscopy

Stefan Willför

A dispersion of wood resin stained with a fluorescent dye was added to a fiber suspension and aggregated with a cationic fixing agent. Handsheet were made and the distribution of wood resin was determined with Confocal Laser Scanning Microscopy.

It was possible to determine the distribution of aggregated wood resin, stained with a fluorescent dye, in handsheets of kraft pulp by CLSM (7). The added wood resin was present as aggregates of 1 to 10 μm and did not cover the fibers uniformly. The wood resin distribution seemed not to be changed by pressing and heat-drying the handsheets.

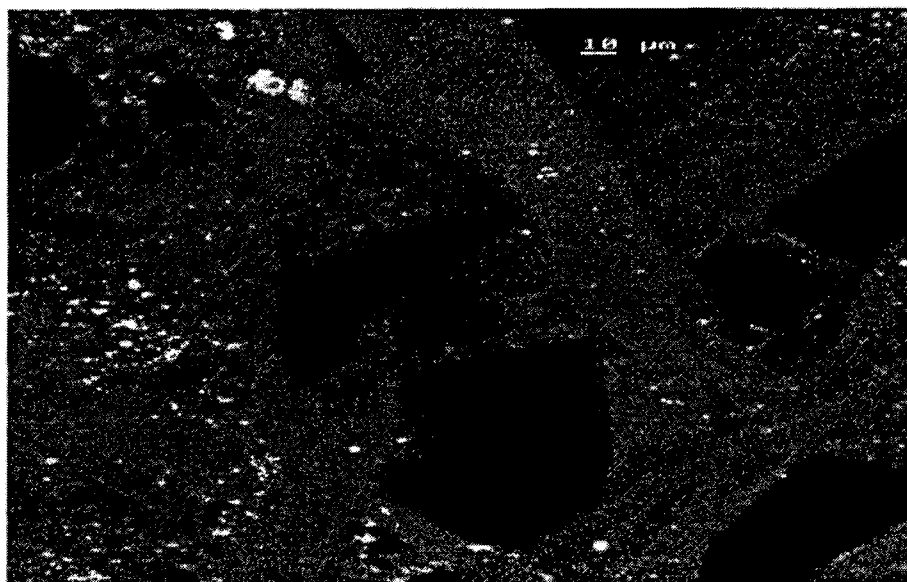


Figure 3. A 65 μm thick image from a non-pressed and air-dried handsheet containing 4.7 mg wood resin/ g sheet (7). The detectable wood resin was present as aggregates of 1 to 10 μm and not as a uniform layer.

2.1.7 Darkening of mechanical pulp water and fibers

Jonas Konn

A TMP suspension or TMP water was treated with heat in air or oxygen atmosphere. The fiber suspension was fractionated and the brightness of the fibers and the fines was measured as well as the light adsorption of the waters. Metal salts, in the form of nitrates or sulfates, were added to 10 g/L suspensions of TMP. The suspensions were agitated for 22 h at 60 $^{\circ}\text{C}$, after which the suspensions were centrifuged. The fibers were made into handsheets and tested for optical properties. Absorbance was measured for the waters.

No darkening of the TMP water occurred by oxidation of DisCo substances (24). Unbleached TMP did not darken during 12 h treatment at 70 $^{\circ}\text{C}$. However, the fines fraction darkened slightly.

Metal salt addition to a TMP suspension did not change the light scattering coefficient, but a decrease in the ISO-brightness of the fibers up to 10 units was obtained by addition of iron salts, both ferric and ferrous. Other metal salts, such as copper and manganese, gave negligible darkening (24)

A study with isolated lignin and the reactions with metal salts will be carried out.

2.2 Laboratory of Paper Chemistry

2.2.1 Working plan

Working plan of Laboratory of Paper Chemistry constituted of following sub projects:

1. Physical-chemical characterization of DCS .
2. Development of analytical methods for cationic starch and for PAM.
3. Influence of DCS on cationic starch and PAM adsorption on chemical pulp.
4. Adsorption of cationic starch in environments with different amounts of DCS.
- 5-6 Influence of DCS on the retention and flocculation with cationic starch.
7. Influence of DCS on the adsorption of cationic PAM.

2.2.2 Adsorption of cationic starch onto peroxide bleached TMP

Veronica Bobacka

2.2.2.1 Physical chemical characterization of DCS

Fractionation of DCS from peroxide bleached TMP was done with the aid of filters. Track-etched membranes with pore sizes between 0.1 and 3 μm were used (PORETICS® CORP.). Although particle size distributions of the DCS indicate the presence of several fractions, filtration with filters with pore sizes between 3 and 0.1 μm mostly resulted in a reduction of the amount of lipophilic extractives, which indicates that these are colloidal. There were, however, some differences between the extractives. Most of the *lignans* passed the 0.1 μm filter. The amount of *resin acids* passing the filter was pH-dependent. The amount in the filtrate increased upon an increase in pH from acid to alkaline. Some indications of a similar trend were observed for *fatty acids*. This is due to dissolution from resin droplets. Most of the *pectic acids*, *lignin* and *hemicellulose residuals* passed the 0.1 μm filter. These substances are dissolved. An increase in the concentration of a divalent ion, Ca^{2+} , increased the retention of the pectic acids. This may be due to the formation of calcium pectates. The turbidity, measured with a HACH DR 2000 spectrophotometer, clearly originated from the retained colloidal substances. Consequently, two fractions named *the dissolved fraction* (substances passing the 0.1 μm filter) and *the colloidal fraction* (substances retained on

the 0.1 μm filter) were evaluated for their consumption of cationic starch (see 2.2.2.4. Adsorption of cationic starch in environments with different amounts of DCS).

2.2.2.2 Development of analytical methods for cationic starch

Several methods for determination of cationic starch were evaluated. A new method, radioactive labelling was developed. The iodine-iodide method (TAPPI T-419 om-85) can be used when the absorbance of a reference sample (DCS) is measured. The phenol-sulphuric acid method is sensitive for dissolved carbohydrates in mechanical pulp. Enzymatic methods and a method based on acid methanolysis gave higher adsorption values compared to the iodine-iodide method and the radioactive labelling method. Conductometric titration was highly sensitive for dissolved ionic material in the pulp. Nitrogen analysis was not very sensitive for common wet-end cationic starches, probably due to their low content of nitrogen.

2.2.2.3 Influence of DCS on cationic starch adsorption on chemical pulp

Addition of a sample containing dissolved substances to chemical pulp leads to the sorption mainly of glucomannans. The pectic acids, however, remain in solution. The consumption of cationic starch is then affected both by the deposition of glucomannans and by the presence of dissolved pectic acids. Studies will be carried out to determine the effect of deposition of galactoglucomannans without the presence of pectic acids.

The addition of fixatives causes aggregation and neutralization of anionic trash mainly in solution. The consequent addition of cationic starch to such a system leads to the sorption of the starch onto the fibre fraction, which has been well characterised for chemical fibres. Deposition of a uniform layer of anionic trash onto chemical fibres would shift their adsorption behaviour towards that of the anionic trash (see 2.2.2.4. Adsorption of cationic starch in environments with different amounts of DCS).

2.2.2.4 Adsorption of cationic starch in environments with different amounts of DCS

Addition of the dissolved fraction to cleaned peroxide bleached TMP fibres did not considerably influence the consumption of cationic starch. The consumption by dissolved substances was later shown to be dependent both on the pH and on the ionic strength of the dissolved substances. Anionic pectic acids were the main consumers of cationic starch. A decrease in pH intensified the interactions between cationic starch and the dissolved anionic substances. An increase in the concentration of a monovalent ion, Na^+ , decreased the interactions while a slight increase in Ca^{2+} concentration intensified them. The complexation of anionic substances was clearly favoured by an increase in cationicity of the starch.

Addition of the colloidal fraction (resin) to the cleaned fibres increased the consumption of cationic starch considerably. The ionic strength had a great impact on the consumed amount. An increase in ionic strength screened the interactions, which means that the

interactions follow general rules for electrostatic interactions. Consequently, the influence of the cationicity of the common wet-end starches on the consumed amount was moderate, while an increase in pH increased it. There was an optimum in charge density which gave the most efficient destabilization of the colloidal substances. Cationic starch acted as a bridging flocculant for dispersed colloidal resin droplets.

The consumption of cationic starch by the cleaned fibres was considerably lower than that by the unwashed pulp. An increase in temperature increased the consumption, as did a slight increase in ionic strength. The consumption was, nevertheless, decreased upon high electrolyte concentrations. These results indicate that the adsorption properties of peroxide bleached TMP-fibres in water are comparable to those of chemical fibres. Addition of a fixative to the unwashed pulp prior to cationic starch aggregated the anionic trash, which seemed to have promoted the adsorption of starch onto the fibre fraction.

2.2.3 Flocculation of TMP suspension following a retention aid addition

John Näsman

Chemical flocculation of peroxide bleached TMP suspension was studied under dynamic conditions following an addition of cationic potato starch (DS 0.037) and highly cationic, starch based fixing agent (Raifix 120). Experiments were done at pH 8.5 and at a ionic strenght of 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ adjusted with NaCl or CaCl_2 . The contact time between cationic additives and pulp suspension was 8 s, thus preventing the reformation of the adsorbed polymer layer. The effect of cationic starch and fixing agent can be seen in figure 4. Fixing agent which can be considered to work through patch flocculation mechanism had little effect on flocculation for both electrolytes and even a decrease in flocculation can be observed especially when CaCl_2 was used. Cationic starch induced flocculation at addition levels $>25 \text{ mg/g}$ suggesting that large part of cationic starch is consumed by dissolved and colloidal substances and not adsorbed on fibre surfaces.

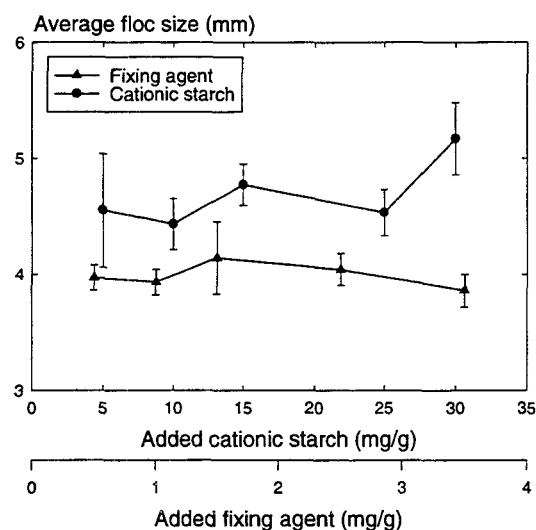


Figure 4. Effect of fixing agent and cationic starch on flocculation. Ionic strenght adjusted with NaCl.

When a constant amount of fixing agent (2.5 mg/g) was added prior to cationic starch addition the effect of dissolved and colloidal material was suppressed and cationic starch induced flocculation already at low additions levels, figure 5. In these experiments the fixing agent was added 8 s and the cationic starch 4 s before flocculation measurement. No difference between the two electrolytes, NaCl and CaCl₂, could be observed.

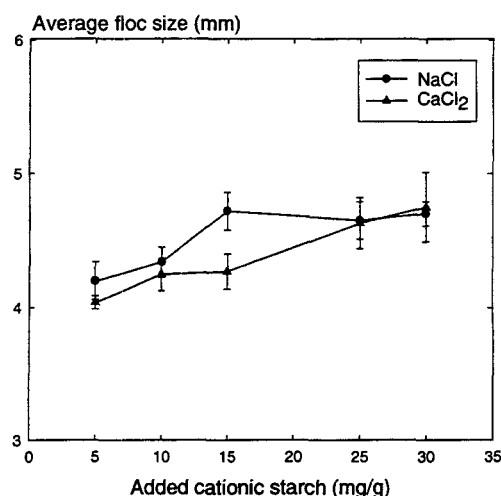


Figure 5. Effect of simultaneous addition of fixing agent and cationic starch. Addition of fixing agent was held constant at 2.5 mg/g and Ionic strenght was adjusted with NaCl.

Handsheets were also prepared at the same conditions as flocculation experiments. Properties measured were strength (tensile- and tear strenght) and optical properties (opacity, brightness and light scattering). The total amounts and composition of wood extractives and hemicelluloses on fibres were determined using gas chromatography. Opacity increased as the addition of fixing agent increased. The increased opacity correlated well with the amount of extractives which was retained more on fibres as fixing agent addition increased. Cationic starch increased opacity initially but at higher

additions levels opacity decreased due deteriorating formation, figure 6A. Brightness decreased both for the fixing agent and the cationic starch as more colloidal material and fines were retained on paper. The tensile strenght of handsheet decreased as fixing agent was added and the amount of extractives retained on fibres increased, figure 6B.

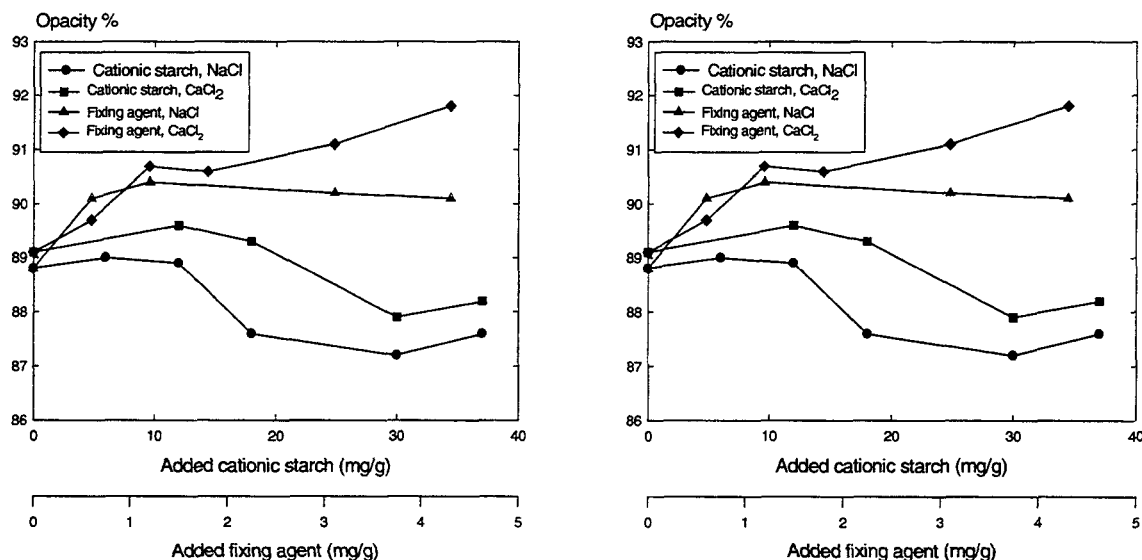


Figure 6. Opacity and tensile strength of handsheets prepared at same conditions as flocculation experiments.

2.2.4 The effect of a highly cationic fixing agent and cationic retention aids on the flocculation and paper properties of mixed peroxide bleached TMP and kraft pulp.

Johan Lindholm

The effect of three different cationic chemical additives were studied: highly cationic fixing agent, cationic starch and C-PAM. Also the effect of fixing agent added prior to the retention aids were studied. Laboratory sheets were also made. From these sheets was formation, amount of carbohydrates and lipophilic extractives retained on fibers, and mechanical/optical properties determined. Circulation water properties such as turbidity and mobility were also determined.

10 % of kraft pulp, which was beaten to SR° 30, was mixed with TMP which had been stirred at 60 °C for 3 hours. The experimental conditions were set to: 0.2% consistency, pH 8.5 and conductivity 1000 μ S/cm (set by either NaCl or CaCl₂). In addition the effect of pH was studied at a starch dosage of 10 mg/g.

The results indicate that the flocculation increases due to chemically governed fiber flocculation when starch or C-PAM is used at electrolyte concentrations similar to those in paper manufacturing process. When fixing agent alone was used the flocculation decreased as function of added fixing agent. When fixing agent was added prior to the retention aids the flocculation increased after a threshold concentration of retention aid.

Lipophilic extractives are efficiently fixed to the fibers when fixing agent is used. The retention of lipophilic extractives is more efficient when the electrolyte with higher valency is present. Starch and C-PAM are also efficient in retaining lipophilic extractives to the fibers. When fixing agent is added prior to C-PAM there is a maximum adsorption of extractives at 0.5 mg/g C-PAM dosage. The retention of carbohydrates is not much effected of these three additives. The retention of carbohydrates is also more efficient when electrolyte with higher valency is present.

Circulation water turbidity stays at low level when fixing agent or retention aids are used. This is due to decreasing levels of dissolved and colloidal compounds in water.

2.2.5 Influence of dissolved and colloidal substances on adsorption of cationic polyacrylamide

Maristiina Nurmi

In this work, the action of a common retention chemical, cationic polyacrylamide, was examined.

A peroxide-bleached thermomechanical pulp and five cationic polyacrylamides with different molar masses and charge densities were used in the experiments.

A water with dissolved and colloidal substances was prepared. The water was mixed with a cationic polyacrylamide or polyacrylamide and fibers. A part of the water was filtered in order to remove the colloidal particles. The filtered water was mixed with cationic polyacrylamide or polyacrylamide and fibers. From the waters turbidity, zetapotential, extractives and carbohydrates were analyzed. The nitrogen content was used to evaluate the adsorption of the polyacrylamide and was analyzed from the fibers.

The influence of molar mass and charge density of the polyacrylamide, temperature, pH, salt, fixing agent and filler was also examined.

From the results it can be seen that compared with the other polyacrylamides, a cationic polyacrylamide with medium molar mass and medium charge density adsorbs most on the fibers. When the colloidal substances are removed, the adsorption seems to reach a plateau.

The steryl esters and triglycerides consume the cationic polyacrylamides most. Galacturonic acids form complexes with cationic polyacrylamides. In the samples containing cationic polyacrylamide and washed fibers, a part of the resin acids seem to adsorb on the fibers. The amount of dissolved and colloidal substances is efficiently reduced when salt, filler or fixing agent is added to the system with cationic polyacrylamide. The steryl esters and triglycerides are most affected also in these systems.

3. Future plans

3.1 Laboratory of Forest Products Chemistry

3.1.1 “Anionic trash” components in papermaking

The “anionic trash” components in different pulp process streams and papermaking stock will be studied. The contribution from fibers, fines, dissolved and colloidal substances as well as wood resin, polysaccharides, lignans, lignins, silicate and CMC are determined.

Cationic demand is measured with a Müttek equipment using both polybrene and poly-DADMAC. The amount of polysaccharides and resin is determined by GC. Pure isolated model substances are used and determinations are made at pH 5 and 7.5. The role of metal ions is taken into account.

3.1.2 Effects of DisCo on wet strength

Different amounts of colloidal wood resin or polysaccharides are deposited on fibers by addition of a cationic fixing agent and the initial wet strength is determined. The amount of deposited wood substances is determined by GC analyses. Wood resin and polysaccharides are also simultaneously added to a fiber suspension and aggregated with cationic polymers. The wet strength is determined as above.

3.1.3 Effects of DisCo on drying speed

The drying speed of paper made in distilled water and contaminated media is compared using an infrared dryer. TMP water and different isolated model substances aggregated with cationic polymers are tested.

3.2 Laboratory of Paper Chemistry

3.2.1 Interactions in dynamic conditions

The effect of different retention aid systems on flocculation of mechanical pulp is studied under dynamic conditions. Also the contribution of retention aids on network strength of fibre flocs will be studied with a rheometer.

The retention of fillers (PCC, GCC) with cationic retention aids (cationic starch, cationic polyacryl amide) in mechanical pulp (TMP) and their effect on handsheet properties will be studied by DDJ and by preparing handsheets in standard sheet former.

3.2.2 Differences in material compositions

The Effect of deposition of galactoglucomannas onto chemical pulp on the sorption of cationic starch will be investigated.

The influence of filler, fixing agent and salt on the adsorption of cationic polyacrylamide in the presence of dissolved substances will be examined. Also, the adsorption of different polyacrylamides in the presence of dissolved substances will be studied.

3.3 Publications, theses and reports

Publications

1. *Baarman, I.* Adsorption av lösta och kolloidala substances på cellulosa, Rapport C6-95, Institutionen för skogsprodukternas kemi, Åbo Akademi, 1995, 11s.
2. *Sundberg, A., Willför, S., Holmbom, B. and Pranovich A.* Effects of retained wood resin and polysaccharides on paper properties, 1998, to be submitted
3. *Sundberg, K., Sundberg, A., Thornton, J. and Holmbom, B.* Pectic acids in the production of wood-containing paper, Tappi J., 1998, in press.
4. *Axberg, J.* Isolering av pektinsyror efter sur och alkalisk hydrolys av livsmedelspektin, Rapport C8-96, Institutionen för skogsprodukternas kemi, Åbo Akademi, 1996, 14s.
5. *Baarman, I.* Isolering av pektinsyror, Rapport C10-95, Institutionen för skogsprodukternas kemi, Åbo Akademi, 1995, 12s.
6. *Willför, S., Sundberg, A. and Holmbom, B.* Aggregation and adsorption of dissolved and colloidal substances onto different fillers, 1998, to be submitted
7. *Willför S., Sundberg, A., Eckerman, C. and Holmbom, B.* Determination of the distribution of wood resin in handsheets by confocal laser scanning microscopy. Proc. 9th Intern. Symp. Wood Pulp. Chem., CPPA, Montreal 1997, 4pp.
8. *Mikkonen, M., Eklund, D.* "Die Adsorption von verschiedenen Polyakrylamiden an thermomechanischem Holzstoff in Gegenwart von gelösten und kolloidalen Stoffen", Wochenblatt für Papierfabrikation 126(1998):2, 50-53.
9. *Nurmi, M., Eklund, D.* "The influence of C-PAM with different molar masses and charge densities on the dissolved and colloidal substances in a TMP-pulp", Accepted to Eucepa Symposium 1998, Chemistry in Papermaking.
10. *Bobacka, V., Eklund, D.:* "Der Einfluss anionischer Störsubstanzen auf die Adsorption von kationischer Stärke an thermomechanische Fasern" Wochenblatt f. Papierfabrikation 124(3): 106-109 (1996).
11. *Bobacka, V., Näsman, J., Eklund, D.:* "Influence of electrolytes on the adsorption of cationic starch onto peroxide bleached TMP", 1996 International Paper and Coating Chemistry Symposium, preprint, p.215-219, Ottawa 10-13/6 1996.

12. Bobacka, V., Näsman, J., Kreutzman, N., Eklund, D.: "Adsorption of cationic starch onto peroxide bleached TMP", in 'The Fundamentals of Papermaking Materials', transactions of the 11th Fundamental Research Symposium, ed. J.F.Baker, vol II, p.1075-1096 (1997).

13. Bobacka, V., Näsman, J., Eklund, D.: "Interactions between cationic starch and anionic trash of a peroxide bleached TMP at different salt concentrations", Journal of Pulp and Paper Science 24(3), p. 78-81 (1998).

14. Bobacka, V., Näsman, J., Eklund, D.: "Adsorption of cationic starch onto peroxide bleached TMP – influence of interfering wood substances", submitted to *Paperi ja Puu* (Paper and Timber) 1998.

15. Bobacka, V., Kreutzman, N., Eklund, D.: "The use of a fixative in combination with cationic starch in peroxide bleached TMP", submitted to the Journal of Pulp and Paper Science 1998.

16. Bobacka, V., Eklund, D.: "Interactions between anionic trash of a peroxide bleached TMP and cationic starches of different charge densities", to be submitted.

17. Näsman, J., Eklund, D., "Effect of highly cationic fixing agent and cationic starch on the flocculation and the paper properties of peroxide bleached TMP", *Eucepa Symposium 1998 : Chemistry in Papermaking*, Accepted.

18. Näsman, J., Lindholm, J., Eklund, D., "Influence of Cationic Retention Aids on Flocculation of Thermomechanical Pulp", 13th PTS Symposium 1998: "Chemical Technology of Papermaking", submitted.

Academic degrees completed by participating researchers

19. Bobacka, V.: "Adsorption of cationic starch onto peroxide bleached TMP", Licentiate thesis, Faculty of Chemical Engineering, Åbo Akademi (1997).

20. Nurmi, M. "Influence of dissolved and colloidal substances on the adsorption of cationic polyacrylamide", Lic. Thesis, Faculty of Chemical Engineering, Åbo Akademi (1998), submitted.

M.Sc.thesis

21. Lillandt, C. 1995, *Analys av hemicellulosor och pektiner på fiberytor med kemiska och enzymatiska metoder*, Institutionen för skogsprodukternas kemi, Åbo Akademi, 1995,

22. Peltonen, D. *Inverkan av harts och andra vedsubstanter på egenskaper hos papper*, Diplomarbete, Institutionen för skogsprodukternas kemi, Åbo Akademi, 1997, 54pp.

23. Willför S. *Inverkan av extraktivämnen och polysackarider på egenskaper hos papper*, Institutionen för skogsprodukternas kemi, Åbo Akademi, 1996, 54pp.

24. Konn, J., *Mörkfärgning av mekanisk massa och bakvatten*, Institutionen för skogsprodukternas kemi, Åbo Akademi, 1998, to be published.

25. Näsman, J., "Adsorption av katjonisk stärkelse på mekanisk massa – inverkan av pH, salthalt och temperatur", M.Sc. thesis, Faculty of Chemical Engineering, Åbo Akademi (1996).

26. *Kreutzman, N.*: "Retention av katjonisk stärkelse på mekanisk massa – i närvaro av ett störsubstansfixerande medel", M.Sc. thesis, Faculty of Chemical Engineering, Åbo Akademi (1996).

27. *Lindholm, J.*, "Kemisk flockning av en blandning av kemisk och mekanisk massa med katjoniska retentionsmedel", M.Sc. thesis, Faculty of Chemical Engineering, Åbo Akademi (1998), to be published.

PAPERIKONEEN KIERTOVEDEN KOLLOIDISEN TILAN MITTAUS - MPKY 04

Heikki Palonen, Håkan Wikberg
Kemira Chemicals Oy
PL 500, 65101 Vaasa
Puh.: 010-86 1216, Faksi: 010-86 27448

Abstract: Measurement of colloidal stability in white water in a paper machine.

The aim of the project is to develop a measuring method for characterising colloids and their stability. Another aim is to construct a device for sample treatment. Later a measuring prototype will be constructed, which can operate both the sample treatment and the testing of colloidal stability. The project is scheduled to be carried out in 1997-1998.

The study was made with white water from a paper mill using different grades of mechanical pulp. Optical methods were used for detection of colloidal particles. It was found that this measurement is very usable if big particles are removed from the sample. The colloidal stability is estimated by detecting the changes in concentration of colloidal particles. The results show that colloidal stability of white water can be deteriorated by the use of special chemicals. The need of these additives is depending on origin of water. Especially bleaching of mechanical pulp has an important effect on the stability of colloids.

The sample treatment is very important, as big particles must be removed from the water before measuring. In this work we have tested a method and a device, which are used in biotechnical applications. The results in laboratory scale are advantageous.

In a near future the method and device will be tested in mill scale. After mill experiences a prototype will be constructed.

BIOFILMIN MUODOSTUS PAPERITEOLLISUUDESSA JA SEN ESTÄMINEN LUONNON-MUKAISTEN MENETELMIEN AVULLA - MPKY 05

Pentti Väättänen, Håkan Wikberg
Kemira Chemicals Oy
PL 500, 65101 Vaasa
Puh.: 010 86 1216, Faksi: 010 86 27448

Abstract: Biofilm formation in paper industry and its control with microbiological methods

Our investigation started on 1th of February 1998 and it will last for 3 years. There will be two main topics. The first item is to find out mechanisms of biofilm formation and the second one is to develop new microbiological methods against biofilm formation.

HAITTA-AINEVIRRAT JA -TASOT PAPERIKONEELLA - PMST 01

Pirjo Tervonen, Kari Edelmann, Sakari Kaijaluoto
VTT Energia
PL 1603, 40101 Jyväskylä
Puh.: 014-672 658 Faksi: 014-672 596
e-mail: pirjo.tervonen@vtt.fi

Abstract: Organic and Inorganic Compounds in the Water Streams of the Paper Machine.

The tightening standards for environmental protection set forth in legislation and the green consideration has reduced the environmental load of the paper and pulp industry significantly during recent years. Paper mills have decreased their water consumption by increasing internal circulation and by improving external effluent treatment. The consequence is that the concentrations of organic and inorganic dissolved and colloidal substances in the paper mill waters have risen. The fresh water consumption of paper machine can be decreased by cleaning the different water streams from the wire- and press-section and by lowering the amount of organic and inorganic materials led to paper machine water. In this case also water from mechanical pulping process and pulp itself should be cleaned. In this project the water use of modern paper machine and stream connections are studied. In addition flows, interactions and retention of dissolved and colloidal materials in the wet end of the paper machine are investigated. By utilizing this knowledge accurate simulation models of paper machine wet end can be created. With this model the various methods and technologies for controlling the harmful components in paper machine wet end are analyzed.

1. Projektin tausta

Paperinvalmistuksessa käytettävät raaka-aineet lietetään veteen ja johdetaan noin 0,2-1,4 %:n sakeudessa paperikoneen rainausosalle, jossa suurin osa kuitususpension vedestä poistetaan viiralle suotauttamalla. Retention hallitsemiseksi lyhyeen kiertoon annostellaan varauksellisia polymeerejä. Suotautumisessa osa massan sisältämistä kuiduista, täyteaineista, hienoaineesta sekä LK-aineista retentoituu paperiin lopun joutuessa viirakaivoon ja sieltä uudelleen tuoremassan sekaan annosteltavaksi. Tuoremassan sekaan annostellaan myös hylky. Myös puristinosan vedet ohjataan paperikoneen lyhyeen kiertoon. Kuivausosalla höyrytetty rainan vesi johdetaan ilman avulla LTO-järjestelmään, josta se poistuu osin lauhteena ja osin hönkänä ilmakehään. Viira- ja puristinosalla höyrystynyt vesi poistetaan tehdassalista ilmastointijärjestelmän avulla.

Tuorevettä käytetään paperikoneella pääasiassa viira- ja puristinosan suihkuissa 6-7 m³/t, joiden tehtävänä on paperinvalmistuksessa käytettävien kudosten puhdistus. Suihkuvesien toisena tarkoituksena on pitää prosessin häiriöainepitoisuus siedettävällä tasolla hydrodynaamisen huuhteluvaikutuksen avulla. Tuoreveden käyttö määrää vähennettäessä kiertoveden likaantuminen tai konsentroituminen, ja siitä aiheutuvat ongelmat,

kasvavat. Kiertovesi voi sisältää kuitujen ohella mm. uuteaineita, ligniinejä ja lignaaneja, rasvahappoja, multivalenttisia metalli-ioneja ja -suoloja, klorideja ja mikrobeja, sekä mikrobiologista toimintaa edistäviä aineita sekä paperinvalmistuksen lisäaineita. Tuoreveden käyttöä voidaan pienentää paperikoneelta erotettavia vesijakeita puhdistamalla ja lyhyeen kiertoon joutuvien haitta-aineiden määrää pienentämällä. Tällöin tulee kyseen massaosaston vesikiertojen puhdistaminen ja itse massan häiriöainepitoisuuden alentaminen. Osa haitta-ainekomponenteista voitaneen sitoa paperiin, kuten nykyäänkin. Kuinka paljon, riippuu haitta-aineiden vaikutuksesta ajettavuuteen ja paperin laatuun. Nämä tekijät määräävätkin mille tasolle tuorevedenkäytössä voidaan mennä. Kvantitatiivista tietoa häiriöaineiden kriittisestä konsentraatioista ei tässä vaiheessa ole olemassa. Onkin kysyttävä, onko meidän poistettava kiertovedestä kaikkia komponentteja yhtälailla vai voitaisiinko tilannetta parantaa jollakin selektiivisellä menetelmällä?

Lisäksi on huomioitava, että tuoreveden käyttömäärät erilaisissa kohteissa, samoin kuin koneelta sen eri osista poistuvien vesivirtojen määrät ja laadut, sekä mikrobiologiset ominaisuudet riippuvat valmistettavasta paperilajista. Raaka-ainepohjasta sekä prosessiolosuhteista riippuen ovat kiertoveden kemiallinen koostumus samoin kuin erilaisiin haitta-aineisiin liittyvät ongelmat hyvinkin erilaisia.

2. Projektin tavoitteet

Projektin tavoitteena on yhteistyössä VTT Energian, Valmet Oyj:n, Åbo Akademi Metsätuotteiden kemian laboratorion, UPM-Kymmene Oyj:n sekä Enso Oyj:n kanssa selvittää nykyaikaisen paperikoneen tuoreveden käyttökohteiden nykyiset vesimäärät ja prosessikytkennät sekä paperikoneympäristön kuidun talteenoton, hylkyjärjestelmän sekä eri massajakeiden vaikutus paperikemiaan. Projektissa selvitetään paperikoneelta poistuvien vesivirtojen ja hönkien määrät ja tutkitaan eri aineiden ja aineryhmien retentiota, ja tätä kautta luodaan tiedollista pohjaa paperinvalmistuksen vedenkäytöstä ja siihen liittyvistä ongelmista. Projektin tuottamaa tietoa hyödynnetään merkäpään mallinnusta varten.

Massanvalmistuksessa ja paperikoneympäristössä suoritettujen mittausten tuottaman tiedon pohjalta luodaan simulointiohjelmalla mahdollisimman tarkka todellisuutta kuvaava malli. Tällöin on mahdollista kuvata aine- ja energiataseita sekä laatia haitta-aineiden sekä metallien ainetaseet rajatussa prosessiympäristössä. Näin luotu malli toimii pohjana suoritettaessa erilaisten prosessin sisäisten puhdistuskonseptien ja vesikytkentöjen tarkasteluja.

Haitta-ainetarkasteluja simulointiympäristössä helpottaa Balas-simulaattoriin kehitteillä oleva geneerinen reaktorimalli. Tällä mallilla voidaan käsitellä erilaisia paperinvalmis-

tusprosessissa ilmeneviä kemiallisia reaktioita. Tällaisia reaktioita ovat esimerkiksi mekaanisen massan valmistuksessa puuaineksen liukeneminen orgaanisiksi aineiksi sekä valkaisussa tapahtuvat reaktiot.

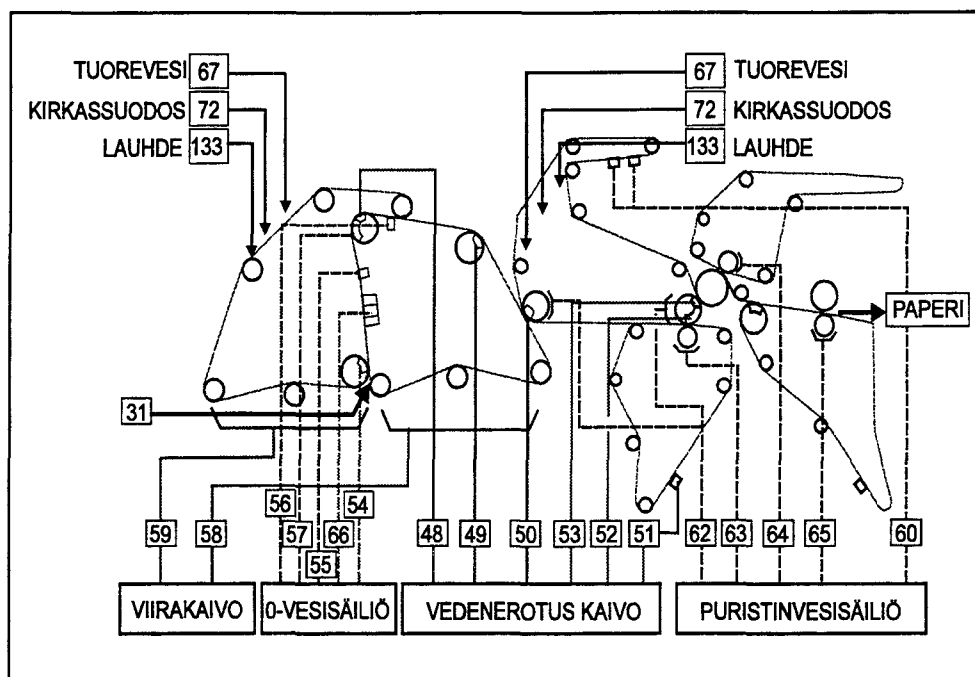
2.2 Vesien optimaalinen jakaminen paperitehdasprosessissa

Paperiteollisuuden prosessit käyttävät tavallisesti huomattavan määrän kemiallisesti puhdistettua vettä. Koska veden saatavuus voi tulevaisuudessa olla rajoittava tekijä, tulee löytää keinoja paperinvalmistusprosessin käyttämän kemiallisen veden käytön vähentämiseen. Suuria säästöjä veden käytössä on mahdollista saavuttaa suunnittelemalla uudelleen prosessin sisäiset vesikierrot siten, että jo tietyssä kohdassa prosessia käytettyä vettä voidaan käyttää uudelleen toisaalla prosessissa veden pitoisuusvaatimukset huomioon ottaen.

Balas-simulointiohjelmaan on kehitteillä osa, jonka avulla voidaan suunnitella prosessin erilaatuisten vesivirtojen kytkentöjä uudelleen käyttöä varten. Ohjelman käyttäjä määrittelee ensin prosessikaaviosta mahdollisesti uudelleen käyttöön kelpaavat vesilähteet, kuten pesuvedet ja suodosvedet. Tämän jälkeen käyttäjä määrittelee kysymykseen tulevat vedenkäyttökohteet, kuten laimennus- tai pesuvesikohteet, sekä käytettävän veden laatukriteerit ja sallitut häiriöaineiden enimmäismäärät prosessin eri osissa. Ohjelma etsii näiden kriteereiden pohjalta sellaisen kytkennän, jossa prosessin ulkopuolelta otettavan tuoreveden määrä on mahdollisimman pieni.

3. Projektin toteutus

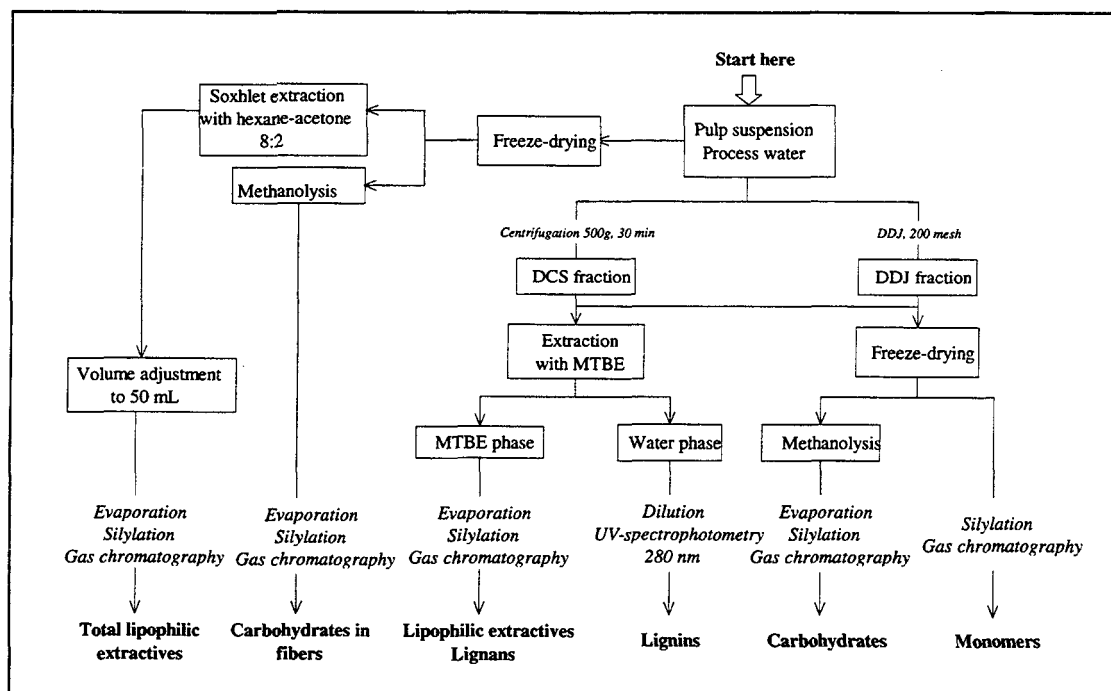
Tehdasmittakaavan näytteenotto paperikoneella ja sen ympäristössä suoritettiin keväällä 1997. Syksyllä 1997 paperikoneympäristöstä analysoitiin ensimmäisen kierroksen perusteella tärkeiksi kohteiksi määritetyt mittapisteet sekä lisäksi kohteita massaosastolta. Kuvassa yksi on esitetty paperikoneympäristön näytteenottokohdat.



Kuva 2. Paperikonevesien näytteenottokohdat /2/.

Näytteenottoajanjaksot tehtaalla valittiin siten, että koneella ajettiin neliöpainoltaan samaa paperilaatua, periaatteessa samalla perälaatikkosakeudella ja konenopeudella. Mitausajanjaksot ajoitettiin koneen häiriöttömän ajon ajaksi. Satunnaisvaihtelun eliminomiseksi näytteet otettiin keräilynäytteinä kahden tunnin ajanjaksolla, jolloin näytelukumäärän tuli olla vähintään kolme. Näytteistä mitattiin lämpötila välittömästi näytteenoton jälkeen. Näin varmistuttiin, ettei näyte sisältäisi esimerkiksi puhdasta pesuvettä.

Näytteet jaoteltiin sulppu-, kiertovesi- sekä paperinäytteisiin. Näytteiden fraktiointi ja fysikokemialliset analyysit (kiintoainepitoisuus, tuhka, sameus, johtokyky, varaus, pH ja COD) suoritettiin välittömästi näytteenoton jälkeen tehtaalla. Kemiallisten komponenttien ja metallipitoisuuksien määrittystä varten näytteet pakastettiin ja varastoitettiin -24°C polyetyleenipulloissa. Kuvassa kolme on esitetty Åbo Akademiassa kehitettyjen analysointimenetelmien mukainen sulppu- ja kiertovesien analysointikaavio.

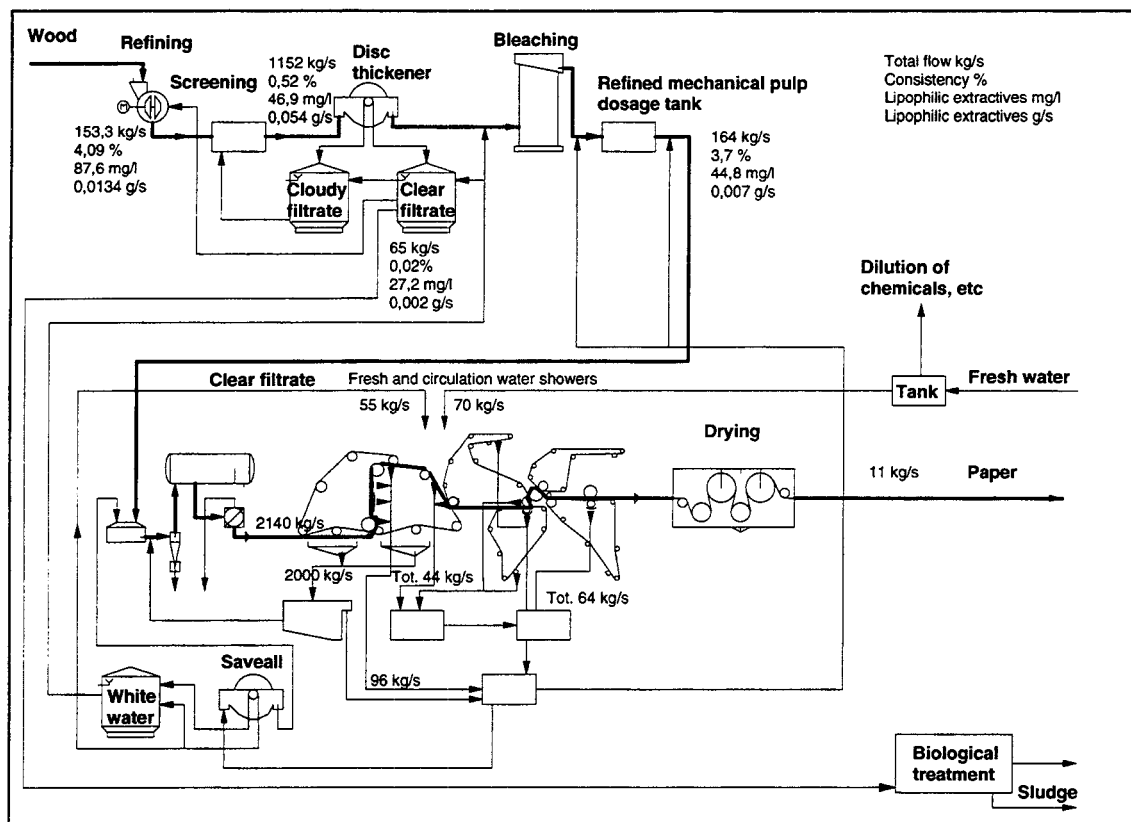


Kuva 3. Paperitehtaan kiertovesien sekä kuitususpension fraktiointi ja analysointikaavio /1/. Projektissa sokerit analysoitiin LK-fraktiosta.

4. Projektin tulokset

Paperikoneen ja massaosaston aine- ja energiatase on määritetty. Mittausten perusteella on kyetty luomaan tarkka paperikoneen märkápään malli. Haitta-aineiden sekä metallionien tasemallinnus sekä puusta liuenneiden aineiden retentoitumisen yksityiskohtainen analysointi ovat työn alla.

Mittauksin on selvitetty paperikoneen märkápään vedenkäyttö, jota on yksinkertaistettuna esitelty kuvassa 4.



Kuva 4. Paperitehdasintegraatin tärkeimmät vesikierron ja paperikoneen märkään vedenkäyttö.

5. Projektin jatkosuunnitelmat

Projektin kokonaisuutta ajatellen toisen tyyppisen paperilajin ja massanvalmistuksen tarkastelu syventää projektin keskeisten tavoitteiden saavuttamista.

Projektin tuottamaa tietoa julkaistaan ja käytetään myös opinnäytetöissä. Projektissa tehdään kolme eri julkaisua, joissa aihealueina ovat analyttisten menetelmien kuvaus, erilaisten LK-aineiden virtaukset, vuorovaikutukset ja retentoituminen paperikoneen mässässä päässä sekä paperin kuivatuksen kemialliset muutokset. Lisäksi laaditaan tutkittavien paperikoneiden yksityiskohtainen virtaus- ja kuiva-ainetasetarkastelu ja kemiallisen tilan tasekuvaus. Edelleen selvitetään paperikoneen ympäristössä tapahtuvat eri komponenttien tai aineryhmien saostumis- ja liukenemistapahtumat.

Projektissa luodaan paperikoneen märkään retentiomalli, jota käytetään vähemmän tuorevettä käyttävien konseptien analysointiin. Tarkastelukohteena ovat mm. erilaiset mahdollisuudet poistaa kiintoainetta ja kolloidisia partikkeleita mekaanisin erotusmenetelmin, saostustekniikoin sekä mikroflotaation avulla. Liuenneiden aineiden poistami-

seksi kiertovesistä tarkastellaan erilaisia kalvoerotustekniikoita tai vaihtoehtoisesti haihdutustekniikkaa. Lisäksi on mahdollista tarkastella kemiallisia tai biokemiallisia menetelmiä unohtamatta massaosastolle soveltuvia puhdistustekniikoita. Työkaluina näissä tarkasteluissa käytetään mm. kehitteillä olevaa reaktorimallia sekä vesien optimaaliseen jakamiseen perustuvaa ohjelmaa.

6. Viittet

Huhtiniemi, M., Holmblom, B., Analytical and Standard Methods for Determination of Wood containing Paper Mill Process Waters, Åbo Akademi.

Haavanlammi, T., Lisensiaattityön osa, Valmet Oyj Rautpohja.

Edelmann K., Kaijaluoto S., Karlsson M., Towards Effluent Free Paper Mill, Das Papier 6A/1997, V138-V145.

TOTAL SITE INTEGRATION JA PAPERIKONETEKNOLOGIA - PMST 02

Timo Puumalainen, Sakari Kaijaluoto,
Pirjo Tervonen ja Kari Edelmann
VTT Energia
PL 1603, 40101 Jyväskylä
Puh.: 014-672611 Faksi: 014-672596
e-mail: timo.puumalainen@vtt.fi, sakari.kaijaluoto@vtt.fi,
pirjo.tervonen@vtt.fi, kari.edelmann@vtt.fi

Abstract: Total Site Integration and paper machine technologies

During the last 30 years the production capacity of a paper machine has tripled. The fastest machines of today run over 1600 m/min, the web width being around 10 m. The desire to further increase the production capacity is leading to more expensive paper machines and to larger buildings, if current pressing and drying techniques are used. New pressing and drying techniques will decrease the need of thermal energy. Closed water cycles reduce the need of secondary heat abundantly available from the dryer section based on cylinder drying. Total Site Integration studies are required when the effect of new process concepts are to be evaluated against energy efficiency and environmental impacts. A prototype tool has been developed and the effect of new paper machine concepts on energy consumption have been analysed. The utilisation possibilities of the surplus energy will be studied later in the course of this project.

1. Taustaa

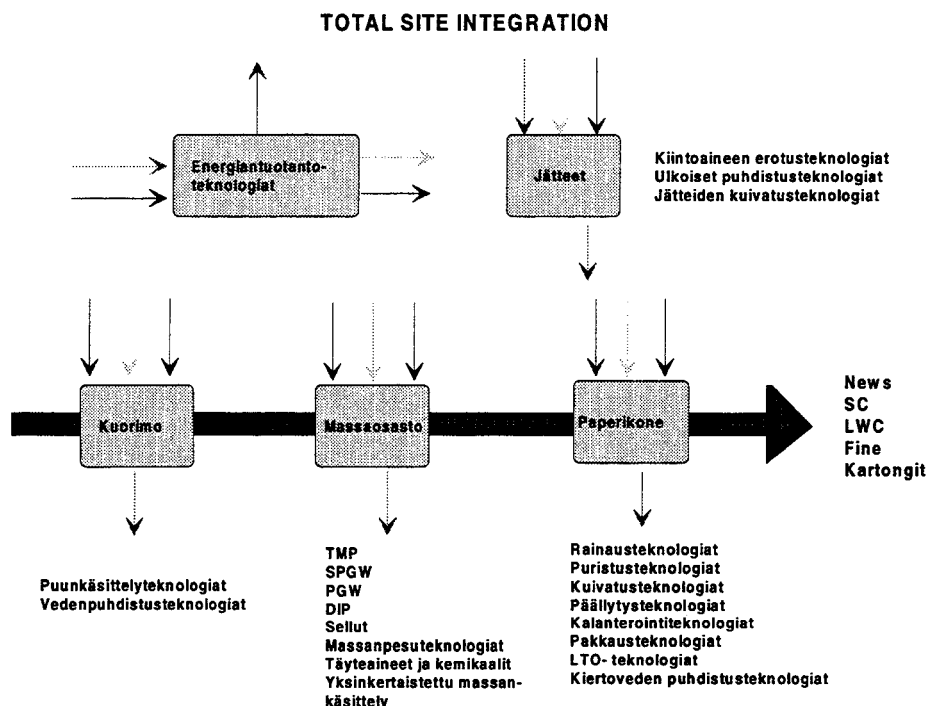
Paperikoneen tuotantonopeuden kasvattaminen edellyttää rainan vedenpoiston ja kuivatuksen tehostamista. Kehitteillä olevat uudet teknologiat pienentävät paperikoneen lämpöenergian tarvetta ja kasvattavat sähkönkulutusta.

Myös vesikiertojen sulkemisella nähdään olevan vaikutuksia erilaisten energioitten tarpeeseen, erityisesti sekundäärilämmön tarpeen pienentymiseen. Tämä asettaa uusia haasteita paperikoneen lämmöntalteenotolle.

Paperinvalmistuksen ympäristövaikutuksia on viime vuosina tarkasteltu mm. LCA-analyysien avulla. Typenoksidi-, rikki- ja hiukkaspäästöjen muodostuminen tunnetaan jo varsin hyvin.

Uusien teknologioitten ympäristövaikutusten selvittäminen edellyttää kuitenkin uusiin teknologioihin liittyvien prosessi-integraatioetujen huomioimista sekä energian- että vedenkäytössä. Erityisesti on kyettävä selvittämään, miten uudet teknologiat on yhdistettävä toisiinsa kokonaisuuden kannalta optimaalisella tavalla. Tarkastelualueen on oltava riittävän laaja, koko tehtaan kattava (Total Site Integration). Erilaisten prosessikonseptien analysoinnissa tarvitaan tällöin monipuolisia prosessin simulointi- ja analysointityökaluja.

Prosessi-integraatiotarkasteluiden elementtejä on karkealla tasolla esitetty kuvassa 1. Kuvan nuolet edustavat prosessien tarvitsemia hyödykkeitä (vesi, höyry, sähkö ja polttoaine) tai niiden tuottamia virtoja. Erilaisten paperilajien tarvitsemat hyödykkeet ja virrat ovat erilaisia koska valmistuksessa käytetään erilaisia elementtejä.



Kuva 1. Paperinvalmistusteknologian ja sen ympäristön muuttuminen

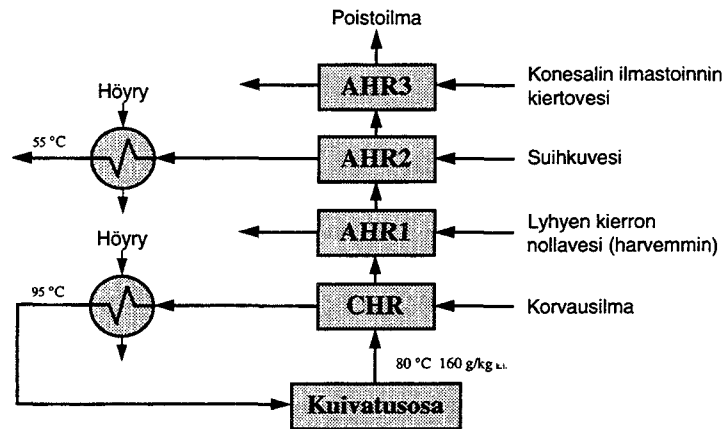
Paperin- ja paperikonevalmistajan kannalta onkin kiinnostavaa, voidaanko uusien teknologioiden prosessi-integraatio toteuttaa tavalla, joka entisestään pienentää paperinvalmistuksen ympäristövaikutuksia.

1.1 Nykyisen paperikoneen LTO-järjestelmä

Sylinterikuivatuksessa johdetaan paperista haihtunut vesi ilman välityksellä lämmöntalteenottojärjestelmään. Huuvasta poistuvan ilman lämpötila on tyypillisesti 80 °C ja kosteus noin 160 g/kg k.i.

Kun suuren paperikoneen (400.000 t/a) haihdutuskapasiteetti on tänä päivänä tasolla 17 kg/s, tarvitaan veden poiskuljettamiseen kuivaa ilmaa yli 100 kg/s. Lämmöntalteenottamiseksi huuvan poistoilmasta tarvitaan tällöin varsin suuri ja monivaiheinen lämmönsiirtojärjestelmä. Paperikoneen periaatteellinen LTO:n kaaviokuva on esitetty kuvassa 2. LTO-järjestelmässä poistoilmalla lämmitetään aina ensin huuvan korvausilmaa. Muiden lämmönvaihtimien järjestys riippuu lämmitettävien kohteiden tarvitsemista lämpötilatasoista. Lämmönvaihtimia voidaan myös kytkeä rinnan tai sarjaan huuvan muiden LTO-tornien kanssa. Suihkuvesien ja korvausilmojen priimaukseen käytetään lopuksi höyryä.

Sinänsä LTO-järjestelmä toimii hyvin, koska se kykenee tyydyttämään kaiken matalalämpöisen energiatarpeen paperitehtaalla. Ongelma on siinä, ettei matalalämpöiselle energialle ole tehtaalla riittävästi käyttöä. Näin ei LTO:n lämmönvaihtimia kannata mitoittaa niin suuriksi, että kaikki kuivatusosalle johdettu lämpö saadaan talteen.



Kuva 2. Paperikoneen LTO-järjestelmän kaaviokuva

Kuivatuksessa poistoilmaan siirtynyttä lämpöä voidaan vähentää vain vähentämällä prosessin primäärienergiatarvetta. Periaatteessa tämä voidaan tehdä vähentämällä kuivatuksen lämpöenergiatarvetta, esim. puristinosa toimintaa tehostamalla tai kierrättämällä lämpöä lämpöpumpun avulla takaisin kuivatukseen.

Toisaalta nykyisen kaltaisen LTO-järjestelmän heikkoutena on sen hyötysuhteen vuodenaikariippuvuus. Talvitilanteessa energiaa saadaan talteen noin 60%, mutta kesätilanteessa lämmönkäyttökohteita on selvästi vähemmän. Em. haihdutuskapasiteetilla toimittaessa on huuvesta poistuva lämpöteho noin 60 MW. Korvausilman lämmitykseen voidaan käyttää tästä määrästä ainostaan 2,6 MW. Lisäksi on huomattava, että prosessiveden kierrätyksen kasvattaminen vähentää veteen kohdistuvaa lämmitystarvetta ja huonontaa siten entisestään LTO-järjestelmän hyötysuhdetta. LTO:n hyötysuhteen parantamisessa on kysymys toisaalta teknologioista, joilla voidaan nostaa huuvesta poistuvan ilman lämpötilatasoa ja kosteutta, mutta erityisesti on kysymys siitä, mihin korkeamalla lämpötilatasolla oleva lämpö on järkevästi käytettävissä.

Lämmönkäyttökohteina voidaan ajatella mm. höyrösyylintereitä, kiertoveden haihdutusta, lietteen kuivatusta, jopa sähkötuotantoa jne. Nollaveden lämpötilan nostolla olisi positiivisia vaikutuksia mikrobientorjuntaan. Perälaatikon lämpötilaston nosto tehostaisi myös puristinosa toimintaa, mutta se edellyttää paperikoneen märkääpään kotelointia ilmastoitavan huuven avulla.

2. Tavoite

Projektin tavoitteena on selvittää, miten paperikoneteknologian kehittymisen ja ympäristökuormituksen vähentämisen vaikutukset on otettava huomioon koneenrakennuksessa paperinvalmistuksen tulevan hyväksyttävyyden kannalta. Tämä edellyttää paperitehtaalla käytössä olevien ja siihen mahdollisesti liitettävien uusien yksikköoperaatioiden vaikutusten selvittämistä tehtaan veden- ja energiankäyttöön, jätteiden muodostumiseen ja ympäristöpäästöihin.

3. Projektin toteutus

TSI-tarkasteluiden työkaluksi valittiin VTT Energian kehittämä, jatkuvuustilatackasteluihin soveltuva, Balas aine- ja energiataseohjelmisto, jota oli jo käytetty aikaisemmin Kestävä Paperi ohjelman projektissa, Vesikiertojen sulkemisen energiavaikutukset ja niiden hallinta paperin ja massan valmistuksessa¹. Balas-ohjelmiston valinnasta käytiin keskusteluja sekä paperiteollisuuden että laitevalmistajan kanssa ja Balasin ominaisuuksia verrattiin kaupallisesti tarjolla oleviin simulointipaketteihin.

Projektin lähtökohdaksi asetettiin luoda riittävän tarkka ja laaja yksikköprosessi- ja prosessiosastomallikirjasto, jonka avulla kulloinkin tarkasteltavana oleva tehdaskokonaisuus voidaan luoda ja simuloida. Edelleen asetettiin tavoitteeksi kehittää yksinkertainen Pinch periaatteita hyödyntä työkalu, jota voidaan käyttää energia- ja prosessi-integraation suunnitteluun.

Paperikoneen LTO-vaihtoehtojen analysoinnissa ja prosessin jäähdytystekniikoiden sekä märkäpään huuven mallintamisessa on tukeuduttu Åbo Akademiin ja Valmet Pansion tehtaissa suoritettuun kehitystyöhön.

3.1 Prosessien mallinnus

Balas-ohjelmalla on mallinnettu erilaisia yksikköprosesseja ja paperitehdasosastoja, kuten kuorimo, jätevedenkäsittely, vedenvalmistus sekä hierrelaitoksen ja paperikoneen muodostama kokonaisuus. Kyseisillä tasemalleilla pystytään selvittämään helposti osastojen lämpötaseet prosessin eri kapasiteeteilla ja eri ajotilanteissa.

Mallit ovat tasemalleja ja niissä on kuvattu vain energiankäytön kannalta olennaiset asiat. Mallinnus aloitettiin olemassa olevan tiedon keruulla ja tehtaalla tehtyihin mittauksiin tutustumisella. PI-kaavioita käytettiin mallien luomisen pohjana. Mallien kiinnittämisessä (massavirratt ja lämpötilat) todelliseen prosessiin käytettiin apuna tehtaalla olevia tiedonkeruujärjestelmiä sekä eri projektien (PMST01 ja PMSYS02) yhteydessä tehtyjä mittauksia.

Erityinen huomio kiinnitettiin lämpöhäviöiden mallintamiseen. Tässä mielessä suoritettiin yhteistyössä Valmet Pansion tehtaitten ja Åbo Akademin kanssa paperikoneen LTO:n talvi- ja kesätilanteen, paperikoneen märkäpään ja hierrelaitoksen kohdepoistojen aine- ja energiataseiden mittaukset.

3.2 Prosessien sähkönkulutus

Energiankäytön ja -tuotannon tasapainon kannalta tarvitaan lämpöenergian käytön ohella tietoa myös prosessin sähkönkulutuksesta. Täten on mallinnustyön ohella kerätty tietoa myös yksikköprosessien ja prosessiosastojen sähkönkulutuksesta. Tiedonlähteinä käytettiin tehtaan tiedonkeruujärjestelmää sekä erilaisia pumppu- ja sähkömoottoriluetteloita. Installaatiotehon lisäksi arvioitiin seurantajärjestelmien ja tehtaalla aikaisemmin tehtyjen mittausten perusteella prosessin käyntitehoja.

Erillisiä sähkötehon mittauksia ei ole tehty. Toistaiseksi sähkönkulutuksen tietoja on käsitelty taulukkolaskenta-ohjelmassa omana kokonaisuutena. Sähkönkulutuksen liittämistä Balas-malleihin esimerkiksi ominaiskulutuslukujen avulla selvitetään. Prosessin pumppujen ja puhaltimien sähkönkäytöllä on merkitystä myös Balas-tasemalleihin, koska sähköteho muuttuu loppujen lopuksi kokonaan lämmöksi. Kun sähkötehon tuoma lämpöteho on malleissa mukana, päästään arvioimaan tarkemmin mm. prosessin lämpöhäviöitä.

3.3 TSI- työkalun kehitys

Lämpöenergian käytön analysointia varten on rakennettu pinch-periaatetta hyödyntävä TSI-työkalu. Ohjelmasta on olemassa Excel-taulukkolaskenta -pohjainen proto, johon on rakennettu erilaisia paperinvalmistusprosessien yksikköprosessimalleja. Mallit ovat tasemalleja ja niillä saadaan selville annetun kapasiteetin pohjalta tarvittavat lämpövirrat, käyttöhyödykemäärät (höyry, sähkö, polttoaine) ja jätelämpövirrat. Näiden perusteella pinch-ohjelma piirtää tarkastellun prosessien kylmä- ja kuumakäyrät. Työkalua voidaan käyttää uusien yksikköoperaatioiden prosessikytkentöjen energiankäytön tehokkuuden vertailuun. Tulokseksi saadaan tarkastellun prosessin teoreettinen minimienergiankulutus sekä tarvittavien käyttöhyödykkeiden määrät.

TSI-työkalulla suoritettavien tarkastelujen tarkoituksena on ensivaiheessa selvittää pinch-käyrästön avulla, mikä on lämpöenergian käyttöpotentiaali erilaisia teknologioita valittaessa. Yleisemmällä tasolla TSI-tarkastelujen tavoitteena on tuottaa tietoa erilaisten paperilajien valmistuksessa tarvittavien yksikköprosessien energiyhteen-sopivuudesta.

Tällä hetkellä ohjelma on itsenäinen Excel-sovellus. Ohjelma on prototyyppi, jonka helppokäyttöisyyttä, laskentakapasiteettia ja nopeutta edelleen parannetaan. Tarkoituksena on integroida erillisen linkin avulla TSI-työkalu Balas-ohjelmiston yhteyteen.

4. Projektin tulokset

4.1 Paperinvalmistuksen sähkönkulutuksesta

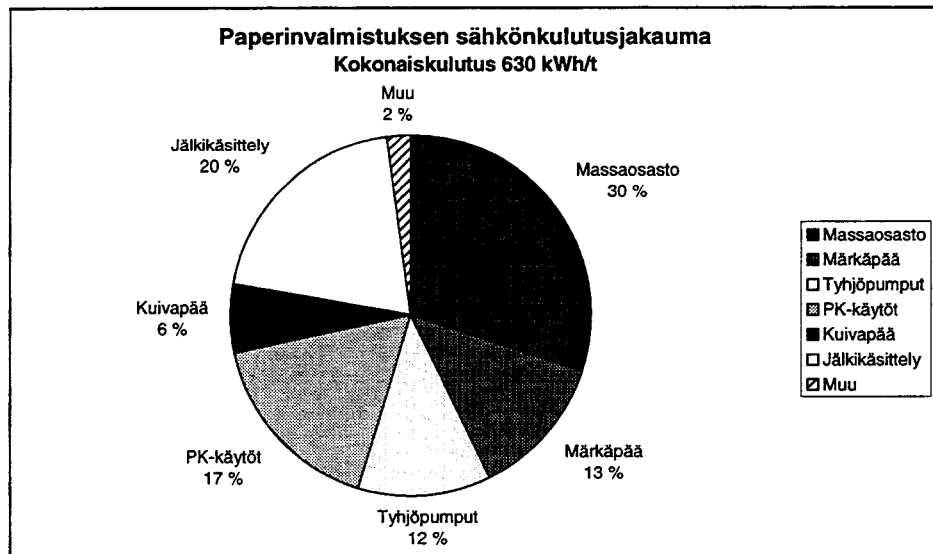
Kuvassa 3 on esitetty erään aikakausilehtipaperia valmistavan tehtaan sähkönkulutusjakauma. Paperinvalmistuksen sähkönkulutus on paljolti riippuvainen tarkasteltavasta koneesta ja valmistettavasta tuotteesta. Tyypillisesti sähkönkulutus on

sanomalehtipaperilla luokkaa 450-550 kWh/t, SC-paperilla 500-650 kWh/t ja LWC-paperilla 600-800 kWh/t.

Massaosastolla tarkoitetaan varastotornien ja perälaatikon välillä tapahtuvaa sähkönkulutusta. Tässä kohdassa on mukana mm. hylkyjärjestelmän pumppaukset ja sellun jauhatus, mutta ei pulppereiden sähkönkulutuksia. Massaosaston suurimmat sähkönkäyttäjät ovat peränsyöttöpumput, pyörrepuhdistimien syöttöpumput, sellujauhimet, konesihtien ja hylkyjärjestelmän massan pumppaukset. Tällä alueella on myös suuria massa- ja kiertovesipumppuja.

Märkápäällä tarkoitetaan viira- ja puristinosan alueella tapahtuvaa sähkönkulutusta. Täällä suurimpia sähkönkäyttäjiä ovat erilaiset suihkuvesien pumppaukset, suuret puhaltimet ja pulppereiden sekoittimien käytöt. Tyhjäpumpauksen ja viira- ja puristinosan käyttöjen sähkönkulutukset eivät ole tässä kohdassa mukana.

Tyhjöenergiaa tarvitaan paperikoneella viira- ja puristinosan imuteloilla sekä imulaatikoilla viiraosalla ja huovan kunnostuksessa.



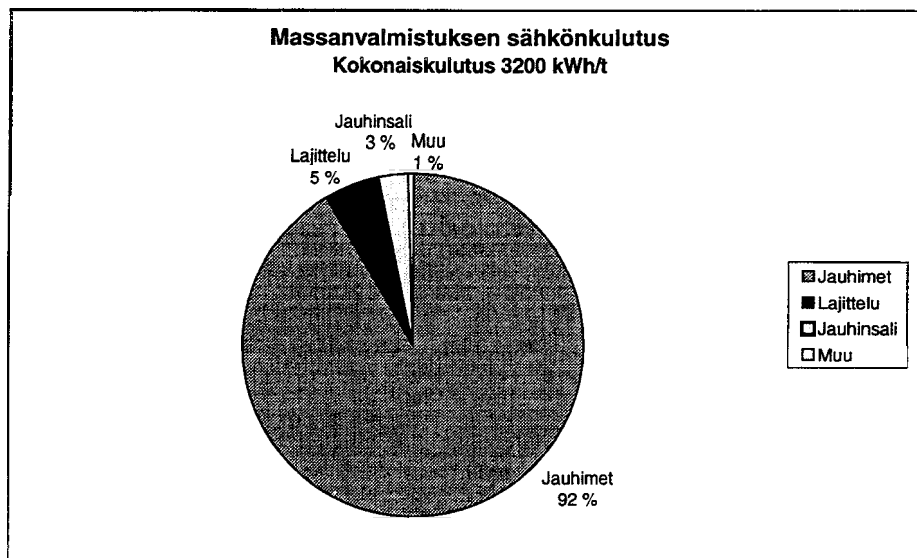
Kuva 3. Erään aikakausilehtipaperin valmistuksen sähkönkulutusjakauma

Paperikoneella sähköä tarvitaan telojen pyörittämiseen, kudoksia laahaavien komponenttien ja kaavareiden aiheuttamien kitkojen voittamiseen, puristusnipissä tapahtuvaan muodonmuutostyöhön sekä paperin vetämiseen.

Paperikoneen tarvitsemasta sähköstä puristinosalla kuluu noin puolet ja viiraosalla kolmannes. Loppuosa kuluu kuivatusosan sylintereiden käytöillä. Kuivanpään suurimmat sähkönkäyttäjät ovat poistoilmapuhaltimet ja konepulpereiden sekoittimien käytöt. Jälkikäsittelyn suurimmat sähkönkuluttajat ovat hylky-, leikkuu-, ja reunanauha-pulpereiden sekoittimien ja superkalanterin käytöt.

Mekaanisen massanvalmistuksen kokonaisenergiankulutus riippuu paljolti valmistettavan massan freeness-tasosta. Tyypillisesti kuumahierteen valmistuksen

energiankulutus on 2000-3200 kWh/t, painehiokkeen 1500-2500 kWh/t ja hiokkeen 1200-2300 kWh/t.



Kuva 4. Erään hierrelaitoksen sähkönkulutusjakauma

Kuvassa 4 on esitetty hierrelaitoksen sähkönkulutusjakauma. Yli 90% hierrelaitoksen sähkönkäytöstä kuluu massan jauhatukseen. Tästä noin kaksi kolmasosaa kuluu päälinjan jauhimilla ja kolmannes rejektijauhimilla. Lajittelun suurimmat sähkönkäytöt ovat pyörrepuhdistuksen pumppaukset ja painesihtien sähkönkulutukset. Jauhinsalin suurimmat sähkönkäytöt ovat hakkeen käsittelyn kulutukset, pulppereiden sekoittimien ja massan pumppauksen sähkönkulutukset.

4.2 Uusien kuivatustekniikoiden vaikutus energiankulutukseen mekaanista massaa valmistavassa tehtaassa

TSI-työkälulla on alustavasti tutkittu miten uudet puristin- ja kuivatusosan tekniikat vaikuttavat energiankäyttöön (höyry, sähkö, polttoaine) sijoitettaessa niitä nykyiseen paperitehtaaseen. Tarkasteltavana tehdaskonseptina oli päällystämätöntä aikakausilehteä valmistava paperikone, jolla oli oma kuorimo, kuumahierrelaitos, biologinen vedenpuhdistuslaitos sekä oma kuorikattila ja turbiini (kuva 5).

Paperikone tuottaa 950 t/vrk päällystämätöntä aikakausilehtipaperia. Hierrelaitoksen kapasiteetti on 550 t/vrk (90%) hierrettä. Loppuosa paperista on täyteainetta ja sellua. Polttoon menevän kuoren määrä on 13% puun määrästä ja lietteen määrä 3% paperituotannosta.

Paperin kuiva-ainepitoisuus ennen kuivatusosaa oli 48% ja kuivatusosan jälkeen 97%. Kylläistä höyryä hierrelaitoksen lämmöntalteenotosta käytetään kuivatusosalla. Höyrylaatikoilla ja superkalanterin telojen lämmitykseen tarvitaan lievästi tulistunutta höyryä (400 kPa, 157 °C).



Kuvasta 6 nähdään, että prosessissa on lämpöylijäämää jo nykyisellään. Hierrelaitokselta saatavalla sekundäärihöyryllä voidaan tyydyttää tehtaan lämmöntarve. Kuorenpoltosta saatavalla vastapainehöyryllä voidaan tyydyttää muut höyrynkulutuskohteet, kuten superkalanterit, mihin hierrelaitoksen kylläistä höyryä ei voi käyttää.

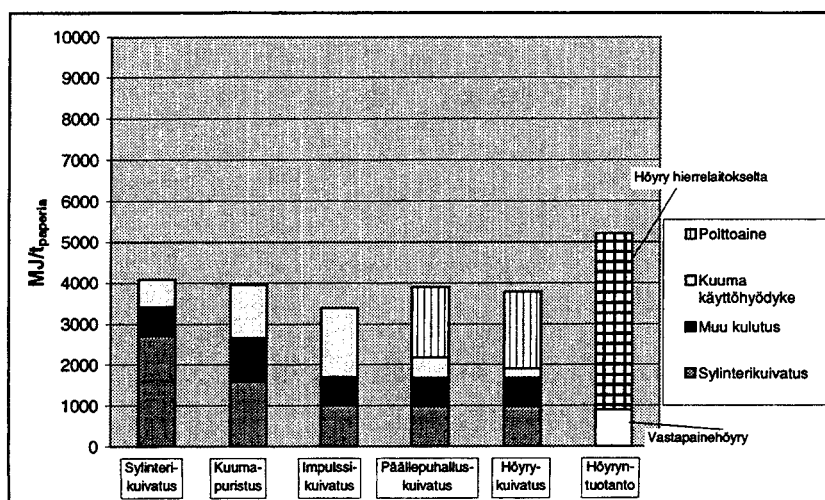
Taulukosta 1 ja kuvasta 7 nähdään kuinka uudet puristin- ja kuivatusosan tekniikat pienentävät huomattavasti sylinterikuivatusosan höyrynkulutusta.

Taulukko 1. Höyrynkulutus ja -tuotto eri tapauksissa kg/s

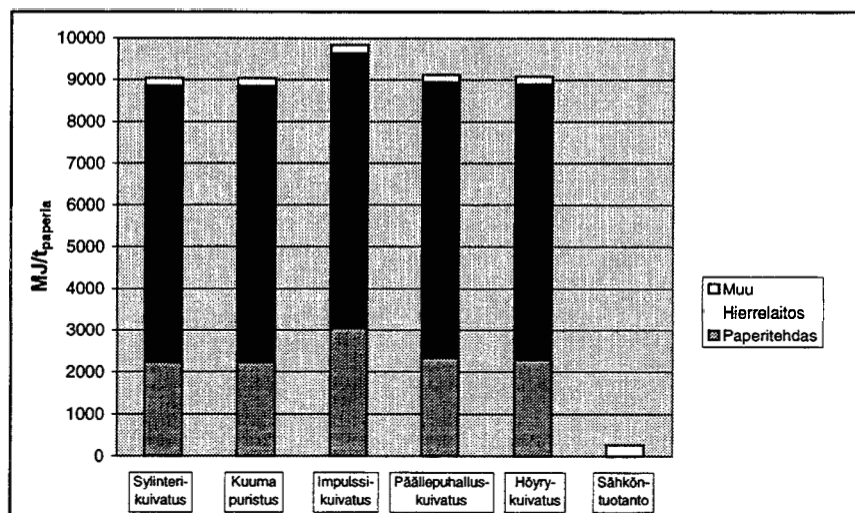
	Sylinteri- kuivatus	Kuuma- puristus	Impulssi- kuivatus	Päällepuhallus- kuivatus	Höyry- kuivatus
Sylinterikuivatus	12.9	7.5	4.8	4.6	4.6
Muu käyttö	2.9	4.4	2.9	2.9	2.9
Kuuma käyttöhyödyke	3.2	6.1	7.9	2.0	0.9
Kokonaiskulutus	18.9	18.0	15.6	9.5	8.4
Höyryntuotanto	24.3	24.3	24.3	24.3	24.3
Ylimäärähöyry	5.4	6.3	8.7	14.8	15.9

Uusia puristinosan tekniikoita käytettäessä prosessin kokonaishöyrynkäyttö ei kuitenkaan merkittävästi pienene. Tämä johtuu siitä, että lämmöntalteenottopotentiaali sylinterikuivatusosan huuven poistoilmasta pienenee ja prosessin lämmöntarve pitää kattaa muulla lämmöllä esim. vastapainehöyryllä. Kohta "kuuma käyttöhyödyke" taulukossa 1 ja kuvassa 7 tarkoittaa tätä lämmitystarvetta. On myös muistettava että kyseessä on eri tapausten teoreettinen minimienergiankulutus, missä kaikki mahdollinen lämmöntalteenottopotentiaali on käytetty hyödyksi. Nämä antavat liian optimistisen kuvan esimerkiksi ylimäärähöyryn määrästä. Kiinnostavimmat tapaukset onkin tällaisen analyysin jälkeen suunniteltava yksityiskohtaisesti.

Päällepuhallus- ja höyrykuivatustapauksissa ulkoisen lämmityksen tarve on pieni, koska näistä kuivatusyksiköistä vapautuu enemmän hyödynnettävissä olevaa lämpöä, kuin kuumapuristus- ja impulssikuivatustapauksissa. Vastaavasti näiden tapausten ylimäärähöyryn määrä on suurin. Päällepuhallus- ja höyrykuivatustekniikat tarvitsevat käytännössä kaasumaista ostopolttoainetta, kuten kuvasta 7 näkyy.



Kuva 7. Lämmönkulutus ja -tuotanto



Kuva 8. Sähkönkulutus ja -tuotanto

Kuvasta 7 nähdään, että prosessin kokonaislämmöntarve ei juurikaan ole riippuvainen käytetystä prosessikonseptista. Kun otetaan huomioon myös impulssikuivatusnipissä kuluva sähkö (kuva 8) niin prosessikonseptien energiankulutus on luokkaa 4000 MJ/t_{paperia} kaikissa tapauksissa.

Kaikki tarkastellut tapaukset ovat yliomavaraisia lämmön suhteen, mutta suuria ostosähkön kuluttajia.

Taukukko 2 osoittaa, että energiakustannus paperitonnia kohden riippuu eri energioiden välisistä hintaeroista. Laskennassa on käytetty suhteellisia energiahintoja ja -kustannuksia. Hierrelaitos on jätetty pois allaolevasta tarkastelusta.

Taulukko 2. Suhteellinen energiakustannus eri tapauksissa

Suhteellinen energianhinta/MWh							
Polttoaine	Höyry	Sähkö	Sylinteri-kuivatus	Kuuma-puristus	Impulssi-kuivatus	Päällepuhallus-kuivatus	Höyry-kuivatus
100	60	260	100	99	119	109	108
100	85	260	112	110	128	115	113
100	110	260	123	122	138	122	119
100	60	430	147	146	181	158	156
100	85	430	159	157	191	164	161
100	110	430	170	169	201	170	167
100	60	570	186	185	233	198	195
100	85	570	198	196	243	204	201
100	110	570	209	208	252	211	206

Taulukosta 2 nähdään, että sylinterikuivatus ja kuumapuristus ovat parhaita vaihtoehtoja, jos otetaan huomioon ainoastaan energiakustannus. Impulssikuivatuksen kilpailukyky pienenee sähkön hinnan noustessa.

Tulokset osoittavat, että uusien puristin- ja kuivatusosan tekniikoiden käyttöönottoa ei voida perustella ainoastaan energiankulutuksen perusteella. Suurin uusien tekniikoiden etu on koneen lyhenemisen kautta saadut kustannussäästöt ja parempi ajettavuus.

Mekaanista massaa valmistavassa paperitehtaassa uudet puristin- ja kuivatusosan tekniikat lisäävät ylimäärähöyryn määrää. Prosessin energiataloudellisuus riippuu loppujen lopuksi mahdollisuudesta käyttää järkevästi hyödyksi tämä ylimäärälämpö. Ylimäärälämmön käyttökohteina on harkittava uusia lämpöä kuluttavia kohteita, kuten prosessivesien haihdutusta tai lietteiden kuivatusta. Myös tehtaan ulkopuolisten matalalämpöisten lämmönkäyttökohteiden hyödyntäminen voi olla kiinnostava vaihtoehto. Tällaisia voisi olla esim. kaukolämmön tuottaminen, muut teollisuuden kuivatusprosessit ja kasvihuoneviljelmien lämmitystarpeet.

5. Projektin jatkosuunnitelmat

Jatketaan yksikköprosessimallikirjaston täydentämistä. Selvitetään useamman paperikoneen käsittävän tehdasintegraatin energiankäyttö ja energiakytkennät. Suoritetaan uusien prosessikonseptien TS-analyysyjä tavoitteena vedenkäytön pienentäminen, energiankäytön tehokkuuden parantaminen ja ympäristövaikutusten pienentäminen. Edelleen suoritetaan konsentraattien loppukäsittelykonsepteihin liittyviä simulointitarkasteluita.

6. Viitteet ja julkaisut

Penttinen K., Nyström L., Kaijaluoto S. ja Edelmann K., Vesikiertojen sulkemisen energiavaikutukset ja niiden hallinta paperin ja massan valmistuksessa. LTKK:n julkaisu Nro 76, 1996.

Edelmann K., Kaijaluoto S. ja Karlsson M., Towards Effluent Free Paper Mill, Das Papier 6A/1997, V138-V145.

Kaijaluoto, S., Puumalainen T., Edelmann K., Karlsson M., The Implications of New Paper Machine Technologies on Energy Balance, 2nd Ecopapertech Conference, Helsinki, Finland, 1-5 June 1998.

KANSALLINEN PAPERITEHTAAN SUUNNITTELUYMPÄRISTÖ - PMST 03

Sakari Kaijaluoto
VTT Energia
PL 1603, 40101 Jyväskylä
Puh.: 014-672 657, Faksi: 014-672 596
e-mail: sakari.kaijaluoto@vtt.fi

Abstract: National design environment for pulp mills

The research done in the Cactus research programme produces new process models and generates new knowledge of the influence of various contaminants on the runnability and the quality of paper. The generated information calls for an environment where it can be analysed and utilised. The goal of the project is build a design environment for papermaking processes. The environment will be composed of a number of tools, all integrated together, that can be used in process design from preliminary concept screening through detailed simulation studies to the design and tuning of control systems.

The design environment is based on the Balas and APMS simulation programmes developed at VTT. Balas is a general steady-state simulation package for chemical processes with emphasis on pulp and paper. Recent applications include the analysis of the influence of new drying techniques on the energy and water management of a paper mill and the evaluation of new paper machine and water treatment concepts. APMS (Advanced Pulp & Paper Mill Simulator) is a new flexible tool intended for fast modelling and efficient simulation of the dynamic performance the various unit processes in pulp and paper mill, or even of the whole integrated mill.

1. Projektin tausta

Cactus-ohjelmassa tuotetaan uusia prosessimalleja ja uutta tietoa prosessin häiriöainekäyttäytymisestä. Näille tiedoille tarvitaan niiden tehokkaan hyödyntämisen kannalta ympäristö, mihin ne voidaan liittää ja minkä avulla niitä voidaan hyödyntää.

Kehitettävän työkalun pohjana ovat VTT:n Balas ja APMS (Advanced Pulp & Paper Mill Simulator) -simulointiohjelmistot. Balas on VTT Energiassa kehitetty lähinnä metsäteollisuusprosessien simulointiin tarkoitettu simulointiohjelmisto. Se soveltuu jatkuvuustilassa olevien prosessien aine-, energia- ja eksergiataseiden laskentaan. Viime aikoina sitä on käytetty mm. paperinvalmistusprosesseissa tarvittavien yksikköoperaatioiden mallintamiseen sekä paperinvalmistuksen vedenkäytön, lämmöntalteenoton ja energiaintegroinnin analysointiin.

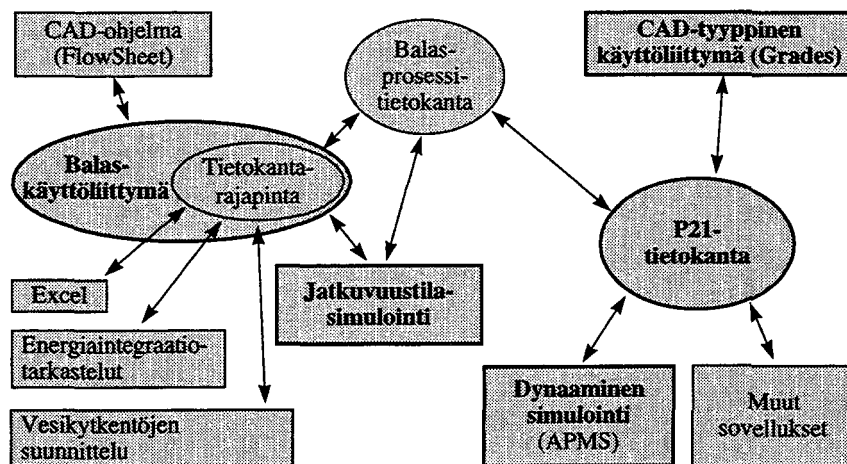
APMS on kehitetty selluprosessien sekä paperin- ja kartonginvalmistusprosessien mallintamiseen ja dynaamiseen simulointiin. APMS-ohjelman mallit perustuvat fysiikan ja kemian peruslakeihin sekä kokeellisiin korrelaatioihin. Mallien rakentaminen, muuttaminen ja simulointi tapahtuu graafisen käyttöliittymän kautta. Mallikirjastosta valitaan

kulloinenkin prosessikomponentti, esim. pumppu, ja täytetään prosessiläheiset parametrit, kuten pumpun dimensiot ja nostokorkeus. Perusautomaatio (pinnankorkeus-, virtaus-, sakeus- ja painesäätöpiirit) mallinnetaan tyypillisesti prosessimallin rakentamisen ohessa. APMS:n käyttäjältä ei vaadita simuloitavien ilmiöiden matemaattisten mallien hallintaa eikä ohjelmointitaitoa. Tärkeää on hyvä prosessituntemus ja ajan tasalla olevat PI-, rakenne- ja automaatiokaaviot prosessista.

APMS on monikäyttöinen työkalu prosessin elinkaaren kaikkiin vaiheisiin. Suunnitteluprojektin aikana rakennettua ja hyödynnettyä simulaattoria voidaan käyttää koulutukseen, käyttöönoton suunnitteluun, säätöjen virittämiseen, automaatiojärjestelmän testaamiseen, ajotapojen kehittämiseen ja tulevien prosessimuutosten suunnitteluun. Paperikonepuolella APMS:n toiminta-alue kattaa paperikoneen lähestymisjärjestelmän (putkia, pumppuja, puhdistimia, säiliöitä), perälaatikon, viiraosan, märkäpuristimet, kuivaussylinterit ja niiden väliset vapaaviennit sekä sylinterien höyry- ja lauhdepuolen järjestelmät, päällystinyksiköt, IR- sekä ilmakeivaimet ja kaikkien yksikköprosessien automaattioratkaisut. APMS:ää on käytetty mm. paperikoneen henkilöstön alkukoulutukseen, vähävetisen paperikoneen vesijärjestelmien dynamiikan tutkimiseen ja paperikoneen lähestymisjärjestelmän toiminnan analysointiin.

2. Projektin tavoitteet

Hankkeen tavoitteena on rakentaa kuvassa 1 hahmoteltu paperinvalmistusprosessien suunnitteluympäristö.



Kuva 1. Suunnitteluympäristön lohkokaavio

Ympäristö muodostuu saman käyttöliittymän alle rakennetusta työkaluista joilla voidaan tehdä prosessisuunnittelua alustavista konseptitarkasteluista alkaen aina prosessin dynaamisen käyttäytymisen tarkasteluihin ja säätöpiirien alustavaan virittämiseen asti. Suunnitteluympäristön tarkoituksena on myös tyydyttää Cactus-tutkimusohjelmaan liittyvien erilaisten tutkimushankkeiden simulointi- ja mallinnustarpeet. Hankkeen ensimmäisenä vuotena keskitytään jatkuvuustilan mallintamiseen ja simulointiin ja toisena vuotena dynaamisiin simulointitarpeisiin.

3. Projektin toteutus

Kehitettävän työkalun pohjana ovat VTT:n Balas ja APMS -simulointiohjelmistot. P21 on geneerinen prosessitietokanta, jonka kautta eri sovellusohjelmat voivat keskustella keskenään. Se sisältää kaikille sovellusohjelmille yhteisen prosessitiedon, esim. prosessin sisältämät laitteet ja niiden väliset kytkennät. Hankkeeseen liittyvät tehtävät ja niiden toteutusaikataulu on esitetty taulukossa 1. Aikataulussa aktiivisen toiminnan vaihe on esitetty tummanharmaalla. Vaaleanharmaa kuvaa vähemmän aktiivista tekemistä, esisuunnittelua, testausta, tms.

Kuvan 1 prosessisuunnittelutyökalujen joukossa esiintyvä energiaintegraatiotyökalu toteutetaan Cactus-tutkimusohjelmaan liittyvässä Total Site Integration ja paperikoneteknologia -tutkimushankkeessa.

Taulukko 1. Tehtävät ja aikataulu

	1998												1999											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1 Grades-piirrosohjelmiston käyttöönotto																								
2 Nykyisen mallikannan konvertointi Grades-ymp.																								
3 Balas-käyttöliittymän kehitt. palautteen pohjalta																								
4 Asynkroninen ajo																								
5 Excel-liittymän parantaminen palautteen pohjalta																								
6 Balas-ohjelmiston manuaalin viimeistely																								
7 On-line avustusjärjestelmä																								
8 Nykyisen laskentakoodin ylläpidettävyyden parant.																								
9 Laitemallikirjaston täydentäminen																								
10 Leikkaa ja liimaa -ominaisuus																								
11 Prosessimallikirjastojen kokoaminen																								
12 Hierarkisten mallien vaatima ohjelmistokehitys																								
13 Ratkaisualgoritmien parantaminen																								
14 Numeerisen ratkaisun "asiantuntijajärjestelmä"																								
15 Mittaustiedon soveltaminen																								
16 Algoritmi vesien optimaaliseen allokointiin																								
17 Aineominaisuuslaskennan ja tietopankkien päivitys																								
18 Balas-APMS -integrointi																								

Tehtävät 1 - 4.

Balasin nykyisen käyttöliittymän rakenne käy ilmi kuvassa 1 esitetystä ohjelmiston lohkokaaviosta. Käyttöliittymä toimii Windows NT-ympäristössä. Käyttäjä piirtää simuloitavan prosessin CAD-tyyppisellä piirrosohjelmalla ja parametroi sen käyttämällä lohkon "Käyttöliittymä" valikkoja ja määrittelyikkunoita.

Tämänhetkisen ohjelmistoversion piirrosohjelmana käytetään englantilaisen Procede-ohjelmistoyrityksen FlowSheet-nimistä tuotetta. Kyseisen tuotteen käyttöön liittyy tiettyjä ongelmia. Tärkein niistä on se, että prosessitietokannan tarvitsema tieto simulointimallin laitteiden keskinäisistä kytkennöistä ei välity suoraan prosessitietokantaan vaan se on siirrettävä sinne ajamalla manuaalisesti erillinen FlowSheet-ohjelmistosta käynnistettävä apuohjelma. Mm. tästä syystä Balas-ohjelmistossa ollaan parhaillaan siirtymässä

saman piirrosohjelman käyttöön kuin mitä APMS käyttää. Piirrosohjelma on nimeltään Grades ja se on kotimaista tuotantoa. Liityntäpinnan rakentaminen Balas-ohjelmiston ja Gradesin välille on jo lähes loppuun saatettu ja sitä päästään testaamaan vuoden 98 huhtikuussa. VTT sisäiseen β -testaukseen Gradesia käyttävä ohjelmaversio tulee kulu-
van vuoden kesäkuun alussa. Ulkopuolisten yhteistyökumppanien testattavaksi ohjel-
mistoa tarjotaan 1.9.1998 alkaen. Testauksen lisäksi Gradesin käyttöönottoon liittyviin
tehtäviin kuuluu nykyisten laitesymbolikirjastojen konvertoiminen Gradesille soveltu-
vaan muotoon ja nykyisten simulointimallien siirtäminen uuteen järjestelmään. Malli-
kannan siirtäminen joudutaan tekemään manuaalisesti piirtämällä mallit uudestaan.

Virheilmoitusten käsittelyyn rakennetaan hierarkkinen järjestelmä, joka näyttää käyttäjäl-
le ohjelmiston tuottamat virheilmoitukset selkokielellä käyttäjän haluamassa laajuudes-
sa. Toimenpiteitä vaativiin virheilmoituksiin lisätään käyttäjää opastavat avustustekstit.

Asynkroninen ajo merkitsee simulointiajon erottamista käyttöliittymästä siten, että
käynnissä oleva simulointiajo ei hidasta käyttöliittymän toimintaa.

Tehtävä 5

Balasin käyttöliittymä ja tietokanta sallii ohjelmiston käyttämisen ja ajamisen myös
muista sovellutuksista käsin. Excelin kohdalla linkki on jo alustavasti toteutettu. Linkki
vaatii kuitenkin vielä testausta ja kehittämistä. Linkin avulla voidaan esim. tehdä pro-
sessin herkkyysanalyyskejä tai liittää Balas-simulointi osaksi muuta Excel-pohjaista so-
vellusta.

Tehtävät 6 ja 7

Ohjelmistoista on parhaillaan valmistumassa käyttöoppaan ensimmäinen versio. Käyt-
tökokemusten karttuessa sitä on parannettava ja päivitettävä ohjelmiston kehittymisen
myötä. Käyttöopas on myös soveltuvilta osiltaan liitettävä osaksi ohjelmiston avustus-
järjestelmää.

Tehtävä 8

Balas-ohjelmiston laskentaosa sellaisena kun se nyt on on syntynyt vähitellen viimeisten
20 vuoden aikana. Pitkä kehityskaari väistämättä myös näkyy ohjelmistosta. Ohjelmis-
ton uusimmat osat on koodattu käyttäen Fortran 95 -standardia. Pääosa on kuitenkin
Fortran 77 -standardin mukaista. Vanhimista kerrostumista löytyy myös aikaisempien
Fortran-versioiden mukaista koodia. Ohjelmiston ylläpidon ja huollettavuuden kannalta
on välttämätöntä käydä koko ohjelmisto läpi ja poistaa siitä Fortran 95 -standardin vas-
taiset piirteet sekä muutenkin siivota ja dokumentoida sitä.

Tehtävä 9

Balasin nykyinen yksikkömallikirjasto on kuvattu taulukossa 2. Näkyvissä olevia kehi-
tystarpeita on mm. seuraavilla alueilla:

- Paperikoneen lämmöntalteenotto
- Lämpöpumput

- Voimalaitosprosessit
- Sellunvalmistuksen osaproessit
- Geneerisen reaktorimallin edelleenkehitys

Geneeristä reaktorimallia voidaan käyttää osana sellaisia yksikköoperaatiomalleja joissa tapahtuu aineen muuntumista muodosta toiseen. Näitä ovat esim. bioreaktori (biokemiallinen reaktio) tai hierrejauhin (puuaineen liukoisten komponenttien liukeneminen).

Taulukko 2. Balasin laskentamodulit

FIBER PROCESSING	
CALCK, separation with sorption 2	DUO, splitter with two optional outlets
DEBARK, dry debarking drum	FWTANK, feed water tank
HBOX, dilution headbox	MIX, liquid phase or vapour phase mixer
PRESS, press	MIXDIV, storage tank with several inflows and outflows
PULPER, pulper	MIXM, mix and fix outlet mass flow
REACT, generic reactor model	MIXT, mix and fix outlet temperature
REFIN, TMP-refiner	SPLIT, combined mixer and divider
RPDRUM, repulping drum	TANK, storage tank
SORP, separation with sorption 1	
	HEAT EXCHANGE
WEB PROCESSING	
	AIRHEX, approach temperature air heater
CYLDRY, cylinder dryer	APPROI, approach-temperature boiler surface
DEWA, dewatering element	APPHEX, approach temperature heat exchanger
FORMER, former	CONDEN, surface condenser
IMPDR2, impingement dryer#2	COOL, cooling tower
IMPDRY, impingement dryer	EVA, evaporator
WPIT, wire pit	HEAT, heater/cooler
	HEX, counterflow heat exchanger
SEPARATION	MULTI, evaporator
	SHEX, steam-operated heater
CYCLO, centrifugal cleaning	STMIX, direct steam-operated heater
DFILT, disk filter	TSET, heater/cooler
FLASHA, adiabatic flash tank/mixer	
FLASHB, flash tank/mixer with given vapour-to-feed fraction	POWER GENERATION
FLOTA, flotation shell	
FLSDRY, flash dryer	BURNER, oil or gas fired burner
LAVAGE, washing filter	ELGEN, electric generator
TRIAGE, simple separation module	GASCOM, gas compressor
TRIAG2, screening module with thickening ratio	GASTUR, gas turbine
	STETUR, steam turbine
MIXING/SPLITTING	
	AUXILIARY
CONSID, consistency controller	
DESUP, desuperheater	FSET, flow controller
DIVI, divider	MEASU, measurement point
DIVISE, stream divider	PSET, pump/compressor

Tehtävät 10 - 12

Käytön helpottamiseksi simulointiympäristöön täytyy luoda prosessimallikirjasto joka sisältää geneeriset simulointimallit erilaisille paperinvalmistuksen osaprosesseille (esim. kuorimo, TMP-laitos, paperikoneen lähestymisjärjestelmä, jne.). Näistä osaprosesseista

käyttäjä voi sitten leikkaa ja liimaa -periaatteella koota haluamansa prosessikokonaisuuden. Mallikirjasto on jo tekeillä ja sen nykytilanne on esitetty taulukossa 3.

Taulukko 3. Mallikirjaston tilanne projektin alkaessa.

Malli	Tilanne			
	Toimiva simulointimalli	Yksinkertaistettu malli	Suunnittelu ja parametritiedon keruu käynnissä	Ei aloitettu
TMP-laitos	x			
Paperikone	x			
- Paperikoneen LTO	x			
- Paperikoneen märkää		x		
- Märänpään huuva		x		
Hiomon malli		x		
Kuorimon malli		x		
Jäteveden käsittely		x		
Raakaveden valmistus		x		
Lietekulvuri			x	
Vedenkäsittelytekniikat		x		
Voimalaitostekniikat				x
Pastakelttiö ja täyteaineen valmistus			x	
Kemikaalien annostus			x	
Monivaihehaiduttamo	x			
MVR-haiduttamo	x			
Siistaamo	x			

Mallikirjastot nostavat myös esiin tarpeen tehdä hierarkista mallinnusta. Hierarkisessa mallinnuksessa halutusta osaprosessista tehdään yhden lohkon kokoinen ”musta laatikko”, jolle voidaan räätälöidä oma piirrosymboli. Näistä osaprosessilohkoista voidaan sitten koota haluttu laajempi prosessikokonaisuus. Hierarkisiin malleihin on myös tarpeen rakentaa tiedon suojaus, jonka avulla voidaan haluttaessa estää käyttäjien pääsy tutkimaan hierarkisen mallin sisäistä kytkentää ja toimintaa.

Tehtävät 13 ja 14

Ohjelmassa on nyt kaksi vaihtoehtoista ratkaisualgoritmia, puhtaiden simulointiongelmien ratkaisuun soveltuva sekanttimenetelmä, sekä simulointiongelmaa epälineaarisen yhtälöryhmän muodossa ratkova Quasi-Newton -tyyppinen ratkaisija. Quasi-Newton -ratkaisija on tehokas, mutta iterointi saattaa lähteä hajoamaan, jos lähtöpiste on liian kaukana ratkaisusta. Sekanttimenetelmä saattaa olla hidas, mutta suppenee useimmiten fysikaalisesti mielekkääseen ratkaisuun, jos sellainen on olemassa. Sekanttimenetelmä ei kuitenkaan kykene käsittelemään mitoitusongelmia, ts. simulointiongelmia joihin käyttäjä on lisännyt omia sivuehtojaan. Hankalissa mitoitusongelmissa saattaa olla tarpeen hakea ensin sekanttialgoritmilla jokin jatkuvuustila ja lisätä sitten vasta mukaan mitoitus ehdot ja jatkaa Quasi-Newton ratkaisijalla. Kokematonta käyttäjää voisi auttaa, jos ohjelmaan rakennettaisiin ”ratkaisua automatiikka”, joka prosessin numeerisen käyttäytymisen pohjalta itse valitsisi tapaukseen parhaiten soveltuvan ratkaisualgoritmin tai niiden yhdistelmän.

Eräs Quasi-Newton ratkaisijaan liittyvä erillisongelma, joka odottaa ratkaisua, on algoritmin vaatiman linearisoidun prosessimallin luonti. Nyt se lasketaan numeerisesti per-

turboimalla simuloitavaa prosessia koko iterointimuuttuja-avaruudessa. Tehtävä on numeerisesti raskas. Laskentaa voidaan nopeuttaa tekemällä linearisointi laite kerrallaan ja yhdistämällä nämä linearisoidut osamallit. Asiaan liittyvä pro-gradu -tutkielma on työn alla ja valmistuu vuoden 98 kevätkauden aikana.

Tehtävä 15

Prosessin tilan estimointiongelmia voidaan lähestyä joko paikallisen tai globaalin sovittamisen suunnasta. Suoraviivaisempi vaihtoehto näistä kahdesta on sovittaa paikallisesti laiteparametrit siten, että lähtevän (lähtevien) virtojen arvot vastaavat mitattuja. Globaalissa sovittamisessa oletetaan, että jotain ilmiötä kuvaavat laiteparametrit (esim. liukoisien aineen adsorptio kuituun) pysyvät samoina riippumatta laitteen sijainnista prosessissa ja etsitään näille parametreille sellaiset arvot, jotka parhaalla mahdollisella tavalla toteuttavat tehdyt prosessimittaukset.

Paikallinen sovittaminen voidaan tehdä lisäämällä sopiviin laitemalleihin halutut laiteparametrit mitatusta prosessidatasta ”takaperin” laskeva osa. Paikallisesti sovittavien mallien käyttöönotto edellyttää käyttöliittymältä joustavia laitemäärittelyikkunoita.

Globaali sovittaminen (Data Reconciliation) on oma tieteenhaaransa. Kirjallisuudesta löytyy runsaasti erilaisia tarkoitukseen laadittuja algoritmeja. Sopivan algoritmin valitsemisen ja implementoinnin lisäksi täytyy käyttöliittymään ja prosessitietokantaan rakentaa tehtävän edellyttämät valmiudet.

Tehtävä 16

Balas-ohjelmistoon on opinnäytetyön muodossa rakennettu työkalu vesien optimaalista allokointia varten. Työkalun avulla voidaan käytettävissä olevien vesien ja vedenkäyttötarpeiden yhteensovittaminen tehdä parhaalla mahdollisella tavalla. Kehitettyä työkalua on testattu ja sen on todettu toimivan. Työkalu vaatii kuitenkin jatkokehitystyötä ennen kuin se voidaan ottaa laajempaan käyttöön.

Tehtävä 17

Balas sisältää tällä hetkellä kaksi erilaista aineominaisuustietopankkia. CTP-tietopankki sisältää tärkeimmät paperinvalmistuksessa käytettävät aineet ja kemikaalit. Toinen tietopankki on otettu Reid, Prausnitz ja Sherwoodin kirjasta Properties of Gases and Liquids (3rd Edition, McGraw-Hill, New York, 1977). Se sisältää 468 lähinnä orgaanisen yhdisteen perustiedot. Tämä tietopankki pitäisi päivittää, koska em. kirjasta on ilmestynyt uusi painos uusine tietopankkeineen. Molemmat tietopankit ovat käyttäjälle avoimia. Niihin voidaan lisätä uusia komponentteja ja muuttaa olemassa olevien komponenttien tietoja. Tietopankkien hallinnan kannalta parempi vaihtoehto olisi mahdollisuus luoda käyttäjän omia tietopankkeja joita voisi käyttää ”virallisten” tietopankkien rinnalla.

Aineominaisuuslaskentaan liittyvä erillistarve on entropialaskennan lisääminen nykyiseen estimointirutiinivalikoimaan.

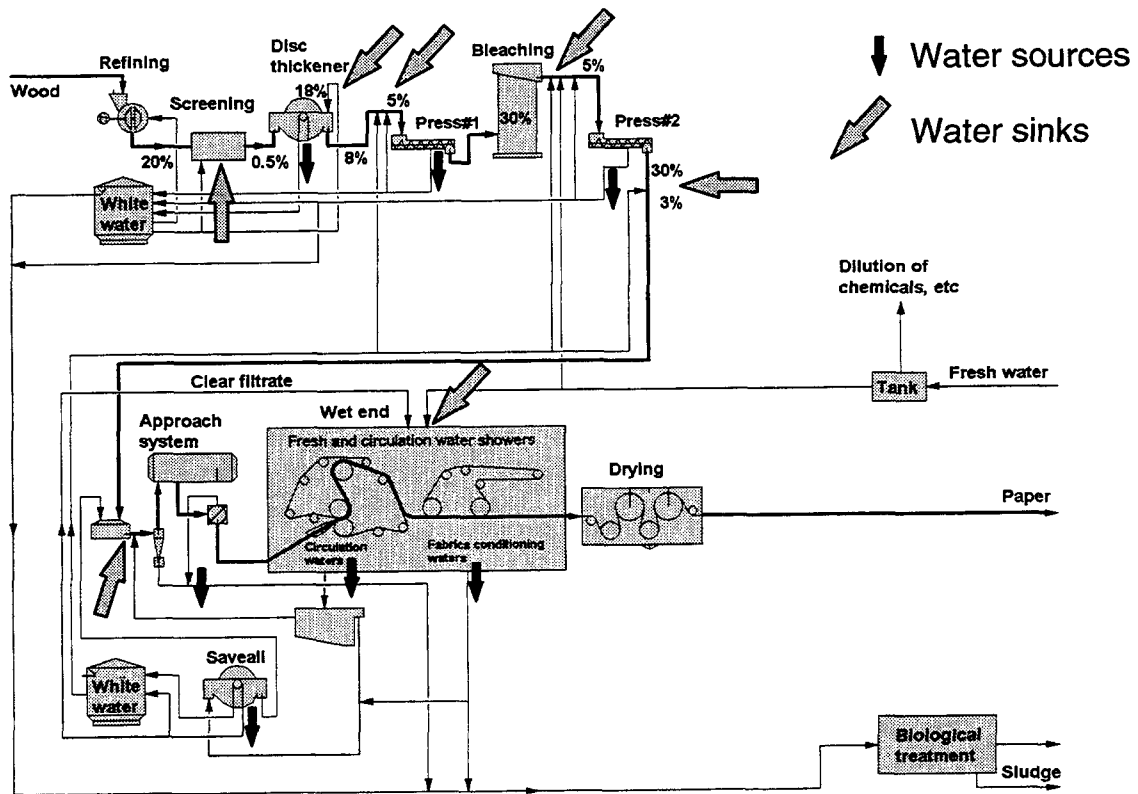
Tehtävä 18

Balas-APMS -integrointi siten, että staattisesta simuloinnista voidaan siirtyä suoraan dynaamiseen simulointiin lisäämällä simulointimalliin dynaamisen simuloinnin tarvittava tieto (esim. säiliöiden tilavuudet, säätöjärjestelmät, jne.)

4. Esimerkki simulointityökalujen käytöstä:

Vesien kierrätys TMP-pohjaisessa integraatissa

Tarkasteltavan prosessin yksinkertaistettu virtauskaavio on esitetty kuvassa 2. Tärkeimmät vedenkäyttökohteet ja kohteet, joissa vettä poistuu prosessista on näytetty nuolilla.



Kuva 2. TMP-pohjaisen integraatin tärkeimmät vedenkäyttökohteet ja vesilähteet

Vettä tarvitaan lähinnä laimennuksiin ja pesuihin. Tarvittava vesimäärä riippuu laimenustarpeesta ja sitä voidaan varioida vain suppeissa rajoissa. Veden laatu tietyssä käyttökohteessa ei normaalisti ole kovin kriittinen tekijä, kunhan laatu on järkevissä rajoissa. Poikkeuksen muodostavat tietyt paperikoneen märkäpään voitelu- ja puhdistussuihkut. Tyypillinen vedenkulutus modernin paperikoneen märkäpäässä on $10 \text{ m}^3/\text{t}$, josta $5 - 6 \text{ m}^3/\text{t}$ kemiallisesti puhdistettua vettä.

kulutuksen kannalta kriittisiä kohtia ovat valkaisuun menevä massa ja paperikoneen nollavesi. Häiriöaineiden vaikutukset prosessiin vaihtelevat häiriöaineesta toiseen eikä yksiselitteisiä rajoja sallituista häiriöainepitoisuuksista voida vielä antaa. Cactus-ohjelman tutkimushankkeet tulevat toivottavasti lisäämään tietoa ja ymmärtämystä tällä alueella.

Tässä esitettävässä tarkastelussa näkökulma on metodologinen ja tarkastelun kohteena ovat ainoastaan liunneen orgaanisen ja epäorgaanisen aineen pitoisuudet. Konsentraatioraja-arvot orgaaniselle liunneelle aineelle olivat 750 mg/l paperikoneen viiravedessä ja 2200 mg/l valkaisuun menevässä massassa. Liukoiset aineet eivät kuitenkaan ole välttämättä kaikkein keskeisimpiä komponentteja paperikoneen ajettavuuden ja laadun kannalta. Hienoaine, "krylli" ja kolloidiset aineet ovat tässä suhteessa todennäköisesti hankalampia. Näiden aineiden vuorovaikutus kuitumateriaalin kanssa on myös voimakkaampaa. Esitettävistä laskelmista ei näin ollen saa vetää liian pitkälle meneviä johtopäätöksiä.

Vesikiertojen järjestelyn kannalta mielenkiintoisia veden käyttökohteita ovat TMP-laitoksen puolella kiekkosaostimen irroitussuihku- ja luiskavedet sekä valkaisua edeltävän puristimen ja katkaisupuristimen etulaimennukset ja paperikoneen puolella suihkuvedet. Vaihtoehtoisina vesilähteinä tässä tarkastelussa on käytetty paperikoneen ja TMP-laitoksen kirkassuodosta sekä TMP-laitoksen puristimien suodoksia.

Ensimmäisessä kytkentävaihtoehdossa käytetään puhdasta vastavirtakytkentää. Paperikoneen ylimääräinen kirkassuodos johdetaan katkaisupuristimen (Press#2) etulaimennukseen ja tämän suodos edelleen valkaisua edeltävän puristimen (Press#1) etulaimennukseen sekä kiekkosaostimen irroitussuihku- ja luiskavesiksi.

Vesien käyttö ja konsentraatiot on esitetty taulukossa 4. Taulukosta on jätetty pois märkään suihkuille menevä kirkassuodos. Simuloinnissa kokonaistuoreveden käyttö on asetettu sellaiselle tasolle, että asetettuja konsentraatiorajoja ei ylitetä. Tällä vesikytkennällä konsentraatiopullonkaulaksi osoittautuu valkaisua edeltävä massa. Viiraveden konsentraatio on huomattavasti sallitun arvon alapuolella.

Vaihtoehtoisen vesikytkennän löytämiseksi prosessista laadittiin simulointimalli, johon rakennettiin sisään kaikki mahdolliset vesikytkennät taulukon 4 vesilähteiden ja vedenkäyttökohteiden välille. Simulointimalli ratkaistiin optimoivalla ratkaisijalla, jonka annettiin jakaa käytettävissä olleet vedet eri vedenkäyttökohteiden kesken siten, että kokonaistuoreveden määrä minimoitui, kuitenkin sallittuja konsentraatiorajoja ylittämättä. Optimoivan ratkaisijan ehdottama vedenkäyttöratkaisu on esitetty taulukossa 5.

Taulukko 4. Vesien jakautuma ja konsentraatiot vastavirtatapauksessa

Vesilähde	Häiriöaine-pitoisuus		Käytettävissä oleva vesi	Käyttökohde					
	Orgaaninen	Epä-organinen		Suihkut	Press#1 etulaimennus	Press#2 etulaimennus	Kiekkosaostajan luiskavedet	TMP nollavesi	Jäteveden käsittely
	mg/l	mg/l		kg/s	kg/s	kg/s	kg/s	kg/s	kg/s
Tarvittava määrä				37,7	23,2	50,3	21,5		
Tuorevesi			35	35					
Lauhde paperikoneen lämmöntalteenotosta			2,7	2,7					
PK kirkassuodos	368	1347	38,7			38,7			
Press#2 suodos	1102	2335	51,4		23,2	11,5	16,5	0,16	
Press#1 suodos	2200	2433	51,5				5	46,5	
TMP kirkassuodos	3667	2567	34,4						34,4

Taulukko 5. Vesien jakautuma ja konsentraatiot optimoidussa tilanteessa

Vesilähde	Häiriöaine-pitoisuus		Käytettävissä oleva vesi	Käyttökohde					
	Orgaaninen	Epä-organinen		Suihkut	Press#1 etulaimennus	Press#2 etulaimennus	Kiekkosaostajan luiskavedet	TMP nollavesi	Jäteveden käsittely
	mg/l	mg/l		kg/s	kg/s	kg/s	kg/s	kg/s	
Tarvittava määrä				29,4	23,2	50,3	21,5		
Tuorevesi			26,7	26,7					
Lauhde paperikoneen lämmöntalteenotosta			2,7	2,7					
PK kirkassuodos	752	1820	30,4		23,0		7,4		
Press#2 suodos	2598	3129	51,4			12,5		38,9	
Press#1 suodos	2170	2300	51,5			37	13,5	1	
TMP kirkassuodos	4767	3292	26,2						26,2

Tässä vaihtoehdossa paperikoneen ylimääräistä kirkassuodosta käytetään pääasiassa valkaisua edeltävän puristimen etulaimennukseen. Ylijäävä kirkassuodos käytetään TMP-laitoksen kiekkosuotimen irroitussuihkuilla ja luiskavetenä. Näin toimittaessa tulee valkaisua edeltävän puristimen suodoksesta niin puhdasta, että sitä voidaan käyttää katkaisupuristimen etulaimennukseen. Tällä kytkennällä saavutettava tuoreveden säästö on noin 2 m³/t.

VÄHÄVETISEN PAPERIKONEEN VESIJÄRJESTELMÄN DYNAMIIKAN TUTKIMINEN - PMSY 01

Ismo Laukkanen,
VTT Automaatio,
PL 1301, 02044 VTT
Puh.: 09-456 6564, Faksi: 09-456 6752
e-mail: ismo.laukkanen@sah.vtt.fi

Abstract: Enhancement studies on operation and control of water usage in closed cycle paper mills

The dynamics of pulp and water systems of a closed cycle paper mill was studied in the project using a detailed simulation model. The model covers the main parts of the manufacture of the body paper from the pulp containers to the rollers of a paper machine. The main adjustments of the process and parts of the automation are included in the simulation model. The first application of the model was the preliminary training of the operators of the mill. The objective of the training was to develop the process control and to teach, by the aid of the model, the operation of the new mill under different operating conditions. Valmet Datamatic XD process control system, commercially available, was used in the training for operation of the simulator, due to which the training was realistic. The same simulation model was used for analysis of the dynamics of the water consumption of the mill under different, which are normal operation, change of the quality, breaks in the machine, and the process and equipment failures. The model was also used for investigation of interfering substances in the flow networks of the mill. All the simulations were carried out before the mill start-up with the APMS software developed by VTT Automation. Dynamic simulation appeared to be an efficient method for validation of the process and automation planning of a closed cycle paper mill, as well as for training of operators. Due to proper training the start-up of the mill is easy. The methods developed in the project for water cycles and quality management of a paper machine are directly applicable for other corresponding process plants

1. Projektin tausta

Projektin lähtökohtana oli uusi suunnitteluvaiheessa oleva paperitehdas, jonka toimintarajat ympäristökuormituksen suhteen olivat erittäin tiukat. Tehtaan ympäristökuormituksen minimoinnin kannalta tarkka vedenkäytön hallinta eri toimintatilanteissa on ydinkysymyksiä. Tehdas oli massa- ja vesijärjestelmien prosessiltaan uudentyypinen, joten prosessin dynamiikasta ja hallittavuudesta ei ollut olemassa tehdasmittakaavan kokemuksia. Dynaaminen simulointimalli nähtiin hyväksi työkaluksi tehtaan operaattoreita kouluttamiseen ja prosessidynamiikan tutkimiseen.

2. Projektin tavoitteet

Projektin tavoitteena on tutkia vähävetisen paperitehtaan dynamiikkaa ja hallittavuutta tehtaanlaajuista simulointimallia käyttäen. Simulointimallin käytölle asetettiin seuraavanlaisia tavoitteita:

- Tutkia dynaamisen simuloinnin avulla tahdasprosessin toimivuutta eri ajotilanteissa, joita olivat normaaliajo, lajinvaihdot, katko koneella sekä prosessi- ja laitehäiriöt. Lisäksi haluttiin tutkia tehtaan tuorevedenkäytön tason vaikutusta massa- ja vesijärjestelmien dynamiikkaan eri ajotilanteissa.
- Käyttää simulointimallia operaattorien koulutuksen tukena siten, että mallia ajetaan oikean prosessinohjausjärjestelmän näyttöjen kautta. Kokonaistavoitteena oli perehdyttää operaattorit uuden tehtaan toimintoihin, dynaamiseen käyttäytymiseen sekä laajentaa osaamista. Kohderyhmänä olivat tehtaan ajamisesta vastuulliset operaattorit.
- Simuloida tiettyjen häiriöaineiden etenemisen dynamiikkaa, niiden akkumuloitumista systeemiin ja tasapainopitoisuuksia (steady-state). Analyysisimulointeja tehtiin eri tuoreveden käyttötasolla. Simulointimallissa voidaan helposti syöttää minkä tahansa raaka-aineen (raakavesi, mekaaninen tai kemiallinen massa, hylky tai kemikaalit) mukana häiriöainetta, jolle annetaan tietty retentoituminen erotusoperaatiossa (esim. suotimella). Aineiden pitoisuuksia ja niiden dynamiikkaa voidaan seurata esim. tehtaan eri säiliöiden osalta.

3. Projektin toteutus

Projektin toteutus koostui seuraavista osakokonaisuuksista:

1. *Tehtaanlaajuisen dynaamisen simulointimallin rakentaminen.* Erityistavoitteena oli paperitehtaan vedenkäytön dynamiikan simulointi ja hallinnan kehittäminen eri toimintatilanteissa. Simulointimalli toteutettiin APMS -ohjelmistolla tehtaan suunnitteluprojektin aikana.
2. *Simulointimallin liittäminen automaatiojärjestelmän työasemaan (Valmet Damatic XD).* Kehitettyä simulointimallia voitiin operoida prosessinohjausjärjestelmän ja oikeiden näyttöjen kautta, mikä teki käyttäjäkoulutuksesta hyvin realistisen.
3. *Mallin soveltaminen* käyttäjäkoulutukseen ja prosessin dynamiikan analysointiin.
4. *Mallin tarkentaminen ja jatkokehitys.*

Simulointimallia käytettiin myös prosessi- ja automaatio suunnittelun validointiin hyvin tuloksin. Ensimmäinen vaihe toteutui teknisiltä yksityiskohdiltaan suunnitelman mukaisesti.

3.1 Tehtaanlaajuisen prosessimallin rakentaminen

Paperikoneen massanvalmistus- ja lähestymisjärjestelmiä tarkasteltiin tehtaanlaajuisen tason mallilla. Mallia käytettiin erityisesti vedenkäytön dynamiikan tutkimiseen ja sen vuoksi tehtaan massa- ja vesijärjestelmät sekä vedenkulutus oli kuvattu hyvin yksityiskohtaisesti.

Malli kattaa yksityiskohtaisella tasolla koko tehtaan vedenkäyttökohteet ja siinä ovat mukana seuraavat tehtaan osat:

- Mekaanisen massan valmistus ja sellun lietto vedenkuluttajina
- Lähestymisjärjestelmä massatorneilta sekoitussäiliöön
- Kiertovesijärjestelmä (kokonaisuudessaan)
- Hylkyjärjestelmä (kokonaisuudessaan)
- Tuoreveden valmistus
- Lämminvesijärjestelmä
- Lyhyt kierto
- Paperikone (formeri, puristinosa ja kuivapää)
- Pulpperit
- Paperikoneen suihkuvedet
- Prosessin tärkeimmät säädöt (yht. 57 säätöpiiriä)

APMS ohjelmalla toteutettu simulointimalli rakentuu tietyssä olosuhteessa (paine, lämpötila ja koostumus) ja tietyllä korkeudella (metrejä tietystä 0-tasosta) olevista pisteistä (ns. termohydrauliset pisteet) ja niitä yhdistävistä laitteista (esim. pumppu, putki tai venttiili). Laitteille annetaan tyypillisesti dimensio- ja toiminnallisia ominaisuuksia kuvaavia tietoja (esim. pumpun nostokorkeus tai venttiilien kiinnimenoaika). Laitteisiin ovat liittyvien pisteiden mukaisesti tietyllä tehtaan korkeustasolla. Näin tehtaan simulointimallista muodostuu todellisen putkiverkon kaltainen virtausverkko, jolle kullakin aikaaskeleella (tyypillisesti 0.3 s) ratkaistaan massan, energian ja momentin jatkuvuusyhtälöt (Taulukko 1). Laitteiden ja putkien dimensioid määräävät virtausdynamiikan ja -viiveet tehtaan eri osissa (ns. mekanistiset mallit).

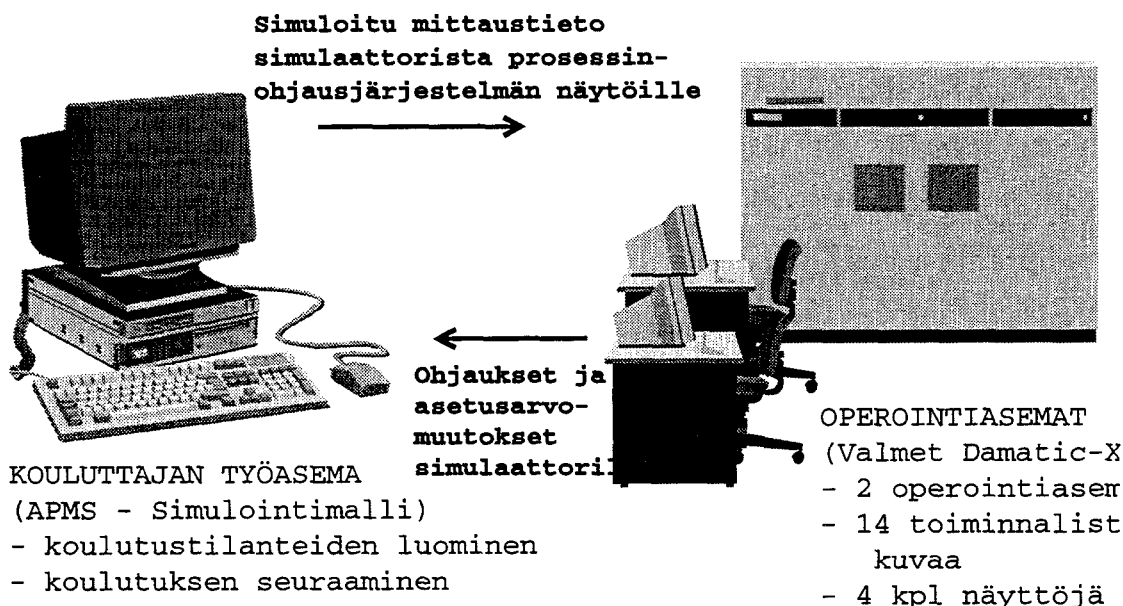
<i>Komponentti tai laite</i>	<i>Lukumäärä simulointimallissa</i>
Termohydrauliset pisteet	245
Tankit/tornit	41
Putket	133
Pumput	37
Säätöventtiilit	92
PI – säätimet	57
Prosessimittaukset	104
Binääri signaalit	214
Analogia signaalit	918

Taulukko 1. Simulointimallin laajuus prosessilaitetasolla

3.2 Mallin liitanta automaatiojärjestelmän työasemaan

Malli tehtiin ennen laitoksen käynnistymistä ja sen ensimmäinen sovelluskohde oli operaattorien alkukoulutus. Malli toimi UNIX työasemassa, joka liitettiin koulutukseen varattuun prosessinohjausjärjestelmän työasemaan (Valmet Damatic XD + Ethernet kortti). Mallia voitiin ajaa prosessinohjausjärjestelmän kautta siten, että mittaustietoa tuotiin simulaattorista ohjausjärjestelmän näytölle ja simulaattoria ajettiin ohjausjärjestelmän kuvista. Aktiivisia kuvia oli n. 14 kattaen prosessin tärkeimmät osat.

Mitattavia muuttujia tuotiin näytölle n. 150 ja ohjauspositioita oli n. 50. Lisäksi pinnankorkeuksien palkkinäytöt yms. ohjausjärjestelmän toiminnallisuus olivat mukana. Kouluttaja voi ohjata koulutusta UNIX työaseman näytöltä, jonka kautta prosessiin voitiin aiheuttaa erilaisia häiriöitä mm. katkotilanteita. Nämä häiriöt tulivat koulutettaville esille ohjausnäyttöjen ja trendien kautta.



Kuva 1. Koulutussimulaattorijärjestelmän rakenne

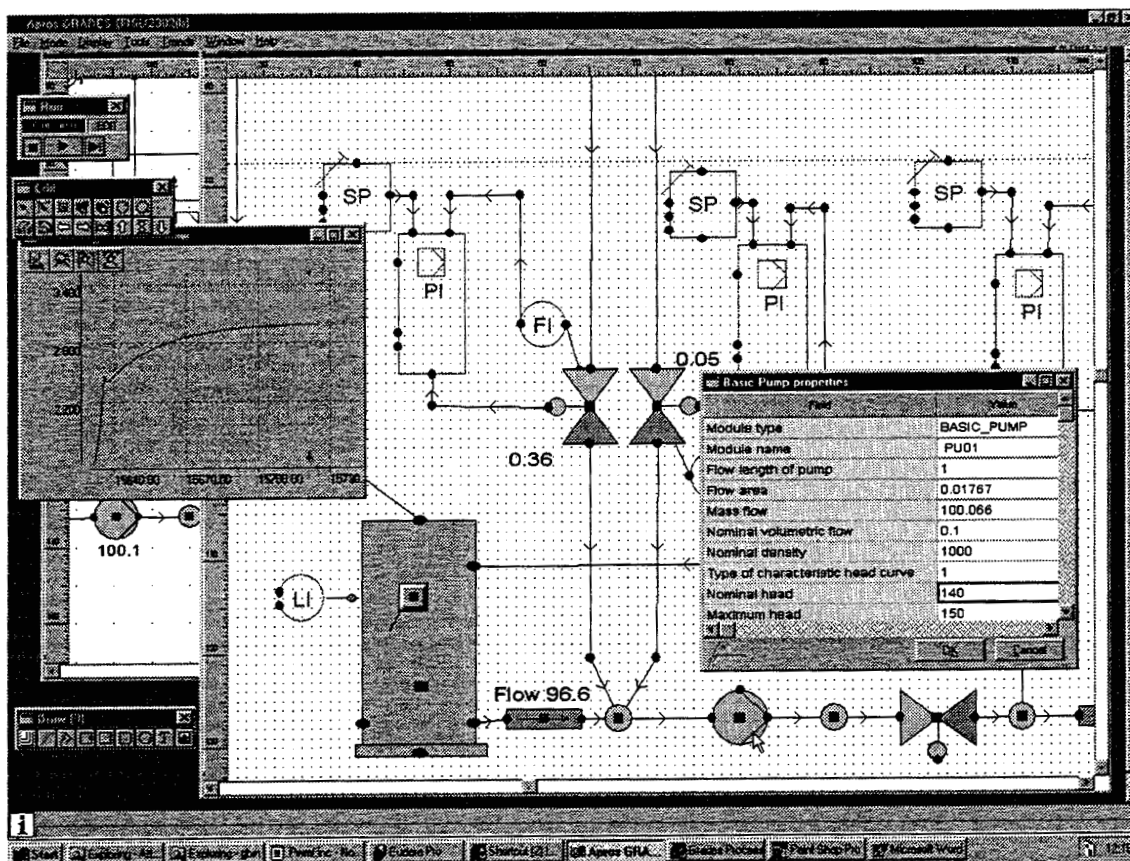
3.3 Mallin käyttö alkukoulutukseen

Operaattorit pääsivät simulaattorin avulla opettelemaan vähävetisen prosessin ja erityisesti sen vedenkäytön hallintaa etukäteen oikeiden ohjauskuvien avulla. Laitoksen käynnistyessä he olivat valmiimpia toteuttamaan entistä tarkempaa, koko tehtaan kattavaa vesitaloutta. Vedenkäytön optimointi on tiukkojen ympäristönormien täyttämiseksi erittäin tärkeää.

Alkukoulutusjaksosta saatiin arvokasta käytännön palautetta operaattoreilta, jotka tulevat niitä jatkossa käyttämään. Operaattorit oppivat myös kuinka ja mistä ohjausjärjestelmän kuvista prosessin eri osia voidaan hallita.

3.4 Mallin käyttö prosessidynamiikan analysointiin

Mallilla tutkittiin prosessin- ja automaattioratkaisujen toimintaa eri ajotilanteissa. Mallinnuksen yhteydessä tehtaan prosessi- ja automaattiosuunnittelu tuli verifioitua. Mallin rakentaminen antoi tärkeää tietoa monimutkaisen prosessin toiminnasta ja dynamiikasta.



Kuva 2. Prosessidynamiikan analysoinnissa simuloituja muuttujia seurataan trendien ja simulointikaavioon tulostettujen muuttujien eli monitorien (kuvassa Flow 96.6) avulla. Simulointia ohjataan suunnittelukäyttöliittymän kautta (kuvassa APMS-Grades).

4. Projektin tulokset

Tutkimustuloksia ja projektissa kehitettyjä laskentamalleja hyödynnetään projektin jatkovaiheissa. Jatkossa niitä voivat hyödyntää myös Suomen metsä- ja kemiallisen prosessiteollisuuden yritykset, prosessiteollisuuden laitetoimittajat sekä prosessiteollisuuden suunnitteluyritykset. Tutkimuksen pohjalta on toteutettu simulointimallihankkeita, jotka pohjautuvat projektissa kehitettyihin simulointimalleihin ja -menetelmiin.

Tutkimuksen tuomat työmenetelmät vesikiertoihin ja paperikoneen laadun hallintaan liittyen ovat suoraan sovellettavissa muihin vastaaviin prosessilaitoksiin. Kehitettyä

simulointiympäristöä voidaan jatkossa käyttää sellu- ja paperiprosessien muidenkin ongelmien tutkimiseen ja ratkaisemiseen.

5. Jatkosuunnitelmat

Tutkimuksen aikana kartoitetaan missä eri sovelluskohteissa kehitettyjä mekanistisia simulointimalleja voidaan parhaiten hyödyntää ja mille tarkkuudelle kussakin kohteessa ja käyttötarkoituksessa on syytä mennä. Samalla selvitetään mitkä ovat käytetyn työmenetelmän rajoitukset. Projektissa kehitettyjä menetelmiä tullaan hyödyntämään mm. TEKES -projektissa "KnowPap - paperitekniikan ja tehtaan automaation oppimisympäristö".

6. Julkaisut ja raportit

Projektissa kehitettyjä työmenetelmiä ja saatuja tuloksia on julkaistu seuraavissa raporteissa ja artikkeleissa:

Laukkanen, I., Lappalainen, J. and Juslin, K., Using a dynamic simulation model in a plant design project - A case study, Accepted to be published in CHISA'98 13th International congress of chemical and process engineering 23-28.8.1998, Prague, 10 s.

Laukkanen, I., Lappalainen, J. and Juslin, K., Simulation of stock and white water system dynamics of a modern paper mill - a case study, Proceedings of the Eurosim'98 simulation congress. Vol 1, 130-139, 14-15.4.1998, Espoo, Finland, 9 s.

Laukkanen, I., Special characteristics of process simulation; steady-state and dynamic models (In Finnish), INSKO-Course Simulation and modelling in the pulp and paper industry, 27.11.1997, AEL-INSKO, Helsinki, Finland, 18 s.

Laukkanen, I., Silvennoinen, J., Lappalainen, J., ja Juslin, K., Enhancement studies on operation and control of water usage in paper mills, Proceedings of Tappi Engineering and Papermaker's Superconference 1997, 6-9.10.1997 Nashville, Tennessee, 67-73

Laukkanen, I., Improving operation and control of water usage in a closed cycle paper mill – a case study, Proceedings of the 1st International Johan Gullichsen Colloquium, Espoo, Finland, 4-5.9.1997, 7 s.

Laukkanen, I., Lappalainen, J., Silvennoinen, J. and Juslin, K., Dynamic simulation and the paper industry - Applications and Possibilities (In Finnish), Automation 97, Helsinki, 23. - 25.9.1997. Helsinki, Finnish Automation society, 1997. 6 s.

Laukkanen, I., Mihin dynaamisen prosessimallit soveltuvat, INSKO - kurssi Sellu- ja paperiprosessien simulointi, Espoo, 9-10.4.1997, AEL-INSKO, 17 s.

Silvennoinen, J., Case - Simuloinnin käyttö paperitehdasprojektissa, INSKO - kurssi Sellu- ja paperiprosessien simulointi, Espoo, 9-10.4.1997, AEL-INSKO, 8 s.

PAPERIKONEEN LÄMMÖNTALTEENOTTOSYSTEEMIN OPTIMOINTI - PMSY 02

Henrik Pettersson
Valmet Oyj Pansio
20240 Turku
Puh.: 02-3312653 Faksi: 02-240 1041
e-mail: henrik.pettersson@valmet.com

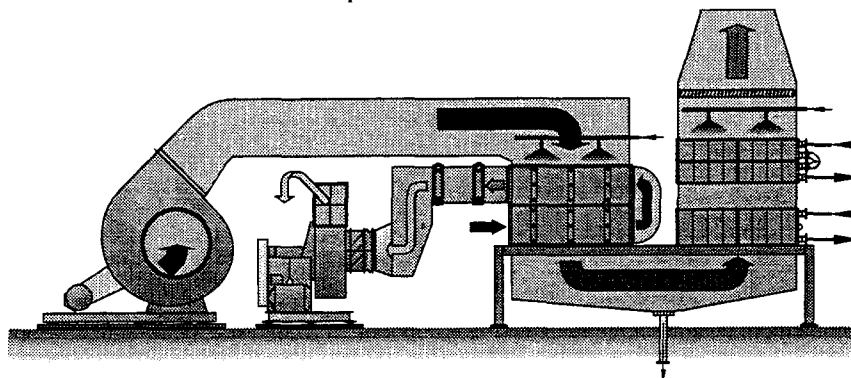
Abstract: Optimization of Paper Machine Heat Recovery System

Conventionally the energy content of paper and board machine dryer section exhaust air is recovered in the heat recovery tower. This has had a major contribution to the overall energy economy of a paper machine. Modern paper machines have already reached momentary record speeds above 1700 m/min, and speeds above 2000 m/min will be strived to. This is possible by developing new efficient drying technologies. These will require new solutions for the heat recovery systems. At the same time requirements for new heat recovery solutions come from the gradually closing of paper mill water circulation systems. In this project a discrete tool based on optimization is developed, a tool for analyzing, optimizing and dimensioning of paper machine heat recovery systems for different process conditions. Delivery of a paper machine process requires more and more transferring of process knowledge into calculation model parameters. The overall target of the tool is to decrease the energy consumption considering new drying technologies and the gradually closing of water circulation systems.

1. Taustaa

Paperikoneen kuivatusosan poistoilman sisältämästä energiasta sadaan talteen suuri osa (50-70%) lämmöntalteenottosysteemin avulla. Tällä energiasisällöllä on olennainen merkitys paperitehtaan kokonaistaloudellisuuteen. Lämmöntalteenottojärjestelmän (LTO) tarkoitus on siten alentaa tehtaan primäärienergian kulutusta hyödyntämällä prosessin jätelämpöä taloudellisesti kannattavalla tavalla. Yhden sanomalehtipaperitonin valmistuksessa paperikone kuluttaa 1,6 t höyryä, 500 kWh sähköä ja 30 t ilmaa. Lähes kaikki energia kuluu paperin kuivatukseen, mikä tekee kuivatusosasta paperikoneen ylivoimaisesti suurimman energiankuluttajan. Noin 80 % tästä energiasta tuodaan kuivatusosan sylintereille primäärihöyrynä. Loppu tulee kuivatusilmana, vuotoilmana ja paperiradan mukana. Valmet Pansiolla on LTO:n optimointiohjelmistot, joiden avulla asiakkaille optimoidaan LTO-järjestelmä huomioiden tehdaspaikkakunnan lämpötilan pysyvyys. Ohjelman avulla määritetään eri lämmityskohteiden, huuvin korvausilman, prosessiveden, kiertoveden sekä nollaveden lämmönvaihtimien kytkennät huomioiden myös investointikustannukset, kuva 1.

CAHR Heat Recovery Overpressurized Tower



PAN 1356
HPn 044 HRY

Kuva 1. Lämmöntalteenottotornin rakenne

Nykyisissä paperitehtaissa kuivatusosan energiantarve on tasolla 3500-5000 kJ/kg haihdutettua H₂O. Tavoitteena on alentaa tämä tasolle 3000 kJ/kg H₂O. Edellytyksenä on tällöin LTO-systeemin tehokas hyväksikäyttö.

1.1 Uudet haasteet toimintaympäristössä

Paperikoneen eri osien tehokas kehitystyö on mahdollistanut sen, että viime vuosina ovat uusien paino- ja kirjoituspaperikoneiden ajonopeudet nousseet merkittävästi. Nykyaikaiset paperikoneet ovat jo saavuttaneet ennätysnopeuksia hetkellisesti yli 1700 m/min. Yli 2000 m/min nopeuksia pyritään ottamaan käyttöön, kuitenkin säilyttämällä kuivatusosan pituus ennallaan.

Tämä on mahdollista vain kehittämällä uusia kuivatusmenetelmiä. Useita potentiaalisia vaihtoehtoja on jo käytettävissä, esimerkiksi päällepuhallus. Uusien osaprosessien mukaanotto paperinkuivatukseen vaatii suuria muutoksia LTO-järjestelmiin.

Vaatimukset LTO-järjestelmien uusista prosessiratkaisuista ovat tulleet esiin myös sen johdosta, että yhä suuremmassa laajuudessa paperitehtaiden vesikiertoja pyritään sulkemaan käyttämällä prosessivesien sisäistä puhdistusta ja kierrätystä. Tällöin raakaveden tarve pienenee ja puhdistettu vesi on lämpöistä, jolloin nykyisenlaista tuoreveden lämmitystä LTO:ssa ei tarvita tai tarvitaan vähemmän.

Kuivatusosan poistoilman johtamista LTO:n ohitse ulos ei voi puolustaa, vaan päinvastoin kestävä kehityksen periaatteen mukaisesti suunta pitäisi olla kohti entistä pienempiä energiapäästöjä.

Lisäksi vesien jäähdytysprosessit ja niiden soveltaminen osaksi paperitehtaan energianhallintajärjestelmää ovat vesikiertojen sulkemisen myötä tulossa tärkeiksi.

2. Tavoitteet

Projektin tavoitteena on yhteistyössä Valmet Air Systemsin ja Åbo Akademin laitetekniikan laitoksen välillä kehittää diskreettiseen optimointiin perustuva prosessisuunnittelun työkalu, jolla voidaan systemaattisesti analysoida, optimoida ja mitoittaa paperikoneen kuivatusosan LTO-järjestelmä eri prosessiolosuhteissa.

Tavoitteena on energiankulutuksen pienentäminen huomioiden uudet kuivatusteknologiat sekä vesikiertojen asteittainen sulkeminen. Paperikoneprosessin toimittaminen edellyttää yhä enemmän prosessitietämyksen siirtämistä laskentamallien parametreiksi. Laskentatyökalulla voidaan nopeasti haarukoida asiakkaille erilaisia kilpailukykyisiä LTO:n vaihtoehtoja, joiden takaisinmaksuaika on riittävän lyhyt kilpaillakseen tuotannollisten investointien kanssa.

3. Projektin toteutus

Åbo Akademin laitetekniikan laitoksella on prof. Tapio Westerlundin johdolla kehitetty Mixed Integer Non-Linear Programming (MINLP) sekalukuoptimointimenetelmiä, joilla monimutkaisia prosessijärjestelmiä voidaan optimoida. Tätä soveltamalla projektissa kehitetään sekalukuoptimointiin perustuvaa optimointimallia prosessisuunnittelun työkaluksi.

Strategiaksi on valittu rakentaa superstrukturi, jonka osat ovat toisaalta sarjaankytkettyjen eri kuvatusmenetelmien muodostama linja paperiradan märästä päästä kuivan paperin rullaimelle asti ja toisaalta lämmöntalteenottojärjestelmä. LTO-osa on rakenteeltaan lämmönsiirrinverkkomalli (Heat Exchanger Network), jossa kuivatusosalta tulevat lämpöä sisältävät virrat ja lämpöä tarvitsevat prosessivirrat kohtaavat. Rakennetun superstruktuurin avulla voidaan kuivatusta ja lämmöntalteenottoa tarkastella yhtäaikaaisesti kokonaisuutena ja etsiä sille kokonaistaloudellisesti optimaalinen rakenne. LTO-verkkoon on rakennettu sekä lämpöä luovuttaville että lämpöä tarvitseville prosessivirroille yhteinen, diskreettinen lämpötilaintervallimalli.

Ylläkuvattua superstruktuuria varten on laadittu ohjelmistoa, jonka avulla eri osaprosessit voidaan kirjoittaa Åbo Akademiassa kehitettyä alfa-ECP- (Extended Cutting Plane) leikkaustasomenetelmää varten. Ohjelmiston avulla generoidaan optimointitehtävä yksityiskohtaisesti algoritmin tarvitsemaan muotoon.

4. Projektin tulokset

Projektin alussa on käyty läpi nykyiset LTO-järjestelmät ja laadittu niistä mallit ohjelmointia varten. Pääkohteina ovat olleet ilma/vesi- ja ilma/ilma-lämmönsiirtimet, joissa kostea lämmin ilma lämmittää korvausilmaa (CHR), prosessivettä ja kiertovettä (AHR). Superstruktuurin laadinnan tueksi on suoritettu eräällä aikakausilehtipaperi-koneella laaja mittaus, jossa LTO:n toimintaa on selvitetty sekä kesä- että talvitilanteessa.

Laskentaa varten on rakennettu superstruktuuri, jota on testattu käyttämällä lähtöarvoina mainittuja mittaustuloksia. Laskenta on tähän mennessä osoittanut, että valittu optimointistrategia on käyttökelpoinen ja että kehitetty laskentamenetelmä toimii oikeansuuntaisesti. Kuivatusmentelmistä on tähän mennessä tarkasteltu konventionaalista sylinterikuivatusta sekä alustavasti päällepuhallusta.

Yksikköprosessina malliin on tarkoitus lisätä prosessivesien jäähdytys. Valmet Pansion tutkimuskeskuksessa on kehitetty uusi jäähdytystornikonsepti. Jäähdytystornin pilotkokeilla on optimaalinen täytemateriaali sekä mitoitusparametrit saatu kohdalleen. Jäähdytystorni, Valmet Compact Cooler, on valmis tuote markkinoitavaksi.

LTKK:lla on esiselvityksenomaisesti tutkittu High Speed Technology:n (käänteisen Brayton-prosessin eli ns. triplen) soveltuvuutta paperikoneen LTO:n tehostamiseksi. Tulokset osoittavat, että paperikoneen korvausilman lämmitys triplellä ei näytä energiansäästömielessä kannattavalta. Veden lämmitys saattaa tietyissä tilanteissa olla kannattavaa.

Projekti on yhteistyössä myös VTT Energian vetämän projektin “Total Site Integration ja paperikoneteknologia” kanssa.

5. Projektin jatkosuunnitelmat

Jatkossa keskeinen osa mallinnusta tulee olemaan päällepuhalluksen soveltaminen. Lämpöpumppusovellukset paperikoneen kuivatusosan LTO:ssa, jäähdytyslaitteistot sekä paperitehtaan sisäisten ja ulkoisten lämmöntarpeiden huomiointi ovat myös jatkotarkastelun kohteita.

Ohjelmisto muokataan yleispätevään muotoon optimointityökalua varten. Työn ensimmäisen vaiheen lopussa tavoitteena on optimointityökalun 0-versio.

KIERTOVEDSIEN KÄSITTELYN KOKONAISRATKAISU PERUSTUEN HAIHDUTUSTEKNIikkaAN - KLT 01

Leena Fagernäs, Paterson McKeough & Johanna Buchert
VTT Energia
PL 1601, 02044 VTT
Puh.: 09-4561, Faksi: 09-460 493
e-mail: leena.fagernas@vtt.fi, paterson.mckeough@vtt.fi,
johanna.buchert@vtt.fi

Abstract: Overall solution for water circulation based on evaporation

The aim of the project is to investigate and evaluate treatment methods for concentrates from the evaporation of circulation waters. The most feasible process, from both a technical and economical viewpoint, will be identified from a group of alternative concepts. Experimental research will focus on further evaporation of concentrates of TMP filtrates. Laboratory, PDU and pilot equipment will be employed in the work. The main tasks will be to study further evaporation of concentrates and to improve evaporation with the aid of different pre- and intermediate treatments, like enzyme treatment. Process evaluation will focus on a separate final treatment of the high-solids concentrate of the TMP filtrate. Treatment concepts will be developed and a techno-economic assessment of the processes will be carried out.

Projektin tutkimussuunnitelma

1. Projektin tausta

Vesikiertoja suljettaessa haihdutus on yksi mahdollinen tekniikka kiertovesiin rikastuvien haitallisten aineiden poistamiseksi. Haihdutuksen laajempi käyttö kiertovesien puhdistuksessa edellyttää kuitenkin yleispätevää kokonaisratkaisua.

Projekti on jatkoa VTT Energian vuonna 1997 CACTUS-ohjelmaan kuuluneelle projektille "Metsäteollisuuden jätevesien haihduttamokonsentraattien jatkokäsittely - KLT 03", jonka toteuttamista ja tuloksia esitellään toisaalla tässä vuosikirjassa. Aiheeseen liittyvä tutkimus jatkuu uudessa projektissa, mutta kapeammalla sektorilla keskittyen TMP-tapaukseen. Työ kohdistuu TMP-prosessin suodosvesien haihduttamokonsentraattien jatkohaihdutukseen ja sitä seuraavaan loppukäsittelyyn. Eri käsittelyiden vaikutusta konsentraattien haihdutettavuuteen tutkitaan ja loppukäsittelyprosesseja arvioidaan teknistaloudellisesti.

2. Projektin tavoitteet

Tavoitteena on kehittää kierto-vesien haihdutuskonsentraateille käsittelymenetelmä, jonka tekninen ja taloudellinen suorituskyky on selvitetty vaihtoehtoisten konseptien joukosta.

3. Projektin toteutus

3.1 Kokeellinen tutkimus

Kokeellinen tutkimus keskittyy TMP-prosessin suodosvesien haihduttamokonsentraattien jatkohaihdutukseen. Tutkimuksessa käytetään laboratorio-, PDU- ja pilot-luokan laitteistoja. Tutkimuksen päätehtävät ovat konsentraattien jatkohaihdutuksen tutkiminen ja haihdutuksen tehostaminen erilaisten esi- ja välikäsittelyiden avulla.

a) Tapauskohteet

TMP-suodosvesikohteina tarkastellaan lähinnä hiertämön jälkeisen kiekkosaostimen kirkassuodoksia käytettäessä valkaisussa vetyperoksidi- ja ditioniittiprosesseja. Näytteet otetaan Enson Kotkan tehtaalta sekä UPM-Kymmenen Rauman tehtaalta. Tarkasteluun otetaan myös karkeasti mukaan 4 - 5 muuta lähtövettä, esimerkiksi PGW-prosessin suodos ja paperikoneen superkirkas suodos. Nämä kohteet valitaan kuitenkin vasta myöhemmin.

b) Haihdutus ja jatkohaihdutus

Haihdutus- ja jatkohaihdutuskokeita tehdään laboratoriossa pyöröhaihduttimella sekä suuremmassa koossa pilot- ja PDU (process development unit)-luokan haihduttimilla. Kokeissa pyritään käyttämään tuoreita näytteitä.

PDU-kokeita varten VTT hankkii haihdutuslaitteiston (kapasiteetti noin 1 m³/d). Haihduttimen hankkimiseksi tehdään ensin tarkemmat selvitykset sopivasta haihduttimesta sekä laitteiston ja suunnitellun koetoiminnan aiheuttamista vaatimuksista. Tavoitteena on hankkia yksivaiheinen pakkokierto/putoava kalvo-haihdutin, jonka toimittajana olisi Niro Finland Oy. Pakkokiertohaihduttimella päästään korkeampiin kuiva-ainepitoisuuksiin. Haihdutin pyritään saamaan siirrettävänä, jotta sitä voidaan tarvittaessa kuljettaa tehtaalle kokeisiin. Tällöin pystytään näytteet haihduttamaan tuoreina. Haihdutin tilataan keväällä, jolloin haihduttimen asennus, takuuajot ja ensimmäiset koeajot voitaisiin tehdä syksyllä 1998.

Hadwaco tekee pilot-luokan haihdutuskokeet omalla haihduttimellaan Rauman tehtaan suodoksilla. Kotkan tehtaan tapauksessa konsentraatti on saatavilla valmiina Zedivap-haihduttimelta.

Kokeissa tutkitaan haihdutuksen ja jatkohaihdutuksen kemialla ja haihdutuksissa ilmenevää pintojen likaantumista sekä selvitetään konsentraattien viskositeetin riippuvuus kuiva-ainepitoisuudesta.

Suodos- ja konsentraattinäytteitä haihdutetaan sellaisenaan sekä lisäksi käsiteltyinä. Erilaisten käsittelyiden, kuten suodatuksen, entsyymien ja lämpökäsittelyiden vaikutusta jatkohaihdutukseen tutkitaan. Mikäli vastaavien TMP-suodosten kalvonerotusrejektejä on saatavissa, niiden jatkohaihdutusta tutkitaan.

c) Konsentraattien käsittelyt

Eri prosesseista saatavien haihdutuskonsentraattien kemiallinen koostumus analysoidaan happohydrolyysin ja metanolyysin avulla. Konsentraatteja käsitellään erityyppisillä uuteaineisiin (lipaasi) sekä hiilihydraatteihin (pektinaasi, ksylanaasi, mannanaasi) ja ligniiniin (lakkaasi) vaikuttavilla kaupallisilla entsyymeillä. Entsyymikäsittelyjen vaikutus konsentraattien viskositeettiin ja jatkohaihdutettavuuteen selvitetään. Entsyymikäsittelyt optimoidaan tarvittavan entsyymiseoksen ja annoksen suhteen suuremman luokan kohteita varten.

Konsentraattien lämpökäsittelyä tehdään tarpeen mukaan. Lämpökäsittelyissä konsentraatteja käsitellään autoklaavissa eri lämpötiloissa. Käsittelyn vaikutus konsentraattien viskositeettiin ja jatkohaihdutukseen selvitetään. Lämpötilakäsittelyt optimoidaan lämpötilan, ajan ja kuiva-ainepitoisuuden suhteen.

d) Likaantuminen

Vesien pyrkimystä saostua ja muodostaa kerrostumia lämmönsiirtopinnoille tutkitaan haihdutus- ja jatkohaihdutuskokeiden yhteydessä. Pyritään vähentämään kerrostumien muodostumista ja tutkitaan eri esikäsittelyiden, kuten kemikaalien, lämpökäsittelyn ja entsyymien vaikutusta pintojen likaantumiseen.

e) Virtojen karakterisointi

Syöttövesien, sekä haihdutuskokeissa muodostuvien lauhdeiden ja konsentroitujen vesien laatua ja koostumusta analysoidaan tarpeellisessa laajuudessa.

f) Konsentraatit

Haihdutuskokeissa muodostuneita konsentraatteja käytetään mahdollisissa jatkokäsittelykokeissa.

3.2 Prosessinarviointi

Prosessinarviointi keskittyy TMP-prosessin suodoksen haihdutuskonsentraatin erilliseen loppukäsittelyyn. Loppukäsittelyyn liittyvät tehtävät sisältävät seuraavat vaiheet:

- käsittelykonseptien kehittäminen
 - eri vaihtoehtojen tarkastelu ja kehittäminen
 - muualla esitetty (sulapoltto, Conox, rumpupyrolyysi, märkäpoltto)
 - modifioidut (kuivauksen lisääminen, tehtaan jätelämmön käyttö)

- uudet (flash-pyrolyysi, flash-pyrolyysi+leijukerroskattila, kaasutus, märkäpoltto lievissä olosuhteissa)
 - eri käsittelytekniikoiden teknis-taloudellinen vertailu
 - kuiva-ainepitoisuuden nousun teknistaloudellisen merkityksen arviointi
 - kuivauksen teknistaloudellisen merkityksen arviointi
- Arvioinnin tuloksista riippuen tehdään tarvittaessa konsentraatin käsittelykokeita.

3.3 Aikataulu

Tutkimustyön aikataulu vuosille 1998-1999 on seuraava:

<u>Vuosi</u>	<u>1998</u>												<u>1999</u>												
Kuukausi	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
Kokeellinen tutkimus																									
- haihduttimen hankinta ja asennus						x	x			x	x														
- laboratoriohaihdutuskokeet						x	x			x	x	x					x	x	x			x	x	x	
- isomman luokan kokeet												xx					x	x	x	x		x	x	x	
- esi/välikäsittelyjen vaikutus						x	x		x	x	x	x					x	x	x	x		x	x	x	
Prosessinarviointi																									
- konseptien kehittäminen						x	x										x	x							
- teknistaloudellinen vertailu						x	x											x				x	x		
- ka.:n nousun teknistaloudellisen merkityksen arviointi										x	x														
- kuivauksen teknistaloudellisen merkityksen arviointi												x					x	x							
Raportointi							x					x	x										x	x	x
Johtoryhmän kokoukset					x					x		x					x				x			x	

3.4 Organisaatio

Työ tehdään pääosin VTT Energian Uudet energiatekniikat -tutkimusalueella. Konsentraattien entsymaattiseen käsittelyyn liittyvä työ tehdään VTT Bio- ja elintarviketekniikassa. Suodosvedet ja konsentraattien orgaaninen koostumus analysoidaan yhteistyössä Åbo Akademin (Institutionen för skogsprodukternas kemi) kanssa. Kuivauksen teknistaloudellisen merkityksen arvioinnit tehdään yhteistyössä VTT Energian Energian käyttö -tutkimusalueen kanssa.

Projektin vastuullisena johtajana toimii erikoistutkija, TkT Leena Fagernäs VTT Energiasta. Tutkimusryhmään kuuluvat lisäksi seuraavat tutkijat:

Johtava tutkija Paterson McKeough	VTT Energia
Tutkija Hilikka Kyllönen	VTT Energia
Erikoistutkija Antero Moilanen	VTT Energia

Erikoistutkija Johanna Buchert
Dosentti Rainer Ekman
Erikoistutkija Pentti Pirkonen

VTT Bio- ja elintarviketekniikka
Åbo Akademi/SPK
VTT Energia/Energian käyttö

Projekti on läheisessä yhteydessä seuraaviin CACTUS-ohjelmaan kuuluviin projekteihin:

- lietteiden ja konsentraattien kuivausta käsittelevä projekti (Pentti Pirkonen/VTT)
- Total site integration ja paperikoneteknologia-projekti (Kari Edelmann/VTT).

SISÄISEN PUHDISTUKSEN REJEKTIKONSENTRAATTIEN KELVOLLISTAMINEN - KLT 02

Hannu Manner, Maria Nissén
Lappeenrannan teknillinen korkeakoulu/Kemiantekniikan osasto
Paperitekniiikan laboratorio
PL 20, 53851 Lappeenranta
Puh.: 05-62 111, Faksi: 05-621 2199
e-mail: maria.nissen@lut.fi, hannu.manner@lut.fi

Abstract: Utilization of internal purification rejects

This was a preliminary study which is part of a larger programme. The aim of the programme is to determine the properties and processability of the concentrates which come from the internal purification of waters from the papermaking process. It is very important to know the properties and processability of these purification concentrates in order to find the best methods of separating, reprocessing and utilizing them. The objective of this preliminary study was to ascertain the basic properties of these internal purification concentrates. It was also of interest to analyse the properties of papermaking waters and the state of internal purification today in paper mills.

The state of papermaking waters and their internal purification were clarified by a literature review and by analyses of different types of waters. It was found that in mechanical pulping organic dissolved and colloidal substances were present in the water. Also there was a lot of dissolved and colloidal substances in waters from machines producing wood-containing paper grades. The salt content and chemical oxygen demand are critical values concerning the reuse of circulation waters. In mechanical pulping the convection of dissolved and colloidal substances to the paper machine can be reduced by the washing stage. Thus, the amount of dissolved and colloidal substances in the paper machine circulation waters can be reduced. In a paper machine, a disk filter removes fibers and fines from the circulation waters, but dissolved and colloidal substances are not removed.

Also the properties of different kind of membrane filtration concentrates were analyzed. The total residue of membrane concentrates is low. For example, they can not be burned purely. The chemical oxygen demand of membrane concentrates is high. The most important subjects for further investigation are the improvement of fractionation and condensability. Furthermore procedures must be found to lower the chemical oxygen demand. One promising way to achieve this could be by using wet oxidation.

1. Projektin taustaa

Veden kulutuksen alentamiseksi ja ympäristöön kohdistuvan kuormituksen vähentämiseksi paperikoneiden vesikiertoja suljetaan. Samalla pyritään käyttämään hyödyksi veteen liuenneita arvokkaita raaka-aineita ja kemikaaleja. Tällöin prosessikemikaalien tarve lisääntyy, prosessin hallinta vaikeutuu ja häiriötilanteita esiintyy lisääntyvästi. Häiritsevien aineiden poistamiseksi kiertovesi käsitellään sisäisen puhdistuksen mene-

telmällä ja syntynyt kirkaste korvaa tuoreveden käyttöä kohteissa joissa se on mahdollista.

Sisäisen puhdistuksen tapahtuessa konsentroivalla menetelmällä kuten kalvotekniikka, kiristyvät normit jätteiden sijoittamiselle pakottavat teollisuuslaitoksia hakemaan vaihtoehtoisia ratkaisuja kasvavien jätemäärien käsittelemiseksi. Konsentraatin käsittelemiseksi on löydettävä taloudellisin, tehokkain sekä ympäristövaikutuksiltaan edullisia menetelmiä sekä loppusijoituskohte mahdollisimman tehokkaasti rejektikonsentraatin arvoa hyödyntäen.

2. Projektin tavoitteet

Tämä tutkimus oli esitutkimusvaihe tutkimuskokonaisuudelle, jonka tavoitteena on selvittää sisäisen puhdistuksen johdosta syntyvien rejektikonsentraattien ominaisuudet ja käsiteltävyys niin, että voidaan valita parhaita menetelmiä niiden erottelemiseksi, käsittelemiseksi ja hyödyntämiseksi. Tutkimuksessa keskitytään kalvosuodatuksessa syntyvien konsentraattien luonnehtimiseen ja niiden käsiteltävyyden parantamiseen. Kalvosuodatuskonsentraatteja on tutkittu vähän, vaikka konsentraattien käsittely on tärkeä ja olennainen osa sisäisen puhdistuksen ketjussa.

Tämän esiselvitysvaiheen tavoitteena oli kartoittaa paperitehtaan puhdistamiskelpoisten vesien tilanne ja sisäisen puhdistuksen toteutus tällä hetkellä, sekä karakterisoida kalvosuodatuksessa syntyvän konsentraatin perusominaisuuksia. Esiselvitysvaiheen tulosten perusteella on pyritty suuntaamaan jatkotutkimus kalvosuodatuskonsentraattien käsittelyn kannalta oikeisiin ja olennaisiin asioihin. Jatkotutkimuksen tavoitteena on kehittää optimaalinen konsentraatin käsittelymenetelmä kalvosuodatuskonsentraatille joko yksin tai yhdessä muiden paperitehtaan rejektien kanssa. On löydettävä konkreettisia ratkaisuja, joiden avulla konsentraatti voidaan käsitellä teknologialla, joka on ympäristövaikutuksiltaan ja kustannuksiltaan edullisempaa kuin sen johtaminen suoraan ulkoiseen jäteveden puhdistukseen.

3. Projektin toteutus

Projektissa selvitettiin kirjallisuuden ja vesistä tehtyjen analyysien perusteella paperin valmistuksen vesien ja niiden sisäisen puhdistuksen nykytilanne. Kuorimovedet ja paskapitoiset vedet rajattiin tässä vaiheessa tutkimuksen ulkopuolelle.

Jotta voitaisiin valita parhaita kalvosuodatuksessa syntyvän konsentraatin käsittelymenetelmiä, on tunnettava hyvin konsentraatin ominaisuudet ja käsiteltävyys. Tässä tutkimuksessa luotiin yleiskuva mekaanisen massan valmistuksen ja sanomalehti-, LWC-, MFC- ja SC-paperikoneiden vesien kalvosuodatuksessa syntyvien konsentraattien ominaisuuksiin. Kalvosuodatuskonsentraatit valmistettiin CR laboratoriosuotimella. Suotimessa käytettiin regeneroidusta selluloosasta valmistettuja kalvoja, joiden cut off oli 30 000. Suodatuksia tehtiin eri väkevöintisuhteilla (väkevöintisuhte = syötön tilavuus / konsentraatin tilavuus). Taulukossa I on esitetty tutkimuksessa käytetyt mekaan-

isen massan valmistuksen ja paperikoneiden vesijakeet sekä niillä tehtyjen suodatusten väkevöintisuhteet.

Taulukko I. Tutkitumuksessa käytetyt vesijakeet ja niillä tehtyjen suodatusten väkevöintisuhteet.

	Vesijae	VRF
Mekaanisen massan valmistus	* Hiomon kiekkosuotimen suodos ev. * TMP:n kiekkosuotimen kirkas suodos ev. * TMP:n kiekkosuotimen samea suodos ev. * TMP:n suodos valkaisun jälkeen	5, 20, 40 20 20 20
Sanomalehtikone	* Kiekkosuotimen superkirkas suodos * Kiekkosuotimen kirkas suodos * Kiekkosuotimen samea suodos * Hylyn saostimen suodosvesi	5, 20, 40 5, 20, 40 5, 20, 40 5, 20, 40
LWC-kone	* Kiekkosuotimen kirkas suodos	40, 74
MFC-kone	* Kiekkosuotimen kirkas suodos * Kiekkosuotimen samea suodos	20 20
SC-kone	* Kiekkosuotimen superkirkas suodos * Kiekkosuotimen kirkas suodos * Kiekkosuotimen samea suodos * Hylyn saostimen suodos vesi	20 20 20 20

ev=ennen valkaisua

Vesinäytteistä ja kalvosuodatuksessa syntyneistä konsentraateista määritettiin pH, johtokyky, varaustila, kiintoaine, kuiva-aine, hehkutusjäännös, COD, TOC ja UV-absorbanssi.

Lisäksi projektissa luonnehdittiin kirjallisuuden ja esikokeiden avulla konsentraattien käsittelymenetelmiä.

4. Projektin tulokset

4.1 Paperin valmistuksen vesien ja sisäisen puhdistuksen nykytilanne

Taulukossa II on esitetty mekaanisen massan valmistuksen ja sanomalehti-, LWC-, MFC- ja SC-paperikoneiden vesijakeiden kuiva- ja kiintoainepitoisuudet, varaustilat ja COD:t.

Taulukko II. Mekaanisen massan valmistuksen ja sanomalehti-, LWC-, MFC- ja SC-paperikoneiden vesijakeiden kuiva- ja kiintoainepitoisuudet, varaustilat ja COD:t.

	pH	Kuiva-aine, mg/l	Kiintoaine, mg/l	Varaustila, - uekv/ml	COD mg/l
1. Hiomo kiekkos. kirkas-suodos	4,8	3430	292	0,60	3159
2. TMP kiekkos. kirkas-suodos ev	4,3	2560	117	0,19	2530
3. TMP kiekkos. samea suodos ev	4,1	2530	143	0,14	2234
4. TMP suodos vj.	7,1	5490	856	1,26	5276
5. Sanoma kiekkos. superkirkas	4,7	2050	146	0,17	1645
6. Sanoma kiekkos. kirkas suodos	4,6	2025	77	0,3	1606
7. Sanoma kiekkos. samea suodos	4,5	2060	84	0,29	1760
8. Sanoma hyllyn suodos	4,0	1975	285	0,15	1886
9. LWC kiekkos. kirkas suodos	7,9	1530	0	0,08	1044
10. MFC kiekkos. kirkas suodos	7,0	1590	96	0,26	820
11. MFC kiekkos. samea suodos	7,2	1595	256	0,28	978
12. MFC hylky	6,7	4795	2766	0,50	2444
13. SC kiekkos. superkirkas	3,7	1485	11	0	637
14. SC kiekkos. kirkas suodos	3,9	1470	147	0,01	689
15. SC kiekkos. samea suodos	3,7	1855	649	0,01	1040
16. SC hyllyn suodos	5,4	1720	510	0,03	892

Mekaanisen massan valmistuksessa veteen liukenee runsaasti orgaanista ainesta. Myöskin puupitoista paperia valmistavien paperikoneiden vesissä on runsaasti liuen-
nutta ainesta. Valkaisussa liukenee runsaasti anionista ainesta veteen.

Kiertovesien uudelleen käytön kannalta suolapitoisuus ja COD-aineksen määrä ovat kriittisiä suureita. Korkeat suola- ja orgaanisten aineiden pitoisuudet voivat aiheuttaa saostumisreaktioita ja sitä kautta ajettavuusongelmia prosessivaihteluiden seurauksena. Suihkuvesien kannalta kiintoainepitoisuus on tärkeä parametri.

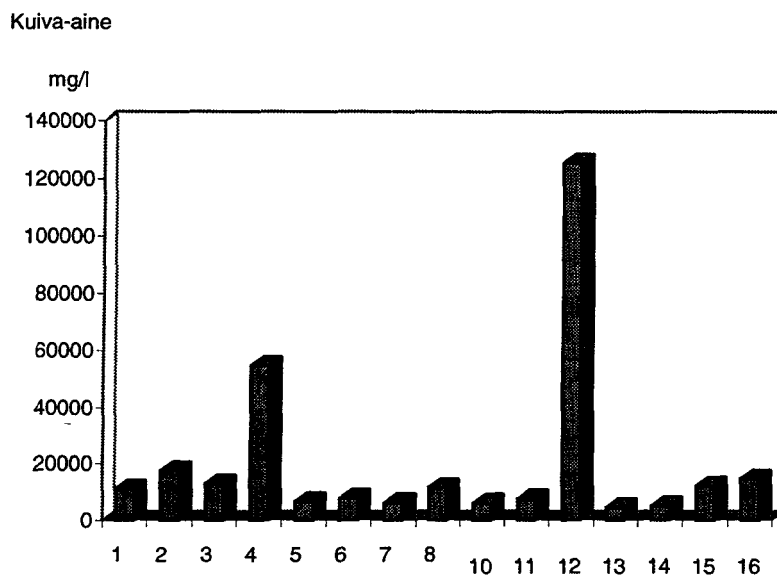
Vertaamalla puhdistetun kiertoveden ja kemiallisesti puhdistetun veden analyysituloksia voidaan ennustaa mitkä aineet tulisivat konsentroitumaan kiertoon mikäli kemiallista vettä korvattaisiin suodoksella.

Mekaanisen massan valmistuksessa sisäisen puhdistuksen menetelmäksi voidaan katsoa massan pesu. Toimenpiteellä pyritään katkaisemaan häiriöaineen vaeltaminen massan valmistuksesta paperikoneelle. Paperikoneella esiintyvän häiriöaineen määrä vähenee olennaisesti massan pesun myötä. /1/

Paperikoneen vesikierron sulkee kiekkosuodin. Kiekkosuodin suodattaa paperikoneelta tulevasta ylimääräisestä vedestä kuidut sekä täyteaineen. Kiekkosuotimen suodosmassa pumpataan takaisin massojen annosteluun. Samea suodos otetaan talteen nollavesijärjestelmään ja kirkassuodos käytetään suihkuilla, sakeussäätöihin ja hylyn käsittelyyn. Kiekkosuodin ei kuitenkaan poista liuennetta ja kolloidisia aineita. /1/

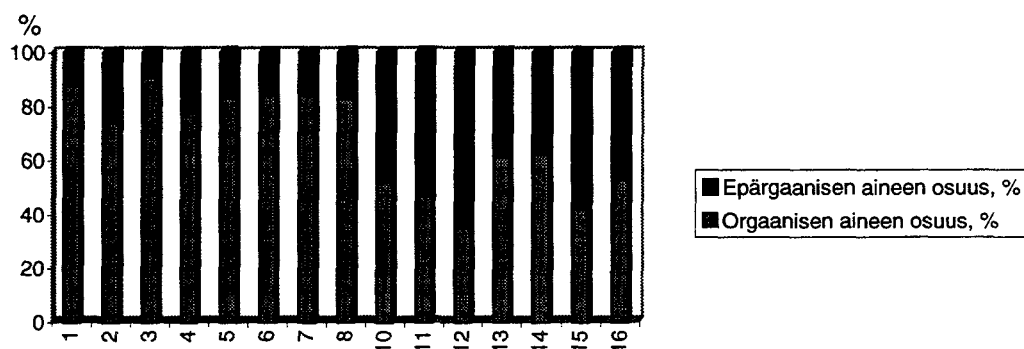
4.2 Kalvosuodatuskonsentraattien karakterisointi

Mekaanisen massan valmistuksen ja puupitoista paperia valmistavan paperikoneen vesien kalvosuodatuskonsentraatit olivat pääosin orgaanista ainesta. Niiden kuiva-ainepitoisuudet olivat alhaiset. Aikakauslehtipaperikoneen ja erityisesti päällystävän koneen kalvosuodatuskonsentraateissa oli runsaasti epäorgaanista ainesta, joka oli peräisin täyteaineesta, päällystyksessä käytetyistä pigmenteistä ja dispergointiaineesta. Kuvassa 1 on esitetty väkevöintisuhteella 20 suodatettujen vesijakeiden kuiva-ainepitoisuudet.



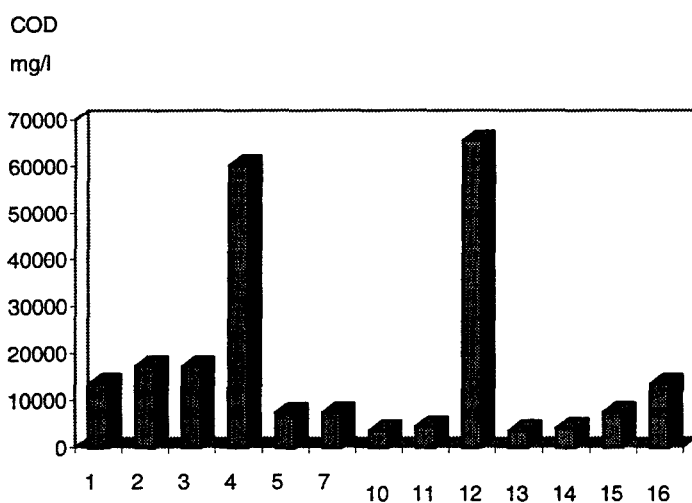
Kuva 1. Mekaanisen massan valmistuksen ja erilaisten paperikoneiden eri vesijakeiden suodatuskonsentraattien kuiva-ainepitoisuudet. Näytteiden numerointi on esitetty taulukossa II.

Kuvassa 2 on esitetty väkevöintisuhteella 20 suodatettujen vesijakeiden suodatuskonsentraattien kuiva-aineen orgaanisen ja epäorgaanisen aineksen osuudet.



Kuva 2. Mekaanisen massan valmistuksen ja erilaisten paperikoneiden eri vesijakeiden suodatuskonsentraattien kuiva-aineiden orgaanisen ja epäorgaanisen aineksen osuudet. Näytteiden numerointi on esitetty taulukossa II.

Kuvassa 3 on esitetty väkevöintisuhteella 20 suodatettujen vesijakeiden suodatuskonsentraattien COD pitoisuudet.



Kuva 3. Mekaanisen massan valmistuksen ja erilaisten paperikoneiden eri vesijakeiden suodatuskonsentraattien COD-pitoisuudet. Näytteiden numerointi on esitetty taulukossa II.

COD:tä aiheuttavaa ainesta oli eniten valkaisun jälkeisessä mekaanisen massan suodoksessa sekä päällystävän koneen hyllyn suodoksessa. Myöskin mekaanisen massan suodosten vesien konsentraateissa (ennen valkaisua) oli paperikoneen vesien konsen-

traatteja enemmän COD-ainesta. Hylyn suodoksen mukana tulee liunneena mm tärkkelystä ja latekseja, jotka nostavat COD-aineksen määrää.

Valkaisussa vapautuvat anioniset polygalakturonihapot muodostavat merkittävän osan valkaistun suspension anionisesta häiriöaineesta. Anionista ainesta oli eniten mekaanisen massan valmistuksen vesissä sekä päällystävän koneen hylyn vedessä. Muuten aikakauslehtipaperikoneiden vesien konsentraattien varaustilat olivat melko pienet.

Tämän esiselvityksen perusteella konsentraatin COD aineksen muuttaminen biohajoavampaan muotoon (BOD/COD suhteen parantaminen), sekä konsentraatin kuiva-ainepitoisuuden nostaminen ja fraktioitavuuden parantaminen, ovat tärkeitä osa-alueita konsentraattien käsiteltävyyden selvittämisessä. Jotta voitaisiin arvioida ja vertailla konsentraattien käsiteltävyyttä ja käsittelymenetelmiä, on ensin selvitettävä tarkasti yhdistetasolla konsentraattien fysikaaliset ja kemialliset ominaisuudet.

4.3 Kalvosuodatuskonsentraattien käsittelymenetelmät

Tällä hetkellä yleisin paperitehtaiden rejektien (liete-, puu- ja paperijäte) käsittelymenetelmä on poltto. Poltto on nousemassa yhä suosittumaksi vaihtoehdoksi, koska rejektit ovat halpaa polttoainetta ja maantäyttökustannukset ovat korkeat. /1/

Kalvosuodatuskonsentraattien kuiva-ainepitoisuudet ovat sellaisenaan liian alhaiset polttoon, ja aina ei ole polttotekniikkaa olemassakaan. Sen vuoksi onkin tärkeää selvittää myös muiden käsittelymenetelmien mahdollisuuksia.

Mekaanisen massan valmistuksen vesissä ja puupitoista paperia valmistavien paperikoneiden suodatuskonsentraateissa oli runsaasti kemiallista hapenkulutusta aiheuttavaa ainesta. Tärkeänä konsentraatin käsittelyn tehtävänä voidaankin pitää kemiallisen hapenkulutuksen alentamista.

Eräs menetelmä kemiallisen hapenkulutuksen alentamiseksi ovat hapetuskäsittelyt. Märkähapetuksessa tapahtuu vesifaasissa kaasumaisen hapen avulla orgaanisen aineen hapettaminen hiilidioksidiksi, vedeksi ja orgaaniseksi lyhytketjuisiksi yhdisteiksi. Täydelliseen orgaanisen aineen hapettamiseen tarvitaan korkea lämpötila, mutta biohajoavuutta (BOD/COD) voidaan parantaa jo alhaisemmissakin lämpötiloissa. Otsonoinnissa hapetus tapahtuu vesifaasissa otsonin vaikutuksesta lähellä normaalilämpötilaa. Otsoni tuotetaan hapestaa otsonigeneraattorissa sähkökemiallisten reaktioiden avulla. Otsoni on erittäin voimakas hapetin, jonka vaikutuksesta orgaaninen aine hapettuu hiilidioksidiksi, vedeksi sekä lyhytketjuisiksi orgaanisiksi yhdisteiksi. Tässä tutkimuksessa tehtiin esikokeita hapetuskokeiden soveltuvuudesta kalvosuodatuskonsentraatin käsitteilyyn. Kokeet suoritti LTKK:n kemian laitetekniikan laboratorio. Esikokeissa havaittiin märkähapetuksella voitavan poistaa 60-80 % konsentraatin biohajoamattomasta orgaanisesta aineesta.

Entsyymikäsittelyn avulla voidaan muuttaa konsentraatin kemiallista luonnetta, koska entsyymit pilkkovat orgaanista ainesta. Hydrolaasien avulla voidaan polymeerisen jakeen molekyylipainoa alentaa, ja ligniiniä modifioivien entsyymien avulla voidaan ligniiniä joko depolymeroida tai polymeroida. /1/

Koska konsentraattien kuiva-ainepitoisuus on alhainen, tärkeä tutkimusalue on konsentraattien tiivistettävyyden ja fraktioitavuuden tutkiminen. Soveltuvia menetelmiä voisivat olla mekaaninen vedenerotus, linkous/sentrifugointi ja haihdutus. Mekaaninen vedenerotus koostuu kemikaalilla tapahtuvasta flokkauksesta ja kiintoaine- ja kolloidihiuksien erottamisesta. Menetelmää on sovellettu aikaisemmin biolietteiden käsittelyyn jolloin on saavutettu 10-40 % kuiva-ainepitoisuuksia. Konsentraatin kuiva-ainepitoisuuden nostaminen voisi mahdollistaa konsentraatin polton tai käsittelyn yhdessä muiden puristettujen lietteiden kanssa. /1/

5. Projektin jatkosuunnitelmat

Tässä projektissa saatua perustietämystä kalvosuodatuskonsentraateista hyödynnetään jatkotutkimuksessa, jonka tavoitteena on kehittää konkreettinen menetelmä kalvosuodatuksessa syntyvän konsentraatin taloudelliseen, ympäristöystävälliseen ja ennen kaikkea järkevään käsittelyyn.

Tämä projekti jatkuu osana projektia Esikäsittelyiden vaikutus kalvoerotusprosessien tehostamiseen paperinvalmistuksen vesikiertoissa - EKT 01. Jatkotutkimuksen tutkimussuunnitelma on suunniteltu kaksivuotiseksi. Jatkotutkimuksessa karakterisoidaan yhdistetasolla mekaanisen massan valmistuksen vesijakeiden suodatuskonsentraatteja. Lisäksi tarkastellaan suodatettavien vesijakeiden erilaisten esikäsittelyjen vaikutusta muodostuvan kalvosuodatuskonsentraatin ominaisuuksiin ja käsiteltävyyteen.

Kun konsentraattien karakterisointi ja analysointimenetelmät ovat hallinnassa, ryhdytään kokeilemaan eri käsittelyjen vaikutusta konsentraatin ominaisuuksiin. Samalla syvennetään edelleen tietoutta erilaisista loppukäsittely- ja loppusijoitusvaihtoehdoista.

Jo esitutkimuksessa saatiin lupaavia tuloksia märkähapetuskäsittelyiden vaikutuksesta konsentraatin sisältämän biohajoamattoman aineksen määrään. Hapetuskäsittelyjä jatketaan, ja pyritään löytämään oikeat prosessiolosuhteet mahdollimman tehokkaalle hapettamiselle.

Lisäksi testataan mekaanisen vedenerotuksen soveltuvuus konsentraatin tiivistämiseen. Muita tutkittavia tiivistämisen menetelmiä ovat haihdutus ja linkous/sentrifugointi.

Polton mahdollisuuksia pyritään arvioimaan konsentraatin tiivistämisen jälkeen.

6. Julkaisut

Nissén, M., Manner, H., Sisäisen puhdistuksen rejektijakeiden käsittely, LTKK/Kemiantekniikan osasto,

Julkaisusarja, Julkaistaan 05/98

METSÄTEOLLISUUDEN JÄTEVESIEN HAIHDUTTAMOKONSENTRAATTIEN JATKOKÄSITTELY - KLT 03

Leena Fagernäs
VTT Energia
PL 1601, 02044 VTT
Puh.: 09-4561, Faksi: 09- 460 493
e-mail:leena.fagernas@vtt.fi

Abstract: Treatment of concentrates from wastewater evaporation in the pulp and paper industry

Different organic and inorganic compounds are dissolved in process waters in paper production processes. When closing water cycles this dissolved material is enriched in circulation waters. One alternative for removing this harmful material is evaporation. The aim of the project was to characterise concentrates and condensates formed in the evaporation of different waste waters and circulation waters in the pulp and paper industry, and to survey alternatives for their further treatment and utilisation. Furthermore, one aim was to study precipitation of material and contamination of heat transfer surfaces during evaporation. In the work, TMP and CTMP filtrates, debarking waters as well as concentrates from pilot and demonstration evaporation plants were used as samples. The water samples were evaporated, and the concentrates were evaporated further to higher dry solids contents. Waste water parameters and the compositions of feed, condensate and concentrate samples were measured. An analysis scheme was developed for the organic matter in CTMP filtrates and their concentrates. Primarily low-molecular acids and alcohols are evaporated with the water from TMP and CTMP filtrates and from debarking waters. The other substances were concentrated in the residues. The proportion of organic matter in the concentrates of TMP filtrates was about a half, while the concentrates of debarking water consisted nearly totally of organic matter. Fuel properties were determined and preliminary heat treatment experiments were carried out for the concentrates. The ash and sodium contents of the TMP and CTMP filtrates were high. The project was terminated in spring 1998. The research work will be continued in a new project within the CACTUS Programme under the title "Overall solution for water circulation based on evaporation" (KLT 01). The research plan of this project is presented elsewhere in this yearbook.

1. Projektin tausta

Paperin valmistusprosesseissa prosessivesiin liukenee erilaisia orgaanisia ja epäorgaanisia yhdisteitä. Vesikiertoja suljettaessa kyseinen liuennut aines rikastuu kiertovesiin. Yksi mahdollisuus tässä olevan haitallisen aineksen poistamiseksi on haihdutus.

Enso Oyj:n Kotkan tehtailla on ollut käytössä vuodesta 1995 alkaen Ahlstrom Machinery Oy:n kehittämä uusi valuvakalvo-tyyppinen ZedivapTM-monivaihehaihdutin TMP-prosessin kirkassuodokselle ja Varkauden tehtailla samoin haihduttamo kuorimon jätevesien haihdutukseen. Ahlstrom Machinery on myös toimittanut haihduttamot STORA Billerud Ab:n Forsin tehtaalle Ruotsiin CTMP-suodoksen haihdutukseen ja Borregaard

A/S:n tehtaalte Norjaan valkaisuveden haihdutukseen. Hadwaco Ltd Oy:lla on ollut demohaihdutin vuodesta 1996 lähtien ECF-valkaisuvesien käsittelyssä STORAn Gruvön tehtaalte Ruotsissa, ja Hadwaco on toimittanut vuonna 1996 haihdutuslaitteistot paperitehtaalte Saudi-Arabiaan. Hadwacón haihdutustekniikka perustuu höyryn mekaaniseen komprimointiin ja muovikalvojen käyttöön lämmönsiirtopintana.

VTT Energiassa on tutkittu metsäteollisuuden jäte- ja prosessivesien haihdutusta vuodesta 1995 alkaen. Tekesin SIHTI 2 -ohjelmassa toteutettiin vuonna 1996 projekti "Jätevesien haihdutuslauhteiden ja - konsentraattien karakterisointi ja jatkokäsittely". Tästä projektista metsäteollisuuden vesiin liittyvä tutkimus jatkui vuonna 1997 Tekesin CACTUS-ohjelman projektissa "Metsäteollisuuden jätevesien haihduttamokonsentraattien jatkokäsittely" ja muiden teollisuuksien jäte- ja prosessivesien osalta SIHTI 2 -ohjelmassa "Haihdutustekniikan soveltaminen prosessiteollisuuden jätevesien puhdistukseen".

CACTUS-ohjelman projekti suunniteltiin vuosille 1997 - 1998 ja käynnistettiin vuoden 1997 keväällä. Projektin rahoitukseen osallistuivat vuonna 1997 Tekesin lisäksi Ahlstrom Machinery Oy, Enso Oyj ja UPM-Kymmene Oyj. Projekti ei yllättäen saanut rahoitusta toiselle vuodelle (1998), kun CACTUS-ohjelman sisältö ja rakenne tarkennettiin. Uudessa CACTUS-ohjelmassa alueen tutkimus jatkuu, mutta kapeammalla sektorilla keskittyen TMP-tapaukseen. Näin ollen vuoden 1997 projektin useat tehtävät (mm. kuorimovesien ja biologisesti käsiteltyjen vesien haihdutuskoeohjelmat) jäivät puolittiehen. Uuden tähän alueeseen liittyvän CACTUS-projektin "Kiertovesien käsittelyn kokonaisratkaisu perustuen haihdutukseen - KLT 01" tutkimussuunnitelma on esitetty toisaalla tässä vuosikirjassa.

Tutkimus on toteutettu VTT Energian Uudet energiatekniikat -tutkimusalueella Espoossa. Projektin vastuullisena johtajana on toiminut TkT Leena Fagernäs. Tutkimukseen ovat osallistuneet myös dosentti Rainer Ekman Åbo Akademin Metsätuotteiden kemian laitoksesta sekä PhD Paterson McKeough, dipl.ins. Hilikka Kyllönen, dipl.ins. Antero Moilanen, tutkimusavustajat Sirkka Huru, Eeva Kuoppala, Paula Käyhkö ja Reijo Häkkinen, insinööri Mirja Muhola ja teknikko Raili Silvasti VTT Energiasta.

2. Projektin tavoitteet

Tavoitteena oli metsäteollisuuden erilaisten jäte- ja kiertovesien haihdutuksessa muodostuvien konsentraattien ja lauhteiden karakterisointi ja niiden jatkokäsittelymenetelmien sekä käyttömahdollisuuksien selvittäminen. Lisäksi tarkoituksena oli selvittää näytteiden saostumista ja lämmönsiirtopintojen likaantumista haihdutuksessa. Työ painottui TMP-prosessin ja kuorimon jälkeisiin vesiin.

Projektin yhtenä alkuperäisenä tavoitteena oli tutkia peruskonseptin, joka käsittää veden haihdutuksen ja konsentraatin hapetuksen, soveltuvuutta erilaisiin tehdastapauksiin. Koska haihduttamokonsentraattia ei aina voitaisi polttaa tehtaan omissa kattiloissa, esimerkiksi kuori- ja soodakattilassa, konsentraatin erillinen hapetus nousi keskeiseksi aiheeksi. Siksi on tarve löytää tai kehittää käsittelyprosessi, jota voidaan soveltaa mahdollisimman laajasti ja joka on kilpailukykyinen muiden erilliskäsittelyiden kanssa.

Tutkimuksen aikana työhön otettiin mukaan myös toinen lähestymistapa, jonka mukaan erillistä hapetusta pyrittiin välttämään käsittelemällä prosessin vesiä ensin biologisesti ja vasta sen jälkeen sovellettaisiin haihdutusta. Tavoitteena olisi, että vesien orgaaninen aines poistettaisiin suurelta osalta biologisella käsittelyllä, ja sovellettaessa haihdutusta biologisen käsittelyn jälkeen voitaisiin suolat kiteyttää ja ottaa talteen.

3. Projektin toteutus

3.1 Näytteet

Näytteinä tutkimuksessa ovat olleet seuraavat vedet sekä pilot- ja demonstraatiohaihdutuslaitosten konsentraatit:

- TMP-prosessien kirkassuodokset ja niiden haihduttamokonsentraatit
- CTMP-prosessin suodos ja sen haihduttamokonsentraatit
- kuorimovesi ja sen haihduttamokonsentraatti (kuusi/mänty/koivu)
- kuoripuristinvesi (kuusi)
- kuorimoveden (kuusi) pilot-haihdutuskonsentraatit
- biologisesti käsitellyt vedet.

Kirkassuodokset olivat peräisin peroksidivalkaisun ja peroksidi-ditioniittivalkaisun käsittelevistä TMP-prosesseista. Kuorimovedet erosivat toisistaan puuraaka-aineen ja kuorintatavan suhteen; toinen vesi oli kuusi/mänty/koivuperäinen ja otettu märkäkuorinta-prosessista ja toinen vesi oli pelkästään kuusipohjainen ja peräisin kuivakuorinnasta. Biologisesti käsitellyt vesinäytteet olivat peräisin bioreaktorikokeista, joissa oli puhdistettu paperikoneen kiekkosuodinkirkastetta joko aerobisissa bioreaktoreissa tai anaerobisissa ja sen jälkeisessä aerobisessa bioreaktorissa. Näytteet oli otettu lietteen tiivistämisen jälkeen ylitteenä. Näiden näytteiden lisäksi oli tarkoitus saada näyte siistauslaitoksen biologisesti käsitellystä vedestä.

3.2 Haihdutuskokeet

Haihdutuskokeet kohdistuivat kuorimovesiin, TMP-prosessin kirkassuodoksiin ja biologisesti käsiteltyihin paperikoneen vesiin. Lähtövesinäytteitä haihdutettiin ja haihduttamokonsentraatteja jatkohaihdutettiin laboratoriossa alipaineessa pyöröhaihduttimissa. Haihduttimina käytettiin 2 ja 10 litran laitteistoja.

Aikaisemmin vuoden 1996 projektissa tehtyjen haihdutuskokeiden näytteiden analysointi saatettiin projektin alussa loppuun ja siten edellisiä analyysitaulukoita täydennettiin. TMP-laitoksen, joka käsittelee peroksidivalkaisun, kirkassuodosta (kuiva-aine 0,4 paino-%) ja haihduttamokonsentraattia (kuiva-aine 4 %) oli haihdutettu aikaisemmin laboratoriossa eri kuiva-ainepitoisuuksiin. Samoin kuorimon vettä (kuiva-aine 0,8 %) oli haihdutettu laboratoriossa alipaineessa sekä haihduttamokonsentraattia (kuiva-aine 17 %) sekä alipaineessa että ilmanpaineessa korkeampiin kuiva-ainepitoisuuksiin.

Toiseksi kuorimovedeksi valittua kuusiperäistä kuoripuristinnettä (kuiva-aine 6 %) haihdutettiin nyt korkeampiin kuiva-ainepitoisuuksiin. Toisen TMP-laitoksen (laitoksella peroksidi-ditioniittivalkeaisu) kirkassuodosta (kuiva-aine 2,4 %) haihdutettiin samoin korkeampiin kuiva-ainepitoisuuksiin. Tarkoituksena oli verrata saatuja tuloksia aikaisempien haihdutuskokeiden tuloksiin eli verrata haihdutuksen kulkua eri kuorimovesien ja eri TMP-prosesseista tulevien kirkassuodosten välillä. Bioreaktoreissa käsitellyt vedet (4 l) haihdutettiin lähes kuiviin, jolloin tarkoituksena oli tarkastella epäorgaanisten aineiden mahdollista kiteytymistä haihdutuksessa.

3.3 Saostuminen ja likaantuminen

Tutkimuksessa oli tarkoitus tutkia olosuhteiden parantamista kuorimovesien haihdutuksessa ja siten haihduttimen lämmönsiirtopintojen likaantumisen hallintaa. Pyrkimyksenä oli seurata aineiden saostumista haihdutuksessa, selvittää pH:n merkitys ja löytää optimaalisin pH-taso sekä tutkia mahdollisten lisäaineiden tai esikäsittelyiden vaikutusta saostumisen vähentämisessä tai sakanestossa.

3.4 Näytteiden analysointi

Lähtövesinäytteitä, eri haihdutusvaiheissa muodostuneita lauhteita ja konsentraatteja sekä pilot- ja demonstraatiohaihdutuslaitosten konsentraatteja analysoitiin.

Näytteille määritettiin yleisiä jätevesiparametrejä, kuten pH, kiintoaine, kuiva-aine, johtokyky, COD, TOC/TC sekä kokonais- ja ammoniakkityppi. Näytteiden orgaanista koostumusta tutkittiin analysoimalla näytteistä happoja, alkoholeja, hiilihydraatteja, uuteaineita sekä muita liuenneita ja kolloidisia aineita. Pienimolekyylliset hapot ja alkoholit määritettiin kvantitatiivisesti kaasukromatograafisesti (GC). Näytteiden sisältämien muiden orgaanisten yhdisteiden kvantitatiivista analyysiä kehitettiin Åbo Akademiassa. TMP-vesinäytteille käytettiin Åbo Akademiassa aikaisemmin kehitettyä liuenneiden ja kolloidisten aineiden analyysimenetelmää, CTMP-vesinäytteille kehitettiin analyysikaavio kyseistä analyysimenetelmää soveltaen, ja kuorimovesien analyysin kehittämissä työtä aloitettiin.

Lisäksi näytteistä analysoitiin epäorgaanisia anioneja ja kationeja kapillaarielektroforeesilla. Konsentraateille tehtiin polttoaineanalyysijä, kuten tuhka- ja haihtuvien aineiden pitoisuudet, CHN-, rikki- ja klooripitoisuudet, tuhkan koostumus sekä viskositeettiä. Pitkälle haihdutettuja konsentraatteja ja mahdollisten suolojen kiteytymistä tarkasteltiin valo- ja FT-IR-mikroskoopeilla.

3.5 Konsentraattien jatkokäsittely

Kuorimo- ja TMP-vesien haihduttamokonsentraatteja jatkohaihdutettiin eri kuiva-ainetasoihin. Kuorimoveden konsentraattia haihdutettiin 50 %:n ja TMP-veden konsentraattia 30 %:n kuiva-ainepitoisuuksiin. TMP-veden konsentraatin viskositeetti nousee jyrkästi kuiva-ainetason noustessa.

CTMP-suodoksen haihduttamokonsentraateille tehtiin alustavia lämpökäsittelykokeita jatkohaihdutuksen välikäsittelynä. Tarkoituksena oli laskea konsentraatin viskositeettia ja vähentää konsentraatin sisältämän liukoisen kalsiumin määrää. Konsentraatteja (kuiva-aineet 15 % ja 33 %) lämpökäsiteltiin autoklaavissa 150 - 210 °C:n lämpötiloissa.

Konsentraattien poltettavuutta arvioitiin tässä vaiheessa vain polttoaineanalyyysien perusteella. Lisäksi oli tarkoitus tehdä kokeita polttoaineiden karakterisointiin soveltuvien erikoislaitteiden avulla ja arvioida konsentraatin polttoainekäytön mahdollisuuksia.

Konsentraattien erilaisten erilliskäsittelyiden tarkasteluun ja vertailuun liittyvä työ on nyt aloitettu uudessa CACTUS-projektissa "Kiertovesien käsittelyn kokonaisratkaisu perustuen haihdutustekniikkaan - KLT 01".

4. Projektin tulokset

4.1 Kuorimovesien haihdutus

Kuorimovesiin liittyen tehtiin alkuvuodesta tutkimuksia, joilla täydennettiin edellisenä vuonna tehtyä työtä. Lisäksi suunniteltiin uusi systemaattinen kokeellinen tutkimus (ks. 3.3), joka kuitenkin jäi toteutumatta, kun jatkorahoitus kyseiselle aiheelle peruuntui.

Kuorimovesinäytteet olivat ruskeita sameita vesiä. Kuusi/mänty/koivupohjaisen märkäkuorinnan kuorimoveden pH oli 4,6 ja kuiva-ainepitoisuus 8 000 - 14 000 mg/l. Veden haihdutuksessa 20 %:n kuiva-ainepitoisuuteen muodostuvan lauhteen pH oli 3,5 ja TOC 500 - 900 mg/l. Lauhteen TOC-arvosta etikka- ja propionihappo sekä etanoli käsittivät yhdessä 90 %. Lähtöveden hapoista haihtui lähes 50 % ja alkoholeista lähes 90 %. Happojen haihtuminen kasvoi molekyylipainon noustessa. Kun haihduttimeen syötettävän veden pH oli laitoksella nostettu arvoon 10, muodostuva lauhde oli puhtaampaa. Lauhteen pH oli 8,5 ja TOC 200 mg/l. Hapoista haihtui tällöin vain alle 1 % ja alkoholeista 15 %.

Kuusipohjainen kuoripuristinvesi kuivakuorinnasta oli paksumpaa, tummanruskeaa, pistävänhajuista vettä, jossa oli kuorenpalasia. Vesi selkeytettiin ja seulottiin alle 200 µm:n seulalla. Näin saadun lähtöveden kuiva-aine oli 60 000 mg/l ja pH 5. Kuiva-aine koostui lähes kokonaan liukoisesta orgaanisesta aineksesta. Happojen osuus tästä oli vain 0,2 % ja etanolin 4 %. Muita orgaanisia yhdisteitä analysoitiin vedestä kvalitatiivisesti GC/MS:lla eetteri/metyleenikloridiuutteesta. Näitä liukoisia yhdisteitä olivat mono- ja disakkaridit, mono-, seskvi- ja diterpeenit, hartsihapot, dilignoolit ja flavonoidit. Kuorimovesien kvantitatiivinen analyysi on kehitteillä Åbo Akademiassa. Kuusen kuoresta on todettu liukenevan puristinveteen sokereita ja hemisellulooseja, stilbeenniglukosideja, tanniinifenoleita, jonkin verran rasva- ja hartsihappoja y.m. yhdisteitä. Puun varastoinnilla on vaikutusta veden koostumukseen.

Kuoripuristinveden haihdutuksessa saadun 10 %:n alkulauhteen pH oli 3,3, COD 6 500 mg/l ja TOC 1800 mg/l. Lauhde koostui 90-prosenttisesti etanolista. Lauhteessa

oli kuitenkin hyvin pistävä, tarttuva haju. Korkeampiin kuiva-ainetasoihin haihdutettaessa muodostuvat lauhteet olivat puhtaampia, esimerkiksi 50 %:n kuiva-ainepitoisuudessa muodostuvan lauhteen pH oli 4 ja TOC 200 mg/l. Silloin lähtöveden hapoista oli haihtunut jo 20 % ja alkoholeista 13 %.

Edellinen kuorimovesi sisälsi enemmän happoja ja alkoholeja kuiva-aineeseen nähden ja suhteessa enemmän happoja ja vähemmän alkoholeja kuin kuoripuristinvesi. Edellisen kuorimoveden hapoista ja alkoholeista haihtui myös haihdutuksessa suurempi osa kuin kuoripuristinvedestä haihdutettaessa näytteitä noin 20 %:n kuiva-ainepitoisuuteen.

Kuoripuristinveden haihdutuskonsentraatit sisälsivät konsentroidusti lähtöveden yhdisteitä lukuunottamatta etanolia, joka oli haihdutuksessa haihtunut.

4.2 TMP-suodosten haihdutus

TMP-prosessin suodosvesiin liittyen täydennettiin edellisenä vuonna tehtyä työtä. Näytteiden kemiallista koostumusta tutkittiin tarkemmin. Peroksidia valkaisussa käyttävän TMP-laitoksen prosessin kirkassuodos oli sameata keltaista vettä, jonka pH oli 5 ja kuiva-ainepitoisuus 3 700 mg/l. Kuiva-aine sisälsi liuennutta orgaanista ainesta noin 1 800 mg/l eli noin puolet. Orgaanisesta aineesta happojen osuus oli lähes 25 % ja ne koostuivat 90-prosenttisesti etikkahaposta. Muut orgaaniset yhdisteet koostuivat liuenneista ja kolloidisista aineista, kuten hartsihapoista, lignaaneista ja fenolisista aineosista. Alkulauhteen (haihdutus 10 til%) pH oli 3,2 ja TOC vain 80 mg/l. Lauhde sisälsi lähinnä etikkahappoa samoin kuin laitoksen haihduttamokonsentraatin jatkohaihdutuksissa muodostuneet lauhteet. Lauhteiden pH laski ja happojen määrä nousi haihdutettaessa vettä korkeampiin kuiva-ainepitoisuuksiin.

Tähän verrattuna peroksidi-ditioniittivalkaisua käyttävän TMP-laitoksen kirkassuodoksen kuiva-ainepitoisuus oli pienempi, 2 400 mg/l. TOC oli sama eli 900 mg/l, mutta happojen osuus orgaanisesta aineksesta oli vain 2 % pH:n ollessa vähän matalampi eli 4,8. Haihdutuksen 10 %:n alkulauhteen TOC oli pieni, vain 40 mg/l, ja jatkolauhteiden TOC:t haihdutettaessa 6 ja 23 %:iin olivat alle 10 mg/l. Lauhteet olivat siten puhtaampia kuin edellisellä kirkassuodoksella.

4.3 CTMP-suodoksen haihdutus

CTMP-suodos oli ulkonäöltään valkoista maitomaista nestettä, jonka pH oli 5,8 ja kuiva-ainepitoisuus 6 900 mg/l. Kuiva-aineesta liuennut orgaaninen aines oli TOC-arvon perusteella laskettuna yli 70 %. Tästä analysoitiin kvantitatiivisesti noin 70 %. Analysoidut yhdisteet koostuivat pääosin hiilihydraateista (45 %), hapoista (25 %) ja pihkasta (13 %) sekä pienistä määristä lignaaneja ja sokereita.

Suodos haihdutetaan tehtaalla yli 30 %:n kuiva-ainetasoon. Muodostuvan lauhteen TOC oli pieni, vain 80 mg/l. Lauhteen pääkomponentit olivat etikkahappo ja metanoli, joiden osuudet TOC:sta olivat 50 % ja 15 %. Suodoksen sisältämästä etikkahaposta 15 % ja metanolista 60 % löytyi lauhteesta. CTMP-suodoksen orgaanisten aineiden ha-

vaittiin rikastuvan konsentraattiin ilman merkittäviä kemiallisia muutoksia. Haihdutuksessa näytti muodostuvat pieniä määriä modifioituja hiilihydraatteja.

TMP-prosessin suodokseen verrattuna CTMP-suodoksen kuiva-ainepitoisuus oli kaksinkertainen ja TOC-pitoisuus kolminkertainen. CTMP-suodoksen kuiva-aine sisälsi orgaanista ainesta yli 70 %, mutta TMP-suodos vain lähes puolet. Happojen osuudet kuiva-aineesta olivat kuitenkin yhtä suuret suodoksissa. Hapoista myös yhtä suuret osuudet siirtyivät lauhteisiin.

4.4 CTMP-konsentraattien lämpökäsittely

CTMP-suodoksen konsentraateille tehtyjen lämpökäsittelyiden seurauksena konsentraattien viskositeetti laski. Viskositeetin lasku oli sitä suurempi, mitä korkeampi oli käsittelylämpötila. Myös liukoisen kalsiumin määrä konsentraateissa pieneni lämpötilan noustessa. Kalium- ja natriumpitoisuuksiin ei käsittelyllä ollut vaikutusta. GC/MS-analyysien perusteella havaittiin hiilihydraattien pienoista hajoamista konsentraateissa.

4.4 Biologisesti käsiteltyjen vesien haihdutus

Bioreaktoreissa käsiteltyjen vesien kuiva-aine oli 1 000 mg/l, kiintoaine 170 - 270 mg/l, COD 700 - 900 mg/l, TOC 120 mg/l ja TC 170 - 220 mg/l. Anioneista esiintyi eniten karbonaattia ja sulfaattia ja kationeista natriumia.

Anaerobisesti ja sen jälkeen aerobisesti käsitellystä vedestä haihdutettiin 99 %. Saatu lauhde oli erittäin puhdasta; pH oli 6,1, TOC vain 3 mg/l ja TC 5 mg/l. Konsentraatti oli mustaa ja tervamaista ja sisälsi orgaanista, GC:llä eluoituvaa ainesta hyvin vähän. Lähtöveden anioni- ja kationikoostumuksen perusteella Aspen-ohjelmalla lasketun kiteytymismallin mukaan liuksesta kiteytyisi haihdutuksen edetessä ensimmäisenä CaHPO_4 ja CaSO_4 . Näytteessä oleva kiintoaines häiritsi kuitenkin konsentraatin mikroskooppista tarkastelua, jonka tarkoituksena oli tutkia konsentraatissa mahdollisesti tapahtuvaa kiteytymistä. Tämän jälkeen suodatettiin näytteistä kiintoaines pois ennen haihdutusta. Suodattimelle jäänyttä kiintoainesta kuivauksen jälkeen sekä suodoksen haihdutusjännöstä tutkittiin sitten mikroskooppisesti. Suolat eivät kuitenkaan kiteytyneet odotetulla tavalla ja kiteiden määrä oli pieni. Kiteytymistä häiritsi näytteessä oleva orgaaninen aines. Lähtönäytteeksi olisi paremmin sopinut vesi, jossa orgaanisen aineen osuus olisi ollut pienempi ja epäorgaanisen aineen suurempi. Biologisesti käsiteltyjen näytteiden haihdutuksessa muodostuu puhdas lauhde. Suolojen kiteyttäminen konsentraatista vaatisi kuitenkin lisätutkimusta, ennen kuin voidaan tarkemmin arvioida, olisiko kyseisten vesien haihdutus kannattavaa. Haihdutus saattaisi soveltua paremmin siistausprosessin biologisesti käsitellyille vesille, joiden haihduttamista oli tarkoitus tutkia vuonna 1998, mutta aihe jätettiin pois uudesta projektista.

4.6 Konsentraattien poltettavuusominaisuudet

TMP-laitosten ja CTMP-tehtaan suodosten sekä kuorimovesien konsentraateille määritettiin polttoaineanalyysit. TMP-suodosten konsentraattien tuhkapitoisuudet olivat 43 % ja 27 %, CTMP-suodoksen konsentraatin 32 % ja kuorimovesikonsentraattien 6 - 12 % kuivapainosta. Kalorimetrinen lämpöarvo oli TMP-suodosten konsentraateilla 11 MJ/kg, CTMP-suodoksen konsentraatilla 14 MJ/kg ja kuorimovesikonsentraateilla 18 - 22 MJ/kg kuivapainosta. Alkaalimetalleista natriumia esiintyi eniten. TMP-suodoksen konsentraatit sisälsivät natriumia 14 - 18 %, CTMP-suodoksen konsentraatti 25 % ja kuorimovesikonsentraatit 1 - 3 % kuivapainosta. Vertailun vuoksi todettakoon, että kivihien tuhkapitoisuus on 14 %, lämpöarvo 30 MJ/kg ja natriumpitoisuus 0,01 %. Kerrostumamuodostumisen kannalta haitalliset aineet ovat natrium ja kalium.

5. Projektin jatkosuunnitelmat

Projekti päättyi keväällä 1998 ja projektin loppuraportin arvioidaan valmistuvan touko-kesäkuussa 1998. Projektille vuosille 1997 - 1998 tehtyä tutkimussuunnitelmaa ei saada toteutetuksi tässä projektissa, koska projekti ei saanut rahoitusta toiselle vuodelle CAC-TUS-ohjelman sisältöä ja rakennetta tarkennettaessa. Uudessa ohjelmassa alueen tutkimus jatkuu, mutta kapeammalla sektorilla keskittyen TMP-tapaukseen. Näin ollen tämän projektin useat tehtävät (mm. kuorimovesien ja biologisesti käsiteltyjen vesien haihdutuskoesuunnitelmat) jäivät puolitiehen. Uuden projektin "Kiertovesien käsittelyn kokonaisratkaisu perustuen haihdutukseen" tutkimussuunnitelma on esitetty toisaalla tässä vuosikirjassa.

6. Julkaisut ja raportit

Fagnäs, L. 210 T Jätevesien haihdutuslauhteiden ja - konsentraattien karakterisointi ja jatkokäsittely. Julkaisussa: Korhonen, M. & Thun, R. (toim.). SIHTI 2 Energia- ja ympäristöteknologia. Tutkimusohjelman vuosikirja 1996. Projektiesittelyt. Espoo: VTT Kemiantekniikka, 1997. S. 127 - 136.

Fagnäs, L. Tekesin SIHTI 2 - tutkimusohjelman projekti: Jätevesien haihdutuslauhteiden ja - konsentraattien karakterisointi ja jatkokäsittely, Tutkimussuunnitelma ja tulosityhteenotto. Raportissa: Ylhäisi, M. (toim.). Vähävetinen paperinvalmistus, Seminaariraportti 29.8.1996, Innopoli, Espoo. Tekes, 1996. 9 s.

Fagnäs, L., Kyllönen, H. & McKeough, P. Jätevesien haihdutuslauhteiden ja - konsentraattien karakterisointi ja jatkokäsittely. Kuorimojäteveden ja konsentraattien haihdutuskokeet. Espoo: VTT Energia, 18.9.1996, täydennetty 20.10.1997. 17 s. (Tutkimusraportti ENE1/16/96)

Fagnäs, L. & McKeough, P. Jätevesien haihdutuslauhteiden ja - konsentraattien karakterisointi ja jatkokäsittely. TMP-prosessin jäteveden haihduttamokonsentraatti. Espoo: VTT Energia, 5.12.1996, täydennetty 20.10.1997. 24 s. + liitt. 6 s. (Tutkimusraportti ENE1/25/96).

Fagnäs, L. Chemical characterisation of evaporation residues and condensates in closed water systems. Proc. Workshop Challenges and Approaches to Closed Water Cycles - Recent Developments and Applications in the Process Industry, 26 - 28 May 1997, Helsinki. Espoo: VTT, 1998. (Painossa).

Fagnäs, L. ym. Metsäteollisuuden jätevesien haihduttamokonsentraattien jatkokäsittely. Espoo: VTT Energia, kesäkuu 1998. (Tutkimusraportti ENE1/x/98). Tekeillä.

JÄTELÄMPÖJEN KÄYTTÖ METSÄTEOLLISUUSLIETTEIDEN KUIVAUKSESSA-LIETTEIDEN HÄVITTÄMISESTÄ NETTOENERGIAN TUOTTAMISEEN - KLY 01

Pentti Pirkonen
VTT Energia
PL 1603, 40101 Jyväskylä
Puh.: 014-672 611, Faksi: 014-672 597
e-mail: pentti.pirkonen@vtt.fi

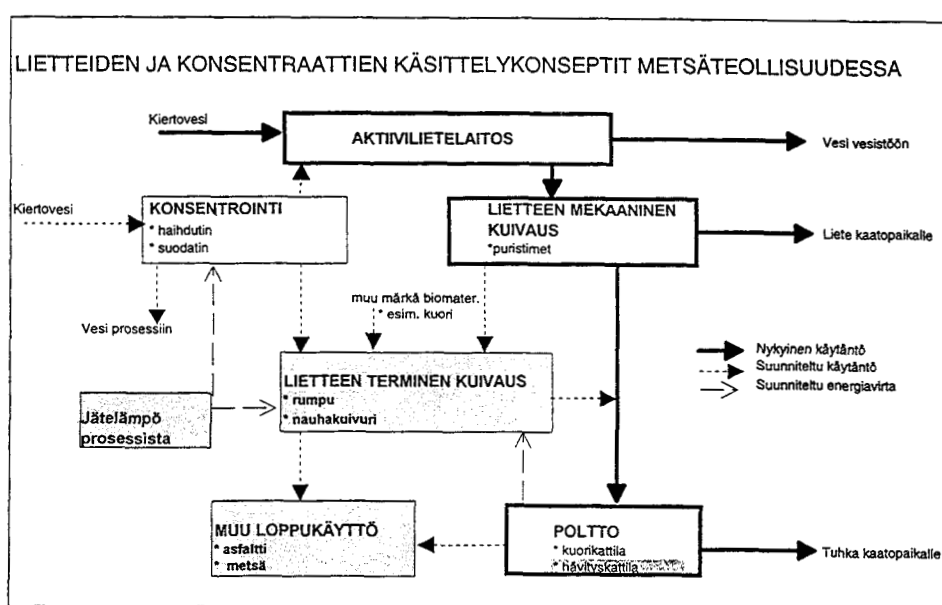
Abstract: The use of secondary energy for the drying of forest industry sludges instead of destroying sludges to produce net energy

The amount of waste water sludges in chemical forest industry was in 1995/1996 about 400 000 t dry solid matter and 70 % of these substances were incinerated mainly in the bark boilers. The rest were landfilled. Bio-, primary- and DIP-sludges and concentrate from debarking plant were dried with two laboratory scale layer dryers and pilot scale drum dryer. Bark, saw dust and peat were used as reference materials. Saw dust dried fastest and primary sludge slowest but the differences in the drying time between the dried materials were not large. The final moisture content could be 50 % and for example flue gases could be used as drying medium. Typical surface area of layer dryer needed to dry 40 000 t sludge from the moisture of 75 % to the moisture of 50 % could be 150 m² and the value of investment could be 3-4 million FIM. Next step could be drying of sludges in pilot scale using some factories as references to get an idea of the real drying costs.

1. Projektin tausta

Metsäteollisuuden lietteiden ja konsentraattien kuivatustarpeet ovat hyvin tehdaskohtaisia, joten tarvitaan erityyppisiä kuivatusmenetelmiä. Sekoituskuivuri soveltuu tapauksiin, joissa on käytössä leijupetikattila ja käytetty polttoaine on märkää (poltetaan märkää kuorta ja lietettä) ja etenkin, jos tehtaalla on käyttöä matalapaineiselle höyrylle esim. puiden sulatus kuorimolla. Rumpukuivuri soveltuu lietteen ja konsentraatin kuivaukseen, kun on käytettävissä kerroskuivausta korkeampilämpötilaista energiaa ja tapauksissa, joissa lietteet ja konsentraatit hävitetään erillispoltolla.

Metsäteollisuuden jätevesilietteitä ei Suomessa jatko kuivata mekaanisen vedenerotuksen jälkeen (KA-pitoisuus 18...35 %) (kuva 1.1). Kemiallisen metsäteollisuuden jätevesilietteiden kuiva-aineen määrä vuonna 1994 oli Suomessa yhteensä 380 000 tonnia. Tästä määrästä hävitettiin polttamalla kuorikattiloissa 206 000 tonnia (54 %). Loput, 174 000 tonnia (46 %), sijoitettiin kaatopaikoille. Kemiallisen metsäteollisuuden energiantuotantoon käyttämien lietejätteiden energiasisältö oli noin 650 GWh eli ainoastaan noin prosentti kemiallisen metsäteollisuuden energiantuotantoon käyttämien polttoaineen kokonaisenergisäisällöstä. Lietteiden kuiva-ainepitoisuuden nostaminen tasolle 50 %, kasvattaisi energiantuotantoon ohjattavan lietteen vuotuista energiasisältöä 850 GWh, joka vastaisi ulkopuolisen polttoaineen arvona noin 30-35 milj.mk. Lietteiden mukana voitaisiin kuivata myös erilaisia haihdutuskonsentraatteja.



d:/pp/projektit/kuiva398

Kuva 1.1 Lietteiden ja konsentraattien käsittelyvaihtoehtoja.

Hankkeella on yhtymäkohtia VTT Energian "Total Site Integration ja paperikoneteknologia" ja Metsäteollisuuden jätevesien haihdutuskonsentraattien jatkokäsittely - projektien kanssa. Lietteiden käsittely- ja poltto-ominaisuuksia tutkitaan VTT Energian Multi-Fuel- ja Jätekonversio-ohjelmissa.

2. Tutkimuksen tavoite

Tutkimuksen tavoitteena on kehittää kuivatuskonsepti (konsepteja) metsäteollisuuden erilaisten lietteiden (erityisesti bioliete) ja konsentraattien käsiteltävyyden parantamiseksi ja energiasisällön nostamiseksi vähintään kaksinkertaiseksi ennen polttoa.

3. Kuivauskoelaitteet

3.1 Kerroskuivaus

Lietteiden kuivumiskokeita tehtiä laboratoriomitan kerros- eli petikuivurilla. Kuivurissa on kolme irrotettavaa laatikkoa, joiden pohjat on varustettu ritilällä. Kokeissa käytettiin vain yhtä laatikkoa eli kuivurissa oli kokeen aikana yksi kuivattava materiaalikerrok, jonka kuivumisnopeutta seurattiin kuivumisajan funktiona.

Kuivauskokeita kerroskuivurilla tehtiin kolmella eri lietetyypillä (bioliete, siistausliete ja primääriliete). Vertailukokeita tehtiin myös muilla kiinteillä polttoaineilla (sahanpuru, jysinturve ja kuori).

Muuttujina kuivauskokeissa olivat kuivauskaasun lämpötila (50 - 200 °C), kuivauskaasun nopeus (0,3 ja 0,5 m/s), partikkelikoko (1, 3 ja 10 mm) ja kerrospaksuus (yleensä 1 partikkelikerros, muutamia kokeita paksummilla kerroksilla)

Alkukosteudet vaihtelivat eri liete- ja polttoainelajeilla (bioliete noin 85 %, siistausliete noin 65 %, primääriliete noin 81 %, sahanpuru noin 53 % ja 65 %, turve yli 50 % ja kuori noin 50 %)

3.2 Säteilykuivaus

Uutena koelaitteena tutkimusvuonna kokeiltiin säteilykuivuria. Tässä kuivurissa kuivausenergia saadaan poltettavan kaasun säteilystä.

Säteilykuivauskokeet tehtiin kolmella lietetyypillä (bio-, siistaus- ja primääriliete). Säteilykuivurilla kuivattiin lisäksi Varkauden tehtaiden kuorimoveden haihdutuskonsentraattia. Vaikka konsentraatin kuiva-ainepitoisuus on 20 % poikkeaa sen olomuoto esimerkiksi vastaavan kuiva-ainepitoisuuden omaavasta biolietteestä.

Säteilykuivauksessa muuttujina olivat kuivauslämpötila (100, 200 ja 400 °C), partikkelikoko (tavoite 1, 3 ja 10 mm), kerrospaksuus (yleensä 1 partikkelikerros, muutamia kokeita paksummilla kerroksilla) ja lietteen alkukosteus (samat kuin kerroskuivauskokeissa).

3.3 Rumpukuivaus

Amomatic Oy valmisti pilot-rumpukuivurin, jonka sisähalkaisija on 1,2 m ja pituus 3 m. Rumpua kuumennettiin säteilylähteillä, jotka oli sijoitettu tasaisesti rummun vaipan ympärille. Kuivurissa kuivattiin kuorimon haihdutuskonsentraattia sekä konsentraatin ja biolietteen seosta. Biolietteen ja konsentraatin seoksessa biolietteen paino-osuus oli 30 %. Konsentraatin KA-pitoisuus oli noin 20 % ja biolietteen vastaavasti noin 15 %.

4. Projektin tulokset

4.1 Kuivaustarpeet

Kemiallisen metsäteollisuuden lietteiden kokonaismäärä on n. 430 000 tKA/a, josta määrästä lähes 70 %:a menee polttoon. Metsäteollisuuden lietteiden käsittelyssä on olemassa seuraavia suuntaviivoja:

- * Kiinnostus kiintojätteiden käsittelyyn ja hyötykäyttöön kasvaa, mikä johtuu mm. mahdollisten kaatopaikkamaksujen tulosta lähitulevaisuudessa,
- * Voimakas siirtymä lietteiden polttoon, koska lähes kaikissa tehtaissa on nykyään siihen soveltuva kiinteän polttoaineen kattila,
- * Kaatopaikalle menevien lietteiden tuhkapitoisuus (mm. CaCO_3) kasvaa ja on usein 50 %, koska vielä kaatopaikoille menevissä lietteissä kuitu/pastalietteiden osuus on kasvanut,
- * Bio- ja primäärilietteen suhde on usein > 1 , mikä johtuu kuidun talteenoton tehostumisesta,
- * Biolietteen erillispolttoa soodakattilassa tehdään Kemissä sekä harkitaan Enossa ja Joutsenossa,
- * Vesikiertojen sulkeminen synnyttää vetisiä (KA 5-20 %) ja hankalia konsentraatteja, joita syntyy kalvosuodatus- ja haihdutusprosesseista ja
- * Hankalien liete/kiintoainesten erillispoltto/hävitys on noussut esille.

Kemiallisessa metsäteollisuudessa on Suomessa 40 tehdasta ja ne voidaan karkeasti jakaa biolietteen/konsentraatin kuivauksen näkökulmasta kolmeen kategoriaan:

- A) tehtaassa ei ole soodakattilaa (24 tehdasta), mutta on kuorikattila (16 tehdasta)
- B) tehtaassa ei ole soodakattilaa, eikä kuorikattilaa (7 tehdasta)
- C) tehtaassa on soodakattila ja kuorikattila (15 tehdasta)

Biolietteen polttoa soodakattilassa mustalipeän seassa on tehty myönteisin kokemuksiin Kemissä muutama vuosi ja parilla muullakin tehtaalla se on tulossa kokeiluun. Biolietteen kuiva-ainepitoisuus ennen haihduttamoa on 9 - 15 %. Tällainen ratkaisu voisi peri-

aatteessa tulla kyseeseen 15 tehtaassa (tapaus C), mutta tämä vaihtoehto ei sovellu kaikkiin kohteisiin.

Kuorikattiloissa (tapaukset A ja C) märkä liete poltetaan tavallisesti seospolttona kuoren, muun puujätteen ja jysinturpeen kanssa. Polttoaineiden käsittelyjärjestelmät metsäteollisuudessa, kuten ei myöskään muissa voimalaitoksissa tasaa seospolttoaineiden laatua riittävän hyvin, jolloin syötettävän polttoainevirran laatu vaihtelee, lähinnä kosteus ja energiatiheys aiheuttavat ongelmia myös polttoprosessissa. Metsäteollisuuden kiinteillä pääpolttoaineilla on suuri kosteuspitoisuus (kuori 50 - 60 %, turve 45 - 55 %). Koska lietteen kosteus on myös korkea (60 - 80 %), kattila asettaa monilla laitoksilla rajoituksia märän lietteen käytön lisäämiselle. Jos liete voidaan edullisesti kuivata esimerkiksi 50 %:n kosteuteen ennen polttoa, kattilaan saadaan lisätehoa ja tilaa kuivemmille polttoaineille. Joissakin tapauksissa lietteen kuivauksella uuden kattilan investointipäättöstä voidaan siirtää. Märän lietteen käyttö seospolttoaineena lisää käsittelylaitteiden kunnossapito- ja käyttökustannuksia metsäteollisuuden voimalaitoksilla. Märkä liete tarttuu esim. hihnakuivureihin ja lisää kuljetinlaitteiden ympäristössä siivoustarvetta. Mahdollinen konsentraattien poltto jatkossa todennäköisesti lisää näitä ongelmia. Lietteen käytön kuoren ja turpeen seassa on todettu lisäävän polttoaineseoksien holvaantumisongelmia varastoissa ja syöttösiiloissa. Tämä aiheuttaa helposti katkoksia polttoaineen syötössä kattilaan, pienentää varastojen tehollisia tilavuuksia ja lisää joissakin tapauksissa merkittävästi käyttökustannuksia. Energialähteenä voisi tulla kyseeseen esim. meesauunin savukaasut. Kuivuri voisi olla kerros-, seos-, tai rumpukuivuri riippuen käytettävissä olevasta energiasta.

Seitsemässä tehtaassa (tapaus B) mekaanisesti kuivatun lietteen/konsentraatin jatkokäsittely olisi lähinnä hävittämistä eli kaatopaikkasijoituksen minimoimista. Tällöin mekaanisesti kuivattu liete ja haihdutuskonsentraatti voitaisiin jatko kuivata esim. rumpukuivaimessa, johon kuivausenergia saataisiin polttamalla (hävittämällä) kuivattu liete erillisessä kiinteän polttoaineen polttolaitteessa käyttäen tarpeen tullen tukiaineena jotain vähäarvoista poltettavaa jätettä. Kuivauskustannusten katteeksi jäisivät nykyiset kaatopaikkamaksut, jotka tulevaisuudessa saattavat koskea kasvavina myös tehtaiden omia kaatopaikkoja. Tehdaskohtaisesti säästöt kaatopaikkamaksuista olisivat jopa muutama milj. mk/a. Eräs mahdollisuus olisi vielä lisätä tällaiseen hävityskattilaan viherliljeä, jota menee kaatopaikalle lähes 100 000 tKA vuodessa. Sakan polttokoikeita on tehty vuonna 1997 VTT Energiassa ja tulokset näyttävät lupaavilta.

Kuivaukseen mahdollisia sekundäärisiä energialähteitä näyttäisi löytyvän, mutta kuivaustarkastelussa täytyy ottaa monia muitakin asioita huomioon kuten esim. energian sijainti lietteen käsittelyyn ja polttolaitokseen nähden.

4.2 Kuivureiden syöttölaitteet

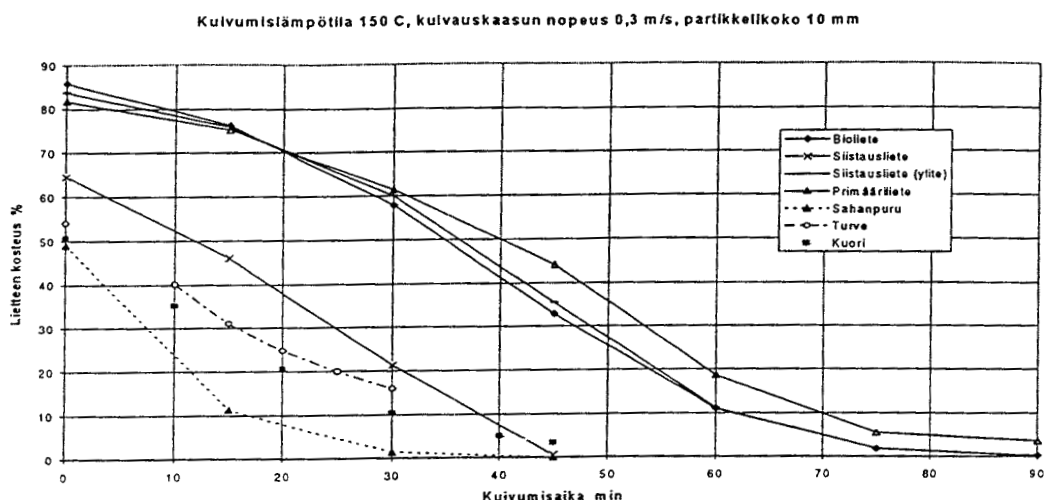
Kerroskuivureissa kuivataan raemaista tai jollain laitteella muotoiltua materiaalia. Yleisimmät syöttimet ovat yksinkertainen luiska ja hihnakuuljetin varustettuna tärinällä tai ilman tärinää. Yksinkertaisin syöttöjärjestelmä on kuivausnauhan päällä oleva nauhan levyinen säiliö, josta tulevaa materiaalmäärää säädelään sulkulevyllä. Pastamaisille materiaaleille voidaan käyttää erilaisia massan muotoilulaitteita; rullaava ekstruuder, mäntäekstruuder, briketointilaite ja pellettikone.

Rumpukuivureissa käytetään syöttölaitteina yksinkertaisimmillaan pelkkiä syöttöputkia. Useimmiten syöttimet ovat ruuveja. Liete voidaan myös pumpata mekaaniselta vedenerottimelta suoraan kuivuriin. Itse kuivurissa voi olla lapasekoittajat tai skrapat, joilla lämmönsiirtopinnat saadaan pidettyä puhtaana. Konvektiokuivurissa syöttö täytyy olla ilmatiivis, jolloin suora syöttöputki täytyy varustaa sulkusyöttäjällä. Lietteet ovat yleensä jossain määrin pintoihin tarttuvia, joten liete joudutaan joskus pellettoimaan tai kuiva-ainepitoisuutta joudutaan kohottamaan kierrättämällä kuivattua materiaalia takaisin syöttöön. Tällöin kiertomateriaalin ja märän lietteen sekoitus tehdään esim. kaksoislapasekoittimella. Tärysyöttimiä voidaan käyttää epäsuorissa kuivureissa pintoihin tarttumattomien lietteiden syöttiminä.

Flash-tyyppisissä ilmakehän paineessa toimivissa kuivureissa materiaali syötetään usein ruuvilla kuivausilmavirtaan, jossa se sekoittuu hyvin ja pilkkoutuu pienemmiksi partikkeleiksi. Mikäli kuivataan pintoihin tarttuvaa materiaalia kierrätetään osa kuivasta materiaalista takaisin ja sekoitetaan kostean materiaalin kanssa ennen syöttöä. Muita syöttötapoja ovat esim. tärykuljettimet, venturisyöttimet ja sulkusyöttäjän ja pyörivän lautas-syöttäjän yhdistelmä. Painesyöttimet on yleensä kehitetty hiilelle. Tyypillinen laite on ”lock hopper”-syötin. Tällaiset syöttimet soveltuvat painealueelle < 3,5 MPa. Huonoina puolina ovat paineistuskaasun määrän nopea kasvu, kun paine nousee ja paineistussykliin suuri määrä isoilla kapasiteeteilla, mikä johtaa kulumisen lisääntymiseen ja korkeisiin ylläpitokustannuksiin. Kapasiteetti voi olla biomassoilla 30 t/h. Kosteiden materiaalien syöttöön on kehitetty mäntäpumppuja (esim. Putzmaister). Painesyöttimistä lietteille soveltuvat parhaiten mäntäpumpputyypiset syöttimet, koska useimmat lietteet ovat pintoihin tarttuvia pastamaisia aineita.

4.3 Kuivaus

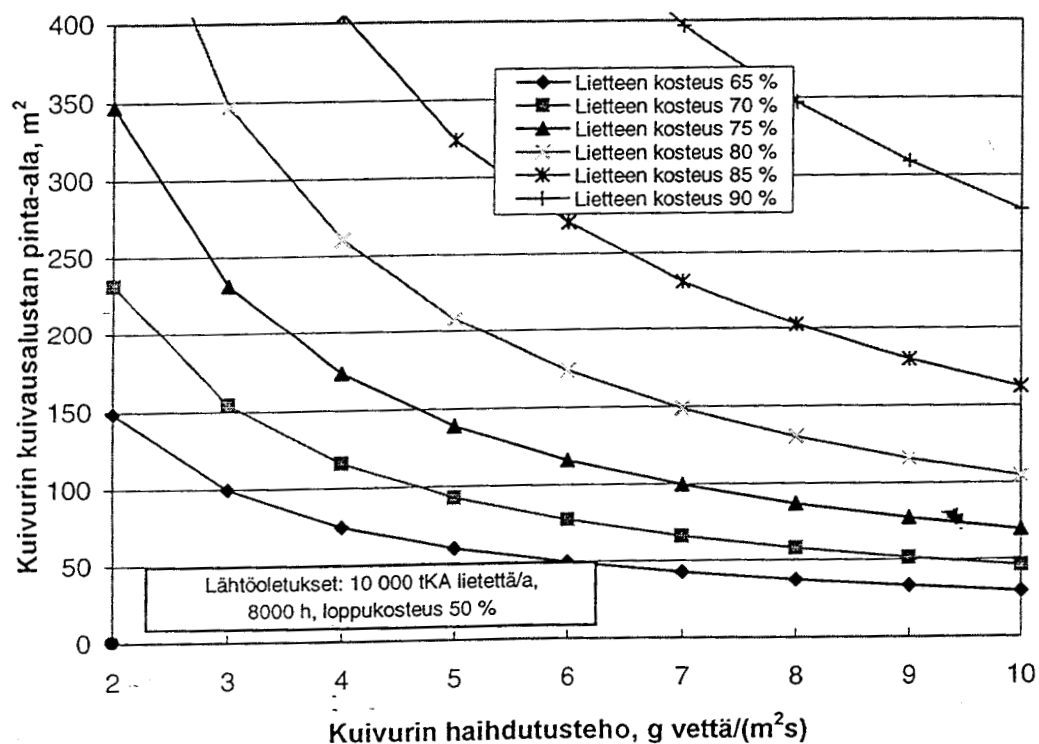
Puru kuivui nopeimmin tutkituista biomateriaaleista (kuva 4.1), mutta nopeusero verrattuna muihin materiaaleihin ei ollut iso. Lietteistä nopeimmin kuivui bioliete ja siistausliete. Kerroskuivaus ei eronnut teholtaan oleellisesti säteilykuivauksesta. Muuttujista tärkeimmät olivat lämpötila, partikkelikoko ja kerrospaksuus. Kuivausolosuhteita optimoimalla (mm. kerrospaksuutta kasvattamalla) voitaisiin kuivumisnopeutta ehkä lisätä. Kokeissa ei optimoitu kuivumisnopeutta.



Kuva 4.1. Biomateriaalien kuivumisominaisuudet.

4.4 Kuivauksen kannattavuus

Kerroskuivauksen vaatima kuivausala (kuva 4.2), kun kuivataan 40 000 t lietettä/a 75 %:n kosteudesta 50 %:n kosteuteen lämpötila-alueella 130 - 150 °C, on noin 150 m². Kuivurin hinnaksi tulee 3 - 4 milj. mk ja takaisinmaksuajaksi noin 5 vuotta. Kuivauspinta-ala ja samalla kuivauskustannukset kasvavat jyrkästi, kun kuivataan kosteudeltaan > 80 %:n lietettä, mutta tässä kosteudessa vaikeudet poltossa kasvavat myös.



Kuva 4.2 Haihdutustehon ja lietteen kuiva-ainepitoisuuden vaikutus kerroskuivurin pinta-alaan.

Konsentraatin kuivaus epäsuoralla rumpukuivauksella tulee kyseeseen erillisenä tapauksena, kun sitä ei voi polttaa jo olemassaolevassa kuorikattilassa. Tällöin loppusijoitus voisi olla poltto hävityskattilassa ja sijoitus tuhkana esim. asfaltin joukkoon.

Konsentraatin sekaan laitetun biolietteen kuivaus ei onnistu riittävällä kapasiteetilla rumpukuivurissa valumisongelmien takia. Parempi vaihtoehto olisi imeyttää konsentraatti lietteeseen ja kuivata seos esim. suoralla rumpukuivurilla.

5. Projektin jatkosuunnitelmat

Seuraavassa vaiheessa on suunniteltu tehtäväksi jatkokokeita rumpukuivurilla muuntamalla se suoraksi kuivuriksi ja pilot-mitan kaksikerroksisella liikuteltavalla kerroskuivurilla, joka rakennettaisiin sellaiseen kokoluokkaan, että sen tulokset voidaan skaalata isompaan kuivuriin.

Teknistoloudelliset tarkastelut tehtäisiin tehdaskohtaisina esimerkkeinä, jotta saataisiin mahdollisimman hyvin kuivauksen integrointi tehtaan sekundäärienergiälähteisiin ja niiden maantieteellinen sijoittuminen lietteenkäsittelyyn ja kuorikattilaan nähden. Myös kuorikattilan kapasiteetti ja tehtaan energiantarve tulisi ottaa tarkastelussa huomioon.

6. Kirjallisuusluettelo

Pirkonen, P., Impola, R., Isännäinen, S., Nousiainen, I., Saastamoinen, J. 1996. Jätelämpöjen käyttö metsäteollisuuslietteiden kuivauksessa-lietteiden hävittämisestä nettoenergian tuottamiseen. Vuosiraportti 1996. 48 s + 5 liitettä.

Pirkonen, P., Impola, R., Isännäinen, Mursunen, H. 1998. Jätelämpöjen käyttö metsäteollisuuslietteiden kuivauksessa-lietteiden hävittämisestä nettoenergian tuottamiseen. Vuosiraportti 1997. 59 s + 28 liitettä.