

Sami Leinonen

D0-VALKAISUVAIHEEN KLOORIDIOKSIDI- ANNOSSÄÄDÖN OPTIMOINTI

Diplomityö
Tekniikan ja luonnontieteiden tiedekunta
Tarkastaja: Helena Leppäkoski
Tarkastaja: Matti Vilkkö
Elokuu 2025

TIIVISTELMÄ

Sami Leinonen: D0-valkaisu vaiheen klooridioksidiannossäädön optimointi
Diplomityö
Tampereen yliopisto
Automaatiotekniikan DI-ohjelma
Elokuu 2025

Tämän diplomityön tavoitteena oli optimoida sellutehtaan D0-valkaisu vaiheen klooridioksidiannossäätö. Työssä tarkasteltiin, kuinka ClO_2 -annostelun säätöä voidaan parantaa päivittämällä nykyinen kappakerroinsäädön matemaattinen malli vastaamaan nykyisiä prosessiolosuhteita sekä ottamalla käyttöön suhteellisen vaaleuden mittaus osaksi säätöstrategiaa.

Tutkimus toteutettiin empiirisenä prosessianalyysinä, jossa hyödynnettiin sekä historiallisiin tuotantotietoihin perustuvaa data-analyysia, että työn aikana kerättyä uutta prosessidataa. Tutkimuksessa käytettiin askelvastekokeita, mallinnusta ja jatkuvaa mittausdataa valkaisu linjan eri vaiheista. Aineistona toimi erityisesti D0-vaiheen ClO_2 :n annosteluun, tulokappaan ja vaaleuden vaihteluun liittyvä prosessidata. Mittalaitteiden kalibrointia tarkennettiin työn alussa ja valitulla seurantajaksolla mittaustulokset olivat tarkkoja: mittapoikkeamat laboratoriotuloksiin nähden oli saatu keskiarvotasolla lähelle nollaa. Tämä paransi tehtävän analyysin luotettavuutta.

Lähtötilanteessa ClO_2 :n annostelua ohjaava aktiivi- Cl_2 -annos perustui kiinteään kappakertoimeen, joka määräytyi asetetun välikappatavoitteen mukaan. Perusannoksen laskenta muodostui vakioannoksesta sekä erillisestä kappakompensointiosuudesta. Tämä ratkaisu oli kohtuullisen toimiva vakio-olosuhteissa, mutta sen sopeutumiskyky heikkeni merkittävästi prosessin muuttuessa, esimerkiksi tulokappan vaihtelun vuoksi. Tämän vuoksi työssä kehitettiin uusi säädön rakenne, jossa kappakerroin lasketaan tulokappan funktiona kolmannen asteen polynomilla. Koko aktiivi- Cl_2 -perusannos voidaan tällöin muodostaa yksinkertaisesti tulokappan perusteella ilman erillistä kappakompensointia.

Uuden säätöstrategian yhteydessä otettiin käyttöön suhteellisen vaaleuden mittaus (Cormec), jonka tuloksista laskettiin jatkuva-aikainen tulokappaa-arvo osaksi annoskorjausta. Tämä mahdollistaa annoksen säätämisen massan muuttuvien ominaisuuksien mukaisesti lähes reaaliajassa. Verrattuna aikaisempaan ratkaisuun, jossa perusannoksen säätö tapahtui Fiberline-analysointin mittausten perusteella, uusi ratkaisu paransi merkittävästi säätötarkkuutta. Suhteellisen vaaleuden mittaus havaitsee poikkeamat ennen Fiberline-analysointin mittaustulosta ja siksi aktiivi- Cl_2 -annosta pystytään korjaamaan viiveettömämmin.

Tuloksista havaittiin, että ClO_2 -annossäädön säätötarkkuus parani eli asetuseron ja toteutuneen arvon välinen keskiarvotettu hajonta pieneni 62 %, tämän seurauksena välikappan hajonta pieneni 78 % ja loppuvaaleuden hallinta parani vaaleusvaihtelun pienentyessä 60 %. Aktiivi Cl_2 :n kokonaiskulutus D0-vaiheessa väheni 1,99 kg/ADt, mikä vastaa 6,6 % säästöä ilman, että lopputuotteen laatu heikkeni. Lisäksi virtaussäädön vaihtelu väheni huomattavasti ja toteutunut aktiivi- Cl_2 -annos alkoi seurata annosasetuksia tarkemmin.

Uuden kappakerroinmallin selitysaste (R^2) oli 0,85, mikä osoittaa, että uusi kappakerroinmalli selittää merkittävän osan aktiiviklooriannoksen vaihtelusta tulokappan perusteella. Tämä voidaan pitää hyvänä tuloksena, kun otetaan huomioon mittaustuloksille saavutettu tarkkuus. Tuloksia tukee myös se, että aikaisemmin käytössä ollut lineaarinen kappakerroinmalli osoittautui paikoitellen varsin lähelle uuden mallin tuloksia, erityisesti 14,5 ja 17 tulokappan arvoilla. Tämä lisää uuden mallin uskottavuutta ja antaa viitteitä sen oikeasuuntaisuudesta.

Tulosten yleistettävyyden muihin tuotantoympäristöihin edellyttäisi vastaavanlaista prosessiolosuhteita, mittaustekniikkaa ja säätöstrategiaa. Malli on kehitetty kyseisen tehtaan olosuhteisiin, mutta ratkaisu on periaatteellisesti siirrettävissä muihinkin vastaaviin prosesseihin, mikäli mitta-laitteiden tarkkuus ja kalibrointi ovat kunnossa.

Avainsanat: D0-vaihe, kappakerroinsäätö, klooridioksidi, ECF-valkaisu

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin Originality Check -ohjelmalla.

ABSTRACT

Sami Leinonen: D0 bleaching stage chlorine dioxide dosage control optimization
Master of Science Thesis
Tampere University
Master's Programme in Automation Engineering
August 2025

The aim of this master's thesis was to optimize the chlorine dioxide dosage control in the D0 bleaching stage of a pulp mill. The study examined how the control of ClO_2 dosage could be improved by updating the current mathematical model of the kappa factor control to better reflect current process conditions, and by incorporating relative brightness measurement as part of the control strategy.

The research was conducted as an empirical process analysis, utilizing both historical production data and new process data collected during the study. Step response experiments, modeling, and continuous measurement data from different stages of the bleaching line were used. The primary dataset consisted of process data related to ClO_2 dosage in the D0 stage, incoming kappa number, and brightness variation. Calibration of measurement instruments was refined at the beginning of the study, and during the selected monitoring period, measurement accuracy was high: the average deviation between measurement data and laboratory results was close to zero. This improved the reliability of the analysis.

Initially, the ClO_2 dosing was controlled by an active Cl_2 dosage that based on a fixed kappa factor determined by a set intermediate kappa target. The base dosage was calculated from a fixed dosage component and a separate kappa compensation term. This method performed reasonably well under stable conditions but became less effective when the process changed, for example due to fluctuations in incoming kappa number. Therefore, a new control structure was developed, where the kappa factor is calculated as a third-degree polynomial function of the incoming kappa number. This allows the entire base active Cl_2 dosage to be determined directly from the incoming kappa without separate compensation.

As part of the new control strategy, relative brightness measurement (Cormec) was introduced. The results were used to continuously estimate the incoming kappa number as part of the dosage adjustment. This enables near real-time dosage corrections according to the changing properties of the pulp. Compared to the previous solution, where the base dosage was adjusted based on Fiberline Analyzer measurements, the new method significantly improved control accuracy. The relative brightness measurement detects deviations earlier than the Fiberline Analyzer, allowing faster active Cl_2 dosage corrections.

The results showed a significant improvement in control precision: the average deviation between setpoint and actual ClO_2 dosage was reduced by 62%, the intermediate kappa variation decreased by 78%, and final brightness control improved by 60% due to reduced brightness fluctuation. Total active Cl_2 consumption in the D0 stage was reduced by 1.99 kg/ADt, corresponding to a 6.6% savings, without compromising final product quality. Additionally, dosage flow variation was significantly reduced, and the actual active Cl_2 dosage began to follow setpoints more closely.

The new kappa factor model achieved a coefficient of determination (R^2) of 0.85, indicating that the new kappa factor model explains a substantial portion of the active chlorine dosage variation based on the incoming kappa number. This is considered a good result, given the level of measurement accuracy achieved. The findings are further supported by the fact that the previously used linear kappa factor model closely approximated the new model's results at certain incoming kappa values, particularly at values 14.5 and 17. This increases the credibility and reliability of the new model.

Generalizing the results to other production environments would require similar process conditions, measurement technologies, and control strategies. Although the model was developed for the specific conditions of the studied mill, the approach is in principle transferable to other comparable processes, provided that the measurement instruments are accurate and properly calibrated.

Keywords: D0 stage, kappa factor control, chlorine dioxide, ECF bleaching

The originality of this thesis has been checked using the Turnitin Originality Check service.

TEKOÄLYN KÄYTTÖ OPINNÄYTTEESSÄ

Opinnäytteessäni on käytetty tekoälysovelluksia:

- Ei
- Kyllä

Ilmoitukseni mukaan olen käyttänyt opinnäytteessäni tutkielmaprosessin aikana seuraavia tekoälysovelluksia:

Tekoälysovellusten nimet ja versiot: ChatGPT (GPT-4o) ja (GPT-5)

Käyttötarkoitus: Tekoälyä on käytetty tekstin jäsentelyn tukena, kielelliseen tarkentamiseen ja ilmaisun selkeyttämiseen. Tekoälyä ei ole käytetty tiedon tuottamiseen, vaan kaikki sisällöllinen aineisto perustuu ilmoitettuihin lähteisiin tai on itse laatimaani materiaalia.

Osiot, joissa tekoälyä on käytetty: Tekoälyä on hyödynnetty diplomityön kaikissa luvuissa.

Olen tietoinen siitä, että olen täysin vastuussa koko opinnäytteeni sisällöstä, mukaan lukien osat, joissa on hyödynnetty tekoälyä, ja hyväksyn vastuun mahdollisista eettisten ohjeiden rikkomuksista.

ALKUSANAT

Tämä diplomityö on tehty Stora Enso Oyj:n palveluksessa syksyn 2024 ja kesän 2025 välisenä aikana. Haluan kiittää työnantajaani osoittamastaan luottamuksesta sekä erityisesti Harri Lepistöä ja Marko Harista, jotka ohjasivat ja tukivat minua projektin eri vaiheissa. Kiitokset kuuluvat myös muille työkavereilleni ja esihenkilöilleni, joiden tuki on ollut tärkeää työn aikana.

Tampereen yliopiston puolesta haluan kiittää Helena Leppäkoskea erinomaisesta ohjauksesta diplomityöni sekä koko opintojeni aikana.

Kolme vuotta Tampereen yliopistossa kului nopeasti. Tänä aikana sain olla osa AUDI-yhteisöä, joka tarjosi lukemattomia hauskoja kokemuksia, hienoja muistoja ja uusia ystäviä. Diplomityön kirjoittaminen ei ollut aina helppoa, ja se vaati toisinaan kannustusta. Etäopiskelun haasteita ratkoimme yhdessä muiden opiskelijoiden kanssa ja saimme tukea toisiltamme juuri silloin, kun sitä tarvitsimme.

Joensuussa, 21.08.2025

Sami Leinonen

SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO	11
2. KLOORIDIOKSIDIVALKAISU	14
2.1 Valkaisun prosessivaiheet	16
2.1.1 D0-vaihe	19
2.1.2 EOP-vaihe	20
2.1.3 D1/D2(P3)-vaihe	21
2.2 Valkaisureaktioon vaikuttavat tekijät	24
2.2.1 Raaka-aineen laatu	25
2.2.2 Tuotantomäärä	25
2.2.3 Pesutulos	26
2.2.4 Kappaluku	26
2.2.5 pH	27
2.2.6 Lämpötila	27
2.2.7 Reaktioaika	28
2.2.8 Klooridioksidin väkevyys	28
3. VALKAISUSÄÄDÖISSÄ KÄYTETTYJÄ MITTALAITTEITA	30
3.1 Kappa- ja vaaleusanalysointilaitteet	31
3.2 Sakeusmittaus	34
3.2.1 Mikroaaltosakeusmittaus	34
3.2.2 Lapasakeusmittaus	36
3.3 Massanäytteenotin	37
3.4 Suhteellisen vaaleuden mittaus	39
3.5 Jäännöskloorimittaus	41
3.6 pH-mittaus	42
3.7 Klooridioksidiväkevyysmittaus	43
3.8 Lämpötilan mittaus	45
4. VALKAISUPROSESSISSA KÄYTETTYJÄ SÄÄTÖMENETELMIÄ	46
4.1 Vakioannos	46
4.2 Myötäkytkentä	46
4.3 Takaisinkytkentä	47
4.4 P-, PI- ja PID-säätö	47
4.5 Kaskadisäätö	47
4.6 Kompensoitu kappakerroinsäätö	48
4.7 D0-vaiheen säätöpiirit	49
4.7.1 ClO ₂ -virtaussäätö	50

4.7.2	pH-säätö	50
4.7.3	Lämpötilan säätö.....	51
4.7.4	Massan virtauksen säätö	52
4.7.5	Massan sakeuden säätö	52
4.7.6	Säätöpiirien optimoinnin merkitys.....	52
5.	SÄÄDÖN SUORITUSKYVYN ARVIOINTI.....	54
5.1	Kompensoitu kappakerroinsäätö tarkasteltavalla tehtaalla.....	54
5.2	Annossäädön suorituskyky työn alussa	55
5.3	ClO ₂ -virtauksen rajoittajan juurisyiden selvitystä.....	57
5.4	Säädön suorituskyky ohituslinjan hyödyntämisen jälkeen	57
5.5	Annossäädön myötäkytkennän heikkoudet.....	58
5.6	Annossäädön takaisinkytkennän heikkoudet	59
5.7	Aktiivi-Cl ₂ -annoslaskennan parametripoikkeama	60
5.8	Askelvasteen arviointia	60
5.9	Havainnot muista D0 vaiheen säätöihin vaikuttavista tekijöistä	61
6.	D0-VAIHEEN ASKELVASTEKOKEET	63
6.1	Askelvastekokeiden merkitys.....	63
6.2	Askelvastekokeiden suunnitelma	63
6.3	Askelvastekokeiden näytteenotto.....	65
6.4	Askelvastekokeiden tuloksia	66
7.	D0-VAIHEEN ANNOSLASKENNAN PARANNUKSET	70
7.1	Kappakerroinmalli prosessidatasta	70
7.2	Kappakerroinmalli tulokapan mukaan	72
7.3	Päivitetty aktiivi-Cl ₂ -perusannoksen laskentatapa.....	74
7.4	Jatkuva-aikainen tulokappa osana annoslaskentaa	75
7.5	Anti-windup ominaisuuden lisäys annossäätimeen	76
7.6	Klooridioksidiannostelun suorituskyky parannuksien jälkeen	77
8.	PARANNUSEHDOTUKSET ANNOSSÄÄTÖÖN	80
8.1	Takaisinkytkennän viive tuotantomäärään mukautuvaksi.....	80
8.2	Analysaattorin näytekierrosten painotus	81
8.3	Malliprediktivisen säädön hyödyntäminen	81
9.	YHTEENVETO.....	82
	LÄHTEET	85

KUVALUETTELO

Kuva 1.	<i>ECF-valkaisusekvenssi neljällä vaiheella D0 - (EOP) - D1 - D2(P3). [9]</i>	<i>17</i>
Kuva 2.	<i>Monivaiheinen valkaisu vähentää vaaleuden nousun saturoitumista. [9].....</i>	<i>18</i>
Kuva 3.	<i>D0-vaiheen prosessikuvaus. [9].....</i>	<i>20</i>
Kuva 4.	<i>EOP-vaiheen prosessikuvaus. [9].....</i>	<i>21</i>
Kuva 5.	<i>D1-vaiheen prosessikuvaus. [9].....</i>	<i>23</i>
Kuva 6.	<i>D2-vaiheen prosessikuvaus, mikäli kyseessä olisi P3-vaihe on ClO₂-vesi korvattu silloin H₂O₂ eli vetyperoksidilla. [9].....</i>	<i>24</i>
Kuva 7.	<i>Valkaisuprosessin tärkeimmät mittaukset. [9].....</i>	<i>30</i>
Kuva 8.	<i>Fiberline analysaattorin mittauskaapin rakenne: 1. Pesukammio 2.Liuotuskammio 3. Tikkuseula 4. Kappamittausyksikkö 5. Vaaleusmittausyksikkö 6. Sakeusanturi. [33]</i>	<i>32</i>
Kuva 9.	<i>Kappamittausyksikön detektorit mittaavat näytteessä tapahtuvaa valon sirontaa ja absorptiota eri aallonpituuksilla. [32].....</i>	<i>33</i>
Kuva 10.	<i>Vaaleusmittausyksikön detektorit mittaavat vaaleutta ja vesi-arvoja. [34].....</i>	<i>33</i>
Kuva 11.	<i>Valmet MCA-FT havainnekuva. [36].....</i>	<i>35</i>
Kuva 12.	<i>Valmet MCA-FT rakenne: ”1. Anturielektroniikka, 2. Anturikaapelin liitin, 3. Antennikaapeli, 4. Pt-100-lämpötilaanturi, 5. Mikroaaltoantennit.” [36].....</i>	<i>36</i>
Kuva 13.	<i>Valmet SP lapasakeuslähetin ja havainnollistettu mittausperiaate. [9][30].....</i>	<i>37</i>
Kuva 14.	<i>Valmet SD502 näytteenotin. [35].....</i>	<i>38</i>
Kuva 15.	<i>Valmet SD502 näytteenottimen yksinkertaistettu rakenne: A- vesiventtiili, B- takaiskuventtiili, C – sulkuventtiili, D – näytteenottimen sulkumäntä ja virtausaukko, E – vesisyöttö, F – näytteenottimen sulkumännän toimilaite, G – näytteenottimen runko, H – näytteenpudotusventtiili, I – näytteenottimen kytkentärasia, J – näytelinja. [35]</i>	<i>39</i>
Kuva 16.	<i>Valmet Cormec5 inline-anturi. [31].....</i>	<i>40</i>
Kuva 17.	<i>Valmet Cormec5 anturin kärki. [31].....</i>	<i>40</i>
Kuva 18.	<i>Valmet Polarox5 mittausperiaate: CURR – Virtaelektrodi, MEAS – Mittauselektrodi, REF – Referenssielektrodi. [37].....</i>	<i>41</i>
Kuva 19.	<i>Valmet Polarox5 inline-anturi. [37].....</i>	<i>42</i>
Kuva 20.	<i>Endress + Hauser CPS11E pH-anturin rakenne: 1 – Prosessiliitos, 2 – O-rengas painerenkaalla, 3 – Vertailuelektrodi, 4 – Mittauselektrodi, 5 – Liitoskohta, 6 – Lämpötila-anturi, 7 – pH herkkä lasikalvo. [4]</i>	<i>43</i>
Kuva 21.	<i>AF26 anturin rakennekuvaus: 1. Anturin runko, 2. Ikkunat, 3. Valonjakaja, 4. Suodatin 1, 5. Detektorit 1, 6. Suodatin 2, 7. Detektorit 2, 8. Optiikkamoduuli, 9. Lamppu. [18].....</i>	<i>44</i>
Kuva 22.	<i>Lämpötilan mittaaminen D0-vaiheessa. [9].....</i>	<i>45</i>
Kuva 23.	<i>Esimerkki kaskadisäädöstä, jonka pääsuureena on aktiivi-Cl₂-annos kg/ADt ja sekundaarisuureena ClO₂-virtaus l/s.</i>	<i>48</i>
Kuva 24.	<i>Valmetin tekemän kompensoidun kappakerroinsäädön periaate D0-vaiheessa. [9].....</i>	<i>49</i>
Kuva 25.	<i>pH säätöesimerkki D0-vaiheessa rikkihapon annostelulla toteutettuna. pH säädetään halutulle tasolle ennen D0 tornia. [9].....</i>	<i>51</i>
Kuva 26.	<i>Klooridioksidivalkaisun optimointi. Haaste on minimoida ClO₂:n kokonaiskulutus jakamalla ClO₂ sopivasti D0- ja D1-vaiheiden välillä. [9].....</i>	<i>53</i>

Kuva 27.	<i>Esimerkki optimaalisesta ClO₂-annoksesta. [9]</i>	53
Kuva 28.	<i>Käytössä olevan kompensoidun kappakerroinsäädön periaate D0-vaiheessa</i>	55
Kuva 29.	<i>Virtaussäädön hyytyminen D0-vaiheen ClO₂:n annostelussa</i>	56
Kuva 30.	<i>D0-vaiheen ClO₂-virtauksen käyttäytyminen, kun ClO₂-lämmönvaihtimien ohituslinjan venttiiliä avataan noin 20%</i>	58
Kuva 31.	<i>D0-vaiheen aktiivi-Cl₂-annos suhteessa tulokappaan, kun takaisinkytkennänkorjaus on suuri</i>	59
Kuva 32.	<i>Askelvaste esimerkki D0-vaiheessa ClO₂-annostelussa</i>	61
Kuva 33.	<i>15.1.2025 Välikapan reagointia askelvastekokeiden annosmuutoksiin. Punainen kuvaa D0-vaiheen tulokappaa, vihreä välikappaa ja sininen toteutunutta aktiivi-Cl₂-annosta</i>	66
Kuva 34.	<i>27.3.2025 Välikapan reagointia askelvastekokeiden annosmuutoksiin. Punainen kuvaa D0-vaiheen tulokappaa, vihreä välikappaa ja sininen toteutunutta aktiivi-Cl₂-annosta</i>	68
Kuva 35.	<i>15.4.2025 Välikapan reagointia askelvastekokeiden annosmuutoksiin. Punainen kuvaa D0-vaiheen tulokappaa, vihreä välikappaa ja sininen toteutunutta aktiivi-Cl₂-annosta</i>	69
Kuva 36.	<i>Tulokapan vaihtelu seurantajaksolla</i>	70
Kuva 37.	<i>Laskennallisesti määritetty kappakerroin seurantajaksolla</i>	70
Kuva 38.	<i>Nykyisten aktiivi-Cl₂-annosten toimivuus</i>	71
Kuva 39.	<i>Takaisinkytkennän lisäannos</i>	72
Kuva 40.	<i>Uudet kappakertoimet ja aktiivi-Cl₂-annokset</i>	73
Kuva 41.	<i>Vertailu uusien ja aiemmin käytössä olleiden aktiivi-Cl₂-annosten välillä</i>	73
Kuva 42.	<i>Päivitetty aktiivi-Cl₂-annoslaskennan lohkoavioesitys</i>	75
Kuva 43.	<i>Laskennallisen jatkuva-aikaisen tulokapan yksinkertaistettu lohkoavioesitys</i>	75
Kuva 44.	<i>Annossäätimen toiminta ilman suhteellisen vaaleuden mittausta aktiivi-Cl₂-annoksenlaskennassa</i>	76
Kuva 45.	<i>Annossäätimen toiminta suhteellisen vaaleuden mittausta hyödyntämällä aktiivi-Cl₂-annoksenlaskennassa</i>	76

LYHENTEET JA MERKINNÄT

A	Absorbanssi
ADt	1000 kg sellua, jonka kuiva-ainepitoisuus on 90%
Ag	hopea
AgCl	hopeakloridi
AKK	kerroin klooridioksidin muuttamiseksi aktiiviklooriksi
Aktiivi-Cl ₂	aktiivikloori
Annos	aktiiviklooriannos
AOX	halogenoidut orgaaniset yhdisteet
<i>b</i>	näytteen paksuus
<i>c</i>	valon nopeus tyhjiössä / absorboivan aineen konsentraatio
Cl ₂	kloori
ClO ₂	klooridioksidi
ClO _{2V}	klooridioksidin virtausnopeus
ClO _{2VÄK}	klooridioksidin väkevyys
COD	Chemical Oxygen Demand
CURR	virta
<i>d</i>	sirontaluku
DIP	matala vaaleuksinen siistausmassa
D0	ensimmäinen valkaisuvaihe, jossa valkaisuaineena klooridioksidi
D1	kolmas valkaisuvaihe, jossa valkaisuaineena klooridioksidi
D2	neljäs valkaisuvaihe, alkalinen vaihe
<i>E</i>	elektrodipotentiaali
<i>E</i> ^o	standardielektropotentiaali
ECF	Elemental Chlorine Free
EOP	toinen valkaisuvaihe, alkalinen vaihe
<i>e_r</i>	väliaineen dielektrisyysvakio
<i>F</i>	Faradayn vakio
<i>G(s)</i>	siirtofunktio
HexA	heksenuronihappo
H ₂ O ₂	vetyperoksidi
H ₂ SO ₄	rikkihappo
H ⁺	vetyionien aktiivisuus nesteessä
<i>I</i>	diffuusiovirta
<i>I</i>	näytteestä läpipäässeeseen säteilyn intensiteetti
<i>I₀</i>	säteilyn alkuperäinen intensiteetti
<i>k</i>	absorptioluku
KAP	ilmakuivan massan kuiva-ainepitoisuus
KMnO ₄	kaliumpermanganaatti
MEAS	mittaus
MPC	mallipredikttiivinen säätö
MS	massan sakeusprosentti
MV	massan virtausnopeus
<i>n</i>	elektronien lukumäärä
NaOH	natriumhydroksidi
Na ₂ SO ₄	natriumsulfaatti
OXID	kemikaalin hapettuminen
O ₂	happi
P3	neljäs valkaisuvaihe, valkaisuaineena vetyproksidi
<i>Q</i>	reaktio-osamäärä
<i>R</i>	kaasuvakio
REDUCT	kemikaalin pelkistyminen
REF	referenssi

R_{∞}	heijastusluku
T	lämpötila / transmittanssi
TK	tulokappa
U	mittauspotentiaali
UV	ultraviolettivalo
v	etenemisnopeus
VIS	näkyvä valo
VKT	välikappatavoite

Kreikkalaiset symbolit

ε	molaarinen absorptiokerroin
Ω	resistanssin mittayksikkö

Alaindeksit

Aktiivi-Cl ₂	aktiivikloori
KappaKerroin	D0-vaiheen kappakerroin
TuloKappa	valkaisuun tuleva kappa, ennen D0-vaihetta
V	virtausnopeus
V, Annos	annokseen tarvittava virtausnopeus

1. JOHDANTO

Sellunvalkaisu prosessi on kuvattu kattavasti lähteissä [2], [3], [6] ja [26], joihin johdannon kappaleet perustuvat. Sellun valkaisu prosessi muodostuu useista peräkkäisistä kemiallisista käsittelyistä, joiden tarkoituksena on poistaa ligniini ja muut värilliset yhdisteet massasta. Tavoitteena on saavuttaa vaadittu vaaleus mahdollisimman pienellä kemikaalien kulutuksella ja ympäristökuormituksella. Tyypillisessä ECF (Elemental Chlorine Free) -menetelmässä valkaisu toteutetaan vaiheittain, ja siihen sisältyy tyypillisesti happikäsittely, yksi tai useampi klooridioksidivaihe sekä emäksisiä ja happamia uuttovaiheita.

D0-vaihe on sellun valkaisu prosessin ensimmäinen vaihe, jossa massan laatuun vaikutetaan kemiallisesti. Massan valkaisu tapahtuu poistamalla ja valkaisemalla valoa absorboivaa ligniiniä. D0-vaiheessa massan vaaleutta pyritään lisäämään tehokkaasti annostelemalla optimoitu määrä klooridioksidia. Tämä vähentää seuraavien valkaisu vaiheiden D1 sekä D2(P3) kemikaalikuormaa ja parantaa koko prosessin tehokkuutta.

Valkaisu tavoitteet vaikuttavat suoraan kemikaalien kulutukseen: mitä korkeampi vaaleustaso asetetaan, sitä enemmän kemikaaleja tarvitaan. Pelkkä vaaleustavoite ei kuitenkaan yksin riitä määrittämään tarvittavaa kemikaalimäärää, vaan annostelua tulee säätää myös valkaistavan massan ominaisuuksien mukaan. Esimerkiksi massan alkuvaaleus, ligniini jäännös ja massan kemiallinen kulutuskyky vaikuttavat siihen, kuinka tehokkaasti kemikaalit reagoivat massan kanssa. Näin ollen valkaisu kemikaalien optimointi edellyttää, että säädöt tehdään saapuvan massan ominaisuuksien perusteella.

Valkaisu kemikaalit kohdennetaan pääosin D0-vaiheeseen, sillä sen keskeisenä tehtävänä on alentaa kappalukua jatkokäsittelyn edellyttämälle tasolle. Kappaluku ilmaisee, kuinka paljon ligniiniä on vielä jäljellä massassa, ja sen avulla voidaan arvioida ligniinin poistumisen tehokkuutta. Kappaluvun alentaminen helpottaa loppuvaaleuden saavuttamista ja vähentää massan laatu vaihtelua valkaisu linjan loppupäässä.

Tämä käytäntö on kuitenkin johtanut siihen, että valkaisu kemikaaleja käytetään valkaisu linjan alkupäässä enemmän kuin olisi välttämätöntä. Tämä ylimääräinen kemikaalien kulutus voi olla tehotonta ja taloudellisesti epäedullista, korostaen tarvetta kehittää optimoituja kemikaalien annostelu strategioita valkaisu prosessin eri vaiheisiin.

Automaation ja kehittyneiden säätöstrategioiden käyttö on tehostanut selluteollisuuden prosessinhallintaa, vähentänyt kemikaalikulutusta ja parantanut valmiin sellulaadun tasalaatuisuutta. Kehittyneiden säätöstrategioiden avulla on mahdollista reagoida nopeasti prosessissa tapahtuviin muutoksiin ja optimoida jokainen valkaisu vaihe tehokkaasti, mikä johtaa parempaan ympäristösuorituskykyyn ja taloudellisuuteen.

Tässä diplomityössä termiä optimointi käytetään soveltavassa merkityksessä viittamaan prosessien, kemikaalimäärien tai muiden muuttujien säätelyyn siten, että saavutetaan mahdollisimman hyvä lopputulos teknistaloudellisten tavoitteiden kannalta. Käsite ei viittaa säätötekniikassa tai matemaattisessa optimoinnissa käytettyyn tarkkaan laskennalliseen optimointimenetelmään, vaan kuvaa pikemminkin pyrkimystä kokonaisvaltaiseen resurssien käyttöön ja prosessitulosten tehostamiseen empiirisen tarkastelun ja prosessianalysoinnin avulla.

Tämän työn tavoitteena on päivittää nykyinen klooridioksidin (ClO_2) annostelua ohjaava kappakerroinmalli valkaisun D0-vaiheessa tietyille tuotelajille. Päivitetyn mallin avulla pyritään vähentämään ClO_2 :n kokonaiskulutusta ilman, että lopputuotteen laatu heikkenee, sekä parantamaan prosessin tasalaatuisuutta ja hallittavuutta olemassa olevaa säätöarkkitehtuuria hyödyntäen.

Mallin päivitystyö perustuu seuraaviin keskeisiin osa-alueisiin:

- Aiempiin säätöratkaisuihin ja niiden toiminnallisuuteen perehtyminen.
- Valkaisuprosessin, erityisesti D0-vaiheen, sekä siihen liittyvien mittalaitteistojen toiminnan ymmärtäminen.
- Valkaisua edeltävien prosessivaiheiden vaikutusten tunnistaminen kappalukuun ja vaaleuden kehitykseen.
- Klooridioksidin kulutukseen ja vaaleuden kehitykseen vaikuttavien syy-seuraussuhteiden kartoittaminen.

Näiden analyysien pohjalta tavoitteena on kehittää olemassa olevaan säätöstrategiaan soveltuva uusi kappakerroinmalli, joka mahdollistaa kustannustehokkaamman tuotannon, prosessin hallinnan parantamisen sekä ClO_2 :n käytön optimoinnin D0-vaiheessa.

Työssä vastataan seuraavia tutkimuskysymyksiin:

1. Miten nykyisen ClO_2 -annostelun heikkoudet ilmenevät D0-vaiheessa ja mitä haittoja niistä aiheutuu?
2. Kuinka paljon D1-vaiheen syötön välikappaluvo vaihtelua voidaan vähentää tarkentamalla aktiivi- Cl_2 -annoksen laskentaa D0-vaiheessa?

- 3. Kuinka merkittävästi aktiivi-Cl₂:n kulutukseen (kg/ADt) voidaan vaikuttaa D0-vaiheessa optimoimalla annostelun ohjauksessa käytettävää kappakerroinmallia?
- 4. Kuinka paljon ClO₂-annostelun tarkkuutta voidaan parantaa integroimalla suhteellisen vaaleudenmittaus osaksi säätöstrategiaa?

Tämä diplomityö perustuu soveltavaan tutkimukseen, jossa hyödynnetään empiiristä prosessianalyysiä, askelvastekokeita ja mallintamista olemassa olevan prosessiaineiston sekä työn aikana kertyneen mittausdatan pohjalta. Prosessianalyysi tarjoaa keinon tarkastella järjestelmän käyttäytymistä reaali maailman havaintojen perusteella. Askelvastekokeet ovat tyypillinen keino prosessidynamiikan ja vasteiden arviointiin. Niiden tuloksia hyödynnetään matemaattisten mallien muodostamisessa, joita voidaan käyttää esimerkiksi kemikaalien annostelun optimointiin. [1][11]

Luvut 2–4 muodostavat teoriaosuuden, jossa käsitellään valkaisu prosessin perusteet, klooridioksidin kemialliset vaikutusmekanismit, prosessiin vaikuttavat suureet, sekä säätömenetelmät ja mittalaitteistot. Nämä luvut luovat pohjan ymmärtää D0-vaiheen ohjauksen haasteita ja säätöstrategioita. Luku 5 toimii siirtymäkohtana teoriaosuudesta tutkimusosuuteen ja siinä arvioidaan säätöpiirien ja klooridioksidiannossäädön suorituskykyä lähtötilanteessa. Luvut 6–9 muodostavat työn empiirisen osuuden. Näissä esitellään D0-vaiheen askelvastekokeiden toteutus ja tulokset, kehitetään ja arvioidaan uusi kappakerroinmalli sekä tarkastellaan annoslaskennan ja säätöstrategian parannuksia. Lisäksi esitetään jatkokehitysehdotuksia annossäätöön.

2. KLOORIDIOKSIDIVALKAISU

Tässä luvussa käsiteltävät valkaisuolosuhteiden vaiheet, niiden kemialliset vaikutusmekanismit ja valkaisuolosuhteiden vaikuttavat tekijät perustuvat pääosin yleisesti tunnettuihin lähteisiin sellunvalkaisuolosuhteiden alalta. Ellei toisin mainita, esitetyt tiedot ja kuvaukset pohjautuvat seuraaviin keskeisiin lähteisiin: [2], [3], [6], [9] ja [26]. Näiden lähteiden toistoa ei ole erikseen merkitty jokaisen kappaleen yhteyteen lukemisen sujuvuuden parantamiseksi.

Sellun valkaisuolosuhteiden tavoitteena on muuttaa kuitujen optisia ominaisuuksia poistamalla selektiivisesti massan valoa absorboivia yhdisteitä tai vähentämällä niiden absorbointikykyä heikentämättä kuitenkaan massan lujuusominaisuuksia. Valkaisuolosuhteissa pyritään poistamaan epäpuhtaudet ja säilyttämään saavutettu vaaleustaso mahdollisimman pitkään, jotta jälkikellertymisen minimoituisi. [10]

Sellumassan valkaisuolosuhteissa seurataan ja säädetään useita keskeisiä ominaisuuksia, joiden hallinta on olennaista prosessin tehokkuuden, taloudellisuuden ja lopputuotteen laadun kannalta. Näistä tärkeimmät ovat kappaluku ja vaaleus, jotka kuvaavat massan ligniinipitoisuutta ja optista laatua. Näiden suureiden käyttäytymisen ymmärtäminen on keskeistä, jotta valkaisuolosuhteiden eri vaiheiden vaikutuksia voidaan ohjata hallitusti.

Sellumassan vaaleuteen vaikuttavista aineista merkittävin on jäännösligniini. Sen poistaminen voidaan toteuttaa vain rajallisesti, sillä sitä voidaan vähentää ainoastaan tiettyyn minimipitoisuuteen saakka. Kappaluku on ligniinipitoisuutta kuvaava suure, jota käytetään erityisesti valkaisuolosuhteiden ohjauksessa. Se ilmoittaa, kuinka paljon kaliumpermanganaattiliuosta tarvitaan hapettamaan yksi gramma kuivaa massaa ja se korreloi vahvasti massan jäännösligniinin määrän kanssa. Korkea kappaluku tarkoittaa korkeaa ligniinipitoisuutta, mikä puolestaan vaatii enemmän kemikaaleja ligniinin poistamiseen tai sen vaalentamiseen. Ligniiniä voidaan kuitenkin myös vaalentaa ilman sen täydellistä poistamista, jolloin puhutaan ligniiniä säästävästä valkaisuolosuhteesta. Valkaisuolosuhteiden edeltävät esikäsittelyvaiheet voivat poistaa ligniiniä rajoitetusti ilman, että hiilihydraattiketjut pilkkoutuvat, mikä muuten heikentäisi massan lujuutta.

Sellumassan valkaisuolosuhteissa käytetään selektiivisiä hapettavia kemikaaleja, kuten klooridioksidia (ClO_2), happea (O_2) ja vetyperoksidia (H_2O_2), jotka reagoivat ensisijaisesti ligniinin kanssa ja siten säilyttävät massan lujuusominaisuudet mahdollisimman hyvin. Valkaisuolosuhteissa ligniini muutetaan vesiliukoiseen muotoon, jolloin se voidaan poistaa massasta tehokkaasti.

Klooridioksidi on maailmanlaajuisesti yleisimmin käytetty valkaisukemikaali selluteollisuudessa. Valkaisua, jossa käytetään ainoastaan klooridioksidia ilman muiden klooripohjaisten kemikaalien, kuten kloorikaasun tai hypokloriitin, käyttöä, kutsutaan ECF-valkaisuksi (Elemental Chlorine-Free) eli kloorikaasuttomaksi valkaisuksi. Klooridioksidivalkaisu on kemiallinen prosessi, jossa sellukuituja käsitellään klooridioksidilla (ClO_2) ligniinin poistamiseksi ja massan vaaleuden lisäämiseksi. Klooridioksidilla tapahtuvaa sulfaattisellun valkaisua voidaan suorittaa joko suoraan valkaisuamattomalle massalle tai happivaiheen jälkeen käsitellyllä massalle. Happivaiheen jälkeen suoritettavan D0-vaiheen ensisijainen tehtävä on massan delignifiointi, eli jäljelle jääneen ligniinin eli puun väriainesten yhdisteiden poistamista klooridioksidin (ClO_2) avulla.

Klooridioksidin tehokkuus perustuu sen kykyyn vaalentaa massaa ilman merkittäviä vaurioita hiilihydraattirakenteille, vaikka vaaleusaste pyritään nostamaan korkeaksi. Tämä mahdollistaa klooridioksidin käytön suurina annoksina ja vaativissa prosessiolosuhteissa, jopa lähes ligniinitöntömän massan käsittelyssä. Tällöin klooridioksidi kykenee hapettamaan vaikeasti reagoivat kromoforiset ryhmät – eli sellun väriä aiheuttavat molekyylinosat – värittömään muotoon ilman, että massan rakenteelle aiheutuu merkittävää vahinkoa. Lisäksi klooridioksidi poistaa tehokkaasti epäpuhtauksia, kuten kuitukimppujen ja tikkujen aiheuttamia kontaminaatioita valkaisun loppuvaiheissa, mikä parantaa lopputuotteen laatua.

Klooridioksidi reagoi ligniinin hajoamistuotteiden, kuten fenolisten yhdisteiden ja karboksyylihappojen kanssa muodostaen absorboituvia orgaanisia halogenoituja yhdisteitä (AOX). Nämä yhdisteet, erityisesti klooratut fenolit ovat pysyviä ja voivat kulkeutua lopulliseen jätevesivirtaan. AOX-pitoisuus korreloi vahvasti valkaisussa käytetyn klooridioksidin määrän kanssa. Liiallinen ClO_2 -annostelu voi merkittävästi lisätä AOX-yhdisteitä, vaikka valkaisutulos ei enää parane suhteessa käytettyyn kemikaalimäärään. Tämä tekee prosessin optimoinnista erityisen tärkeää sekä taloudellisesta että ympäristönäkökulmasta. [8]

Valkaisuprosessi voidaan systeeminhallinnan näkökulmasta mallintaa seuraavasti:

- **Tulo:** raakamassa tietyllä kappaluvulla ja muilla ominaisuuksilla
- **Prosessi:** kemialliset ja fysikaaliset reaktiot (ClO_2 , pH, lämpötila, aika)
- **Tulo- ja lähtösuureiden mittaus:** analysoidaan tilaa (esim. kappaluku, vaaleus)
- **Ohjaus:** säätömuuttujien avulla (kemikaaliannos, lämpötila, pH)
- **Tavoite:** haluttu kappaluvun alennus ja vaaleuden nousu minimaalisella kemikaalimäärällä ja mahdollisimman tasalaatuisella lopputuotteella

Vaikka valkaisuprosesseissa on saavutettu merkittäviä edistysaskeleita vedenkulutuksen vähentämisessä, valkaisu on edelleen yksi sellunvalmistuksen suurimmista vedenkuluttajista ja jäteveden aiheuttajista. Prosessitehokkuutta voidaan parantaa ja kustannuksia alentaa optimoimalla valkaisua edeltävät vaiheet, kuten kappaluvun hallinta ja pesuhäviöiden minimointi. Lisäksi kemikaaliannostelun optimointi jokaisessa valkaisu- vaiheessa prosessivaiheen tavoitteiden ja tulevan massan ominaisuuksien perusteella voi johtaa merkittäviin säästöihin sekä käytettävien valkaisukemikaalien määrässä että koko valkaisuprosessin aiheuttamissa tuotantokustannuksissa.

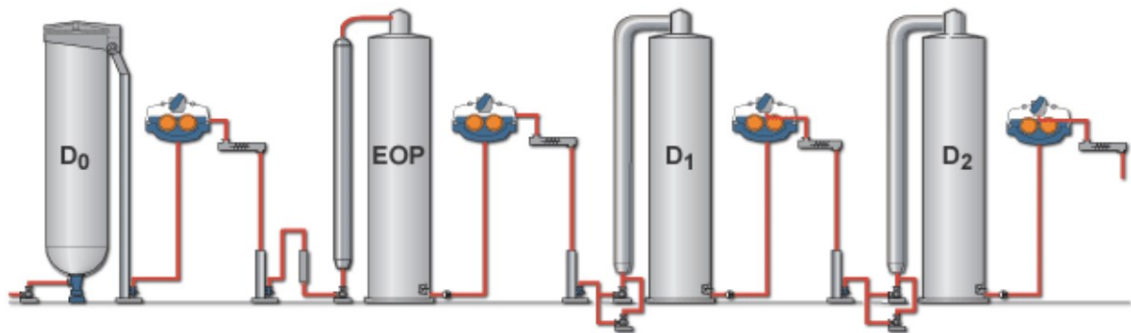
2.1 Valkaisun prosessivaiheet

Sellutehtaissa käytetään useita erilaisia valkaisuensekvenssejä, mutta D(EO)DD-sekvenssiä voidaan pitää modernien tehtaiden maailmanlaajuisena standardina. [3] Valkaisu- prosessin eri vaiheita merkitään yleisesti yksittäisillä kirjaimilla, jotka kuvaavat käytettyä kemikaalia tai käsittelytapaa. Taulukossa 1 on esitetty tyypilliset kirjaimet ja niiden merkitys klooridioksidivalkaisu -sekvenssissä.

Taulukko 1. Valkaisuprosessin tyypilliset kirjaimet ja niiden merkitys sellunvalkaisuissa.

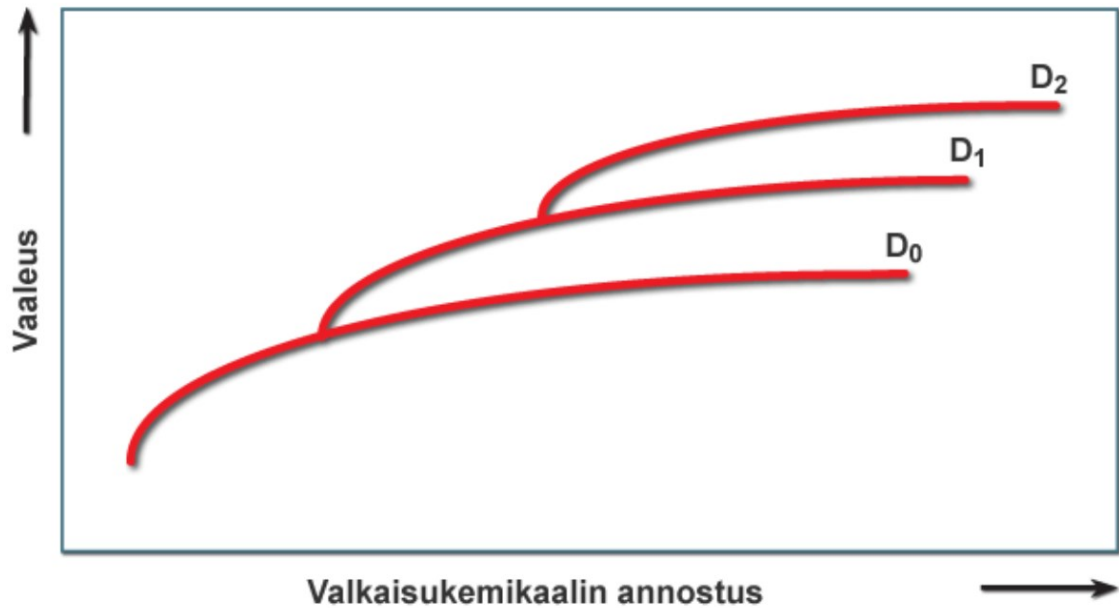
Lyhenne	Tarkoittaa	Kuvaus
D	Chlorine Dioxide (klooridioksidi)	Hapettava valkaisu vaihe, jossa käytössä on ClO_2 .
E	Extraction (uuttaminen)	Emäksinen uutto, jossa poistetaan reaktiotuotteita, usein NaOH:lla.
O	Oxygen (happi)	Hapteen perustuva delignifointi.
P	Peroxide (vetyperoksidi, H_2O_2)	Hapettava vaihe, jossa käytetään H_2O_2 vaaleuden lisäämiseksi.
(EO)	Extraction with Oxygen	Emäksinen uutto, johon on yhdistetty happea; tehostaa ligniinin poistumista.
(EOP)	Extraction with Oxygen and Peroxide	Emäksinen uutto, jossa käytetään sekä happea että peroksidia.
D0, D1, D2	Ensimmäinen, toinen ja kolmas D-vaihe	D0 on ensimmäinen valkaisu vaihe, D1 ja D2 nostavat vaaleuden lopulliseen tasoon.
P3	Valkaisu vaihe, jossa käytetään peroksidia (korvaa D2:n)	Vaiheen tarkoitus on hienosäätää vaaleutta ja tasata vaihtelua.

Näitä kirjaimia yhdistellään sekvensseiksi siten, että ne kuvaavat valkaisu prosessin kulua vaiheittain. Työssä tarkasteltava klooridioksidivalkaisun sekvenssi on tyypiltään D0 - (EOP) - D1 - D2(P3). Tätä klooridioksidivalkaisun sekvenssiä havainnollistetaan yksinkertaistettuna Kuvassa 1.



Kuva 1. ECF-valkaisu sekvenssi neljällä vaiheella D0 - (EOP) - D1 - D2(P3). [9]

Yhdellä valkaisu vaiheella ei voida saavuttaa tavoiteltua vaaleutta ilman, että massan lujuusarvot heikkenisivät. Tämän vuoksi valkaisu toteutetaan useassa peräkkäisessä vaiheessa. Tämän vuoksi useimmissa tapauksissa käytetään valkaisu vaiheiden sarjaa ja vaiheiden määrä on yleensä 3–5 (Kuva 2).



Kuva 2. Monivaiheinen valkaisu vähentää vaaleuden nousun saturoitumista. [9]

Valkaisuprosessissa osa massan ominaisuuksista muuttuu tarkoituksellisesti ohjauksen tuloksena, kun taas osa muuttuu epäsuorana seurauksena kemiallisista reaktioista ja prosessiolosuhteista. Taulukossa 2 esitetty jaottelu auttaa ymmärtämään säätötoimenpiteiden vaikutuksia kokonaisuudessa. Ensimmäisessä sarakkeessa ovat suureet, joiden muutos on ohjauksen tarkoituksellinen tavoite. Toisessa sarakkeessa ovat suureet, jotka muuttuvat tämän seurauksena.

Taulukko 2. Keskeiset muuttujat valkaisuprosessin ohjauksen näkökulmasta.

Tarkoitus muuttua	Muuttuu seurauksena
Kappaluvun aleneminen	Vaaleuden nousu
pH, lämpötila	Kemikaalien reaktioteho
Reaktioaika	Kemikaalien kulutus
Kemikaaliannostus	Jäännöskemikaalit
Massan sakeus	Kemikaalikonsentraatio

Suurimpaan mahdolliseen saavutettavissa olevaan vaaleuteen vaikuttavat useat tekijät, kuten käytetty puuraaka-aine, keittomenetelmä, valkaisu-sekvenssi sekä prosessiolosuhteet. Jokaisen valkaisu-vaiheen jälkeen massasta poistetaan reaktiotuotteet ja mahdolli-

set kemikaalijäännökset pesemällä. Sellunpesun tehokkuus on kriittinen tekijä sekä lopputuotteen laatuominaisuuksien että valkaisu-kemikaalien kulutuksen kannalta. Mikäli massaan jää pesun jälkeen orgaanisia epäpuhtauksia, kuten ligniiniä tai uuteaineita, ne voivat heikentää massan vaaleusastetta sekä sen mekaanisia ominaisuuksia, kuten vetolujuutta.

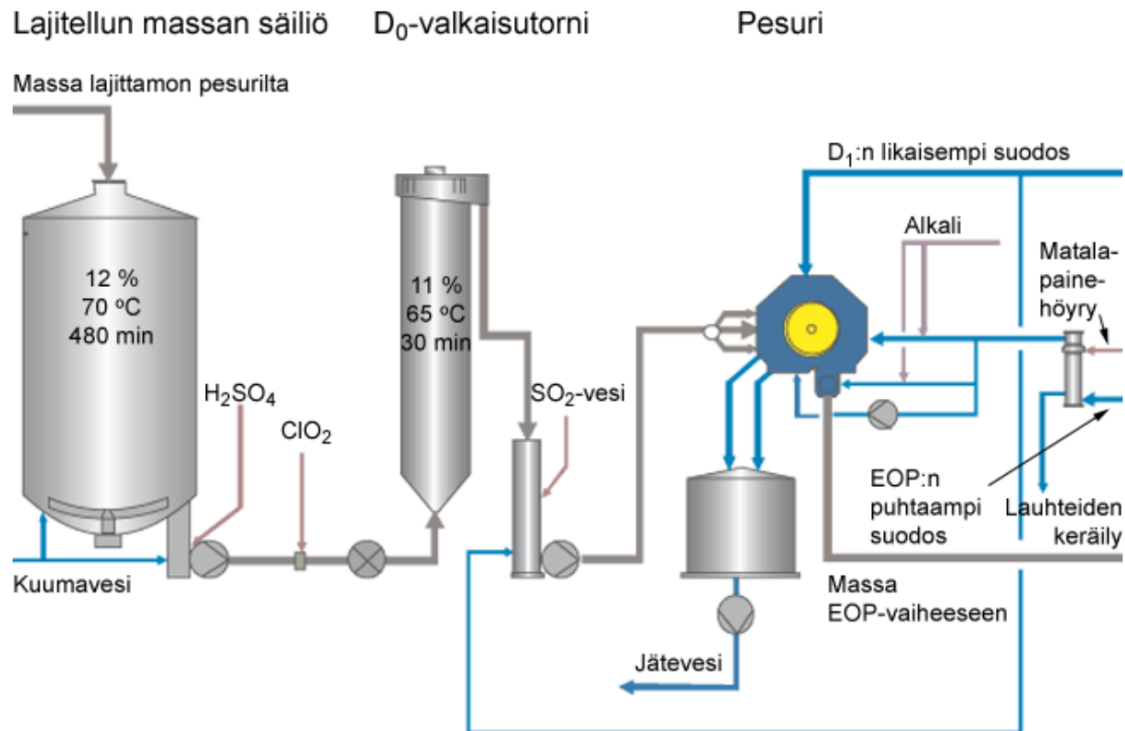
2.1.1 D0-vaihe

D0-vaiheen päätehtävänä on sellumassan delignifointi, joka tarkoittaa sellukuiduissa jäljellä olevan ligniinin poistamista kemiallisesti. D0-vaiheessa delignifointi toteutetaan tyypillisesti klooridioksidin avulla, jolloin ligniini hapettuu ja liukenee pesuvaiheessa pois massasta. Delignifointi parantaa massan vaaleusastetta ja mahdollistaa valkaisu-prosessin etenemisen tehokkaasti seuraaviin vaiheisiin. Tarvittava kemikaaliannos riippuu ligniinipitoisuudesta, jota kuvataan massan kappaluvulla. D0-vaiheessa käytetään tyypillisesti ClO_2 -annosta, joka on 1,5–2,3 kertaa tulevan massan kappaluku, ilmaistuna aktiivikloorina (kg/ADt). Oikealla annostuksella voidaan tehokkaasti alentaa EOP vaiheen jälkeistä kappalukua, joka määrittää seuraavien valkaisu-vaiheiden kemikaalien tarpeen ja tehokkuuden.

Koska suuri osa koko valkaisu-prosessin kemikaaleista kuluu jo D0-vaiheessa, kemikaalien optimaalinen annostelu on kriittistä. Liiallinen klooridioksidimäärä voi johtaa reagoimattoman kemikaalin kulkeutumiseen seuraaviin vaiheisiin, mikä lisää kemikaalikulutusta ja aiheuttaa hallitsemattomia sivureaktioita. Lisäksi liiallisesta ClO_2 -annostelusta syntyy AOX-yhdisteitä. Monet AOX-yhdisteet ovat toksisia, bioakkumuloituvia ja huonosti hajoavia, minkä vuoksi ne voivat aiheuttaa pitkäaikaisia ympäristövaikutuksia erityisesti vesiekosysteemeissä. [8] Mikäli vaiheiden välinen pesu ei ole riittävän tehokas, pesussa jääneet kemikaalit voivat häiritä seuraavan valkaisu-vaiheen reaktioita. Tämä voi heikentää valkaisu-prosessin selektiivisyyttä, eli kykyä kohdistaa reaktioita nimenomaan ligniinin poistoon ilman, että sellukuitujen rakennetta vaurioitetaan. Selektiivisyyden heikkeneminen voi johtaa sekä massan heikompaan vaaleusasteeseen että kuitujen mekaanisten ominaisuuksien heikentymiseen.

Reaktio-olosuhteet vaikuttavat merkittävästi valkaisu-tehokkuuteen. D0-vaiheen delignifointi on tehokkainta happamassa ympäristössä ja optimaalinen loppu-pH on 2,0–2,5. Koska pH laskee reaktioiden seurauksena keskimäärin noin yhden yksikön. Suositeltava D0-vaiheen syöttö-pH on 3,0–3,5, erityisesti silloin kun massa sisältää alkalista pesuhäviötä. Alkalinen pesuhäviö tarkoittaa pesemättä jääneitä emäksisiä aineita massassa, kuten natriumhydroksidia tai ligniinin hajoamistuotteita, jotka voivat vaikuttaa haitallisesti valkaisu-prosessin seuraaviin vaiheisiin.

D0-vaihe toteutetaan tyypillisesti 10–12 %:n sakeudessa ja 40–70 °C:n lämpötilassa, riippuen massan ominaisuuksista sekä tehtaan käytännöistä. Tarkasteltavan vaiheen kokonaisviipymäaika on tavallisesti noin 40 minuuttia. Varsinainen reaktioaika valkaisu-
torissa on tästä noin 30 minuuttia ja loput viipymästä kuluu massan kulkeutumiseen prosessilaitteiden, kuten putkistojen ja pesurin, läpi. Kokonaisviipymäaika vaihtelee massan virtausnopeudesta ja virtausprofiilista riippuen. Kuvassa 3 on esitetty D0-vaiheen yksinkertaistettu prosessikuvaus sekä tyypillisiä prosessiarvoja.

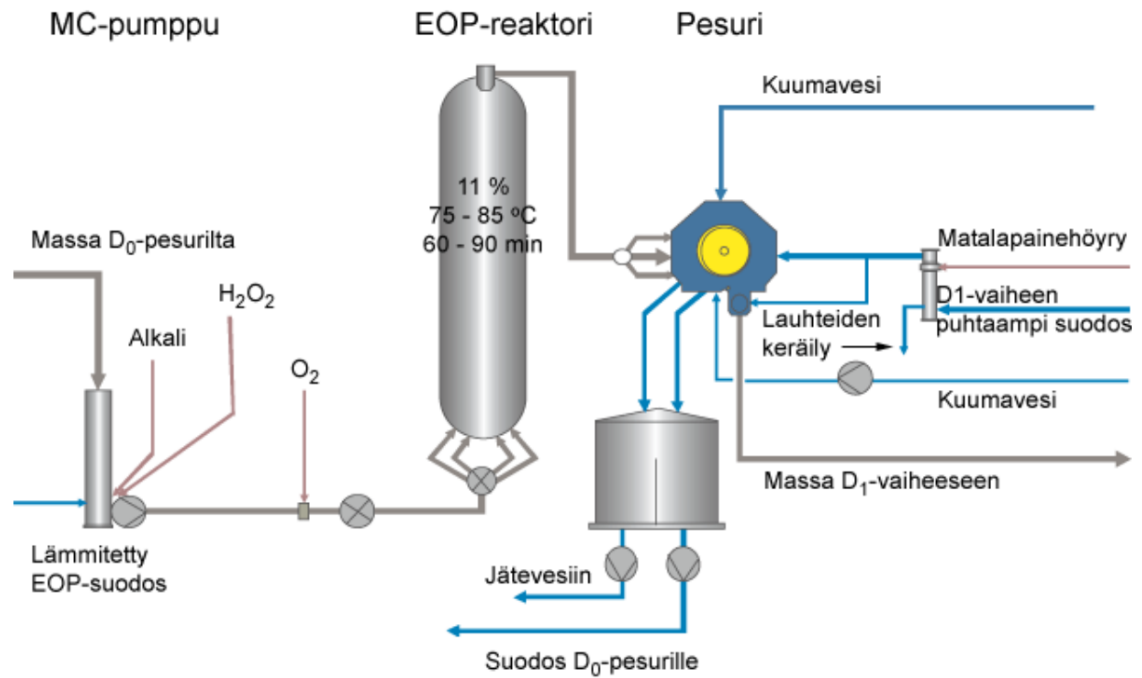


Kuva 3. D0-vaiheen prosessikuvaus. [9]

Prosessiolosuhteiden optimointi on keskeistä, jotta klooridioksidi reagoi mahdollisimman selektiivisesti ligniinin kanssa ilman, että se vahingoittaa massan hiilihydraattirakennetta. Tarkasti säädetyt olosuhteet mahdollistavat tehokkaan delignifioinnin ja vähentävät sivureaktioita, mikä parantaa valkaisu-
tehoa ja lopputuotteen laatua.

2.1.2 EOP-vaihe

EOP-vaihe (hapen ja/tai peroksidin kanssa tehostettu alkalinen uutto) seuraa tyypillisesti klooridioksidi- tai muuta hapanta valkaisu-
vaihetta sekä seuraavaa pesua. Vaiheen pää-
tarkoituksena on neutraloida ja liuottaa osittain pilkkoutuneita jäännösligniinjakeita, jolloin niiden liukoisuus kasvaa ja ne voidaan poistaa seuraavassa pesussa. Samalla alkalinen käsittely valmistaa kuituja seuraavaa hapanta vaihetta varten. Kuvassa 4 on esitetty EOP-vaiheen yksinkertaistettu prosessikuvaus sekä tyypillisiä prosessiarvoja.



Kuva 4. EOP-vaiheen prosessikuvaus. [9]

Alkalikäsitelystä liukenee jonkin verran myös hemiselluloosaa, mutta käsittely on paperisellun tuotannossa yleensä niin lievä, ettei sillä ole merkittävää vaikutusta hiilihydraattisaantoon. Uuteaineiden määrä vähenee erityisesti alkuvalkaisun aikana. Voimakkaampi uuteaineiden liukeneminen vaatii korkeampaa alkaliannosta ja lämpötilaa.

EOP-vaihe toteutetaan paineellisessa reaktorissa, johon syötetään natriumhydroksidia (NaOH), hapetta (O_2) ja vetyperoksidia (H_2O_2). Nämä kemikaalit annostellaan vakiosuhteessa tuotantomäärään nähden ja niiden sekoittamisen jälkeen massa johdetaan reaktiotorniin. Reaktiossa pH säädetään NaOH:lla valkaisuun edulliseksi, tyypillisesti 10,5–11,0 välille ja lämpötila pidetään välillä 75–78 °C. Viipymä reaktiotornissa on massan virtausnopeudesta ja virtausprofiilista riippuen noin 100–160 minuuttia.

Hapen (O_2) tehtävänä on osallistua delignifointiin sekä hidastaa peroksidin hajoamista. Vetyperoksidi (H_2O_2) puolestaan poistaa ligniinistä värillisiä rakenteita, vaikuttaen siten massan vaaleuteen. Natriumhydroksidi (NaOH) toimii sekä neutraloivana aineena, että pH:n säätäjänä. Lämpötilan nousu nopeuttaa valkaisureaktioita ja mahdollistaa suurempien kemikaaliannosten käytön, mutta liian korkea lämpötila voi heikentää massan saantoa ja viskositeettia.

2.1.3 D1/D2(P3)-vaihe

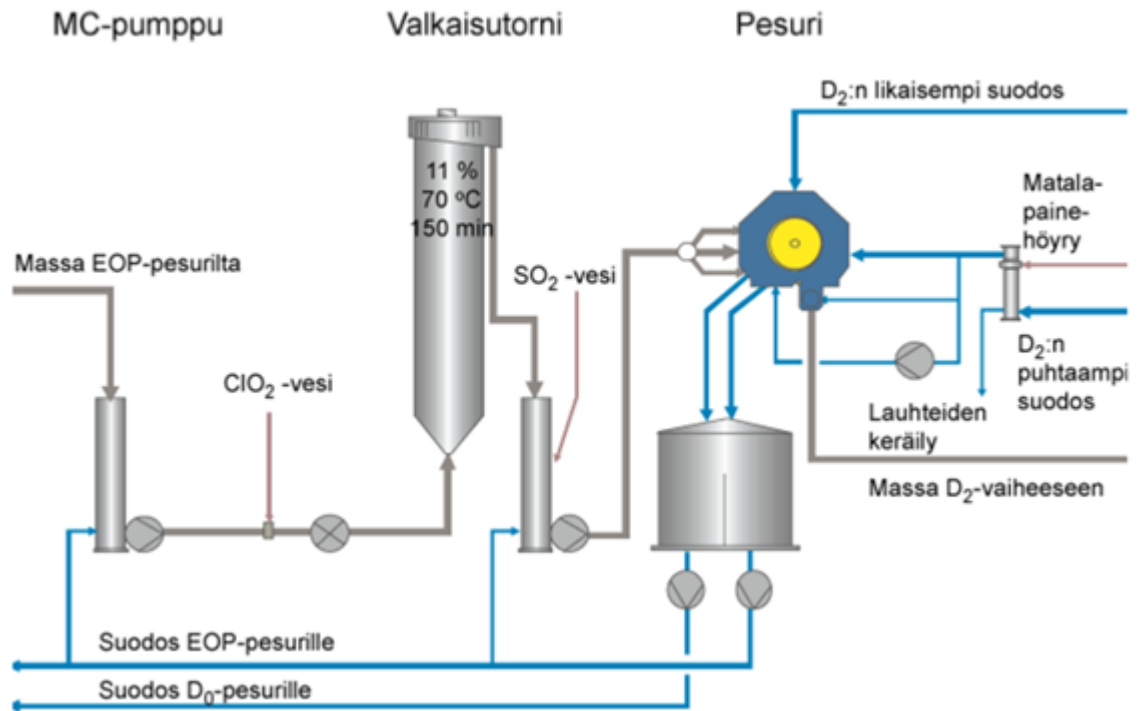
D1- ja D2-vaiheiden tavoitteena on valkaista sellu asteittain täyteen vaaleuteen, joka on 88–92 % ISO-standardin mukaisesti. Tarvittava klooridioksidiansios mitataan yleensä

suhteessa EOP-vaiheen jälkeiseen kappalukuun (ts. välikappaluku), joka kuvaa massassa jäljellä olevan ligniinin määrää. Tyypillisesti klooridioksidia annostellaan 4–6 kertaa kappaluku (aktiivisena Cl_2 :na kilogrammaa 90 % kuivaa massatonna kohden, eli Cl_2 kg/ADt). Usein käytetään kahta klooridioksidivaihetta, koska koko kemikaaliannoksen lisääminen ensimmäiseen vaiheeseen ei johda haluttuun tulokseen. Vaiheiden välissä on tarpeen poistaa reaktiotuotteet pesulla sekä suorittaa alkalivaihe tai neutralointikäsitely.

Kemikaalikustannusten ja laitteiden korroosion minimoimiseksi pyritään pitämään klooridioksidijäännökset mahdollisimman pieninä. Loppuvalkaisun klooridioksidista noin kaksi kolmasosaa annostellaan D1-vaiheessa ja loput D2-vaiheessa. Klooridioksidi toimii tehokkaimmin neutraalissa tai lievästi happamassa ympäristössä, minkä vuoksi loppuvalkaisussa käytetään korkeampaa pH:ta kuin alkuvalkaisussa. Jos edellisestä alkalivaiheesta kulkeutuu massan mukana liikaa alkalia, voidaan pH:ta joutua säätämään lisäämällä natriumhydroksidia.

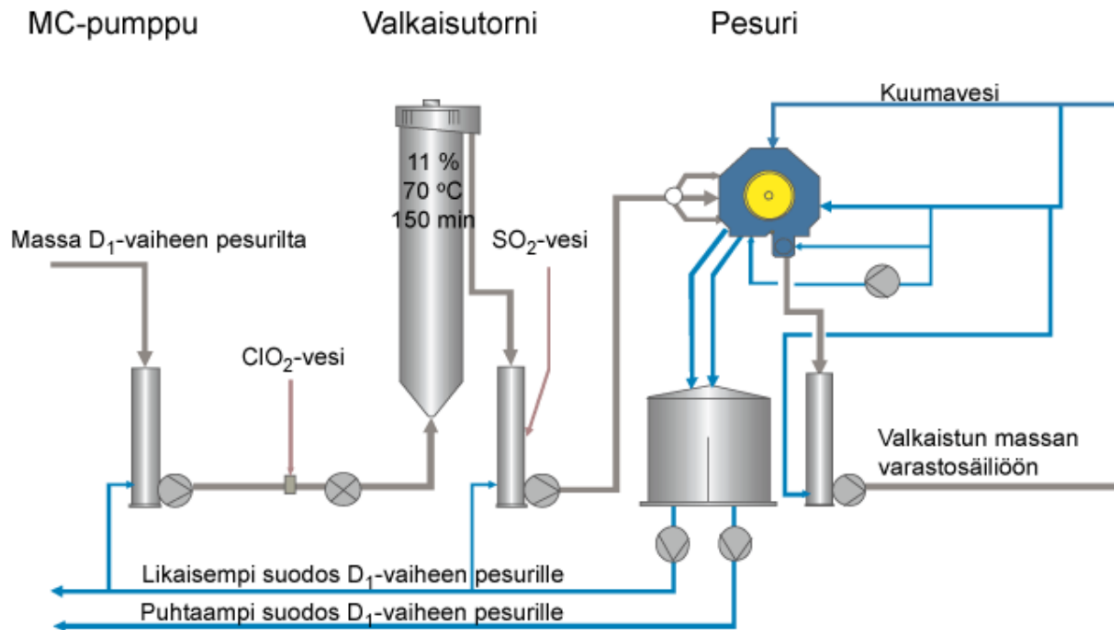
D1- ja D2-vaiheiden optimaalinen loppu-pH vaaleuden saavuttamisen kannalta on 3,5–6. Tällä alueella klooridioksidin hajoaminen on vähäisintä. Mikäli pH nousee yli 7, muodostuva alikloorihapoke voi vahingoittaa massan hiilihydraattirakennetta ja heikentää lopputuotteen lujuutta. D1-vaiheen kannalta optimaalinen loppu-pH on 3–4 ja se määräytyy käytetyn klooridioksidin- ja alkalimäärän perusteella: mitä suurempi annos klooridioksidia, sitä matalampi tulisi pH:n olla. Vaiheen pH laskee optimaalisella alueella 2–4 yksikköä, mikä johtuu klooridioksidin reaktioista alkalin ja massan sisältämän ligniinin kanssa.

D1-vaiheessa massan vaaleutta nostetaan tyypillisesti 10–25 prosenttiyksikköä (ISO), jolloin se saavuttaa lopputuotteen vaaleustavoitteen. Prosessiolosuhteet vaihtelevat hieinan, mutta tyypillisesti lämpötila on 55–80 °C ja sakeus 9–11 %. Reaktion tehokkuuden kannalta loppu-pH:n säätö on kriittistä: oikealla pH-tasolla saavutetaan parempi valkaisuulos pienemmällä kemikaalimäärällä. Vaiheen viipymä riippuu massavirtauksesta ja on tyypillisesti 140–180 minuuttia. Kuvassa 5 on esitetty D1-vaiheen yksinkertaistettu prosessikuvaus sekä tyypillisiä prosessiarvoja.



Kuva 5. D1-vaiheen prosessikuvaus. [9]

Kloorivalkaisuun suunniteltua valkaisu-laitteistoa voidaan usein käyttää myös peroksidivalkaisussa pienin muutoksin. Tarkasteltavassa prosessissa perinteinen D2-vaihe on korvattu P3-vaiheella, jossa valkaisukemikaalina käytetään vetyperoksidia. Vaiheen tarkoituksena on nostaa massan vaaleutta noin 2–3 prosenttiyksikköä (ISO) sekä tasoittaa mahdollisia vaaleusvaihteluita ennen lopullista massan käsittelyä, sillä tämän jälkeen kemiallista valkaisua ei enää jatketa. Kuvassa 6 on esitetty D2-vaiheen yksinkertaistettu prosessikuvaus sekä tyypillisiä prosessi-arvoja.



Kuva 6. D2-vaiheen prosessikuvaus, mikäli kyseessä olisi P3-vaihe on ClO_2 -vesi korvattu silloin H_2O_2 eli vetyperoksidilla. [9]

Massa saapuu P3-vaiheeseen noin 10 %:n sakeudessa. Vetyperoksidin annostus on vakio suhteessa tuotantomäärään, tyypillisesti 2–3 kg/ADt. Natriumhydroksidia käytetään pH:n säätöön ja optimaalinen loppu-pH on noin 10,5–11,0. Vaiheen viipymä riippuu massavirtauksesta ja on tyypillisesti 120–180 minuuttia.

2.2 Valkaisureaktioon vaikuttavat tekijät

Valkaisun kemikaaliannostelun hallinta olisi yksinkertaista, jos prosessiin syötettävä massa olisi aina tasalaatuista. Käytännössä näin ei kuitenkaan ole, vaan massan koostumus ja ominaisuudet vaihtelevat jatkuvasti, mikä tekee annostuksen optimoinnista haastavaa. Tehokkaan kemikaalien käytön edellytyksenä on sekä kulutukseen vaikuttavien tekijöiden tunteminen että prosessiolosuhteiden säätäminen niin, että ligniini saadaan liukenemaan mahdollisimman selektiivisesti.

Tunnettuja kemikaalikulutukseen vaikuttavia muuttujia ovat prosessiolosuhteet (pH, lämpötila, sakeus, reaktioaika, pesuhäviöt), massan ominaisuudet (kappaluku eli ligniinipitoisuus, puulaji ja kuituraaka-aineen laatu), sekä tuotantoparametrit (tuotantomäärä, prosessiveden laatu) ja valkaisuun asetetut laatuvaatimukset. Näiden tekijöiden yhteisvaikutus ohjaa optimaalista annostusta kussakin valkaisu vaiheessa.

2.2.1 Raaka-aineen laatu

Sellumassan valkaistavuus määräytyy pitkälti raaka-aineen ominaisuuksien perusteella. Tekijöitä ovat muun muassa puulaji, puun ikä ja varastointiolosuhteet sekä mahdolliset laatuvirheet, kuten lahonneisuus ja roskien esiintyminen. Valkaisuprosessissa kemikaalien annostelua säädetään yleensä puulajikohtaisten parametrien perusteella, esimerkiksi erottamalla havu- ja lehtipuut toisistaan. Havupuut, kuten mänty, sisältävät enemmän ligniiniä ja pihka-aineita kuin lehtipuut, mikä kasvattaa klooridioksidin kulutusta ja voi heikentää valkaisun selektiivisyyttä. Myös varastoinnin aikana tapahtuva biologinen hajoaminen lisää massaansa liuenneita orgaanisia yhdisteitä, jotka kuluttavat valkaisukemikaaleja ilman, että ne edistävät vaaleuden nousua.

Valkaistavuuden ja lopullisen vaaleustason välillä on suora yhteys: mitä korkeampi vaaleus asetetaan tavoitteeksi, sitä enemmän kemikaaleja tarvitaan. Tästä syystä kemikaaliannosta on mukautettava massan kulloistenkin ominaisuuksien mukaan.

2.2.2 Tuotantomäärä

Valkaisuprosessin tuotantomäärällä tarkoitetaan valkaisuun syötettävän massan määrää aikayksikössä ja sillä on suora vaikutus kemikaalivirtoihin. Yleensä kemikaalien annostelu suhteutetaan tuotantomäärään siten, että kemikaalimäärä pysyy vakiona massan syöttöön nähden, vaikka tuotannon taso muuttuisi. Tuotantomäärä voidaan määrittää laskemalla massavirran ja massan sakeuden tulo, joten muutokset jommassakummassa näistä heijastuvat suoraan kokonaismäärään. [10]

Valkaisuun syötettävä massavirtaus pyritään pitämään tasaisena pitkiä jaksoja, ja sen arvo määräytyy operaattorin asettaman ohjearvon mukaan. Ohjearvo puolestaan riippuu esimerkiksi linjan ajotilanteesta ja säiliöiden pinnankorkeuksista. Myös sakeus pyritään vakioimaan, mutta siihen voi syntyä vaihtelua esimerkiksi mittausvirheiden tai valkaisua edeltävien prosessihäiriöiden vuoksi. [10]

Tuotantomäärän vaihtelut voivat vaikuttaa epäsuorasti kemikaalien sekoittumiseen, pesutehokkuuteen ja reaktioiden etenemisaikoihin. Nämä tekijät puolestaan heijastuvat kemikaalien kokonaiskulutukseen ja annostelussa tarvittaviin mittauksiin, kuten jäännöspitoisuuksien seurantaan. Tuotantomäärän hallinta on siten keskeinen edellytys valkaisuprosessin tehokkaalle ja vakaalle toiminnalle. [10]

2.2.3 Pesutulos

Pesuhäviötä on perinteisesti käytetty pesutuloksen määrittämiseen. Pesuhäviö ilmaistaan pestyn massan sisältämän natriumsulfaatin määränä (Na_2SO_4 kg/ADt), kun keitossa käytetään natriumkemikaaleja. Usein seurataan myös massaansa jääneen liuennon orgaanisen aineen määrää, joka määritetään mittaamalla kemiallinen hapenkulutus (COD, Chemical Oxygen Demand) massasta erotetusta suodosnesteestä. Saman tehtaan prosessissa natriumin ja COD:n pesuhäviöt korreloivat vahvasti, minkä vuoksi toisen arvon mittaaminen mahdollistaa myös toisen luotettavan arvioinnin.

Pesut suoritetaan valkaisu vaiheiden välissä. Tämän toimenpiteen päätarkoituksena on poistaa liukoisia orgaanisia aineita (kuten ligniinifragmentteja, hemiselluloosaa) sekä epäorgaanisia aineita (kuten metalleja ja suoloja). Nämä liuennet aineet voivat olla haitallisia seuraaville valkaisu vaiheille, mikä voi johtaa suurempaan valkaisuaineiden kuluutukseen, alhaisempaan vaaleuteen tai heikentyneisiin massan lujuusominaisuuksiin. Lisäksi pesu mahdollistaa pH:n, lämpötilan ja sakeuden säätämisen seuraavaa valkaisu vaihetta varten.

2.2.4 Kappaluku

Kappaluku on ligniinipitoisuutta kuvaava suure, jota käytetään yleisesti sulfaattisellun valkaisu prosessissa arvioimaan massan jäännösligniinin määrää. Se ilmaisee, kuinka paljon kaliumpermanganaattiliuosta (KMnO_4) kuluu hapettamaan yksi gramma absoluutisesti kuivaa massaa tietyissä standardoiduissa olosuhteissa. Kappaluku antaa näin ollen arvion massan hapetettavien ryhmien, erityisesti ligniinin määrästä.

Kappaluku korreloi pääosin ligniinipitoisuuden kanssa, mutta siihen vaikuttavat myös muut hapettuvat yhdisteet, kuten hekseeniuronihapot (HexA). Karkeana nyrkkisääntönä kappaluvun voidaan arvioida olevan noin 6,7-kertainen massan ligniinipitoisuuteen verrattuna, kun ligniinipitoisuus esitetään painoprosenteina.

Kappalukua käytetään tärkeänä tietona valkaisu kemikaalien annostelussa. Mitä korkeampi kappaluku on, sitä suurempi on jäännösligniinin määrä ja sitä enemmän kemikaaleja tarvitaan ligniinin poistamiseen tai sen vaaleuden parantamiseen. Tavoitteena on käyttää mahdollisimman vähän kemikaaleja ilman, että valkaisu tulos tai massan ominaisuudet kärsivät. Tämän vuoksi kappalukumittaus toimii perustana valkaisu prosessin optimoinnille sekä kemikaalien kulutuksen hallinnalle.

Kappaluku mitataan tyypillisesti esivalkaisun jälkeen ja se toimii keskeisenä ohjaussuurena erityisesti valkaisun alkuvaiheissa. Prosessina kappalukumittaus on suhteellisen

nopea ja yksinkertainen, minkä vuoksi sitä voidaan käyttää myös jatkuvan prosessisäädön tukena.

Keittämöprosessin luonne vaikuttaa merkittävästi kappaluvun vaihteluun. Eräkeittäimöissä massan kappaluku voi vaihdella selvästi enemmän kuin jatkuvakeittoisissa prosesseissa, mikä johtuu muun muassa lämpötilan, lipeän koostumuksen ja keittoajan vaihtelusta erien välillä. Tämä vaihtelu korostaa tarvetta tarkalle kappalukumittaukselle ja säätöstrategialle valkaisun alkuvaiheessa.

2.2.5 pH

Perinteisesti pH-arvolla ilmoitetaan veden tai muun nesteen happamuutta. Toisin sanoen pH mittauksilla tiedetään liuoksessa olevien vetyionien määrä, koska vetyioni H^+ aiheuttaa happamuutta. Prosessin pH-arvo määrittää prosessiin syötettyjen kemikaalien reaktioiden nopeuden. Tämä on erittäin tärkeää kuitulinjalla, jossa jokaisella prosessivaiheella on optimaalinen pH-arvo, jossa kemikaalit tarjoavat maksimaalisen hyödyn massalle.

Prosessin pH:n ollessa yli 7, ClO_2 reagoi ligniiniin ensisijaisesti kloriitin muodossa. Tämän reaktion sivutuotteet, nimeltään hypokloriitti ja hypokloorihappo voivat vaurioittaa selluloosaketjuja heikentämällä massan viskositeettia. [24]

Suurimmat häviöt klooridioksidin hapetustehossa ilmenevät silloin kun se muutetaan klooraattiksi, joka on epäaktiivinen reaktio sellun valkaisussa. Tämän vuoksi on tärkeää vähentää klooraatin muodostumista, jotta klooridioksidi reagoi tehokkaammin ligniinin kanssa ja edistää sen hapettumista. Klooraatin muodostumista voidaan ehkäistä pitämällä pH alle 7. [24]

2.2.6 Lämpötila

Lämpötila on yksi keskeisimmistä prosessiolosuhteista, jotka vaikuttavat valkaisun tehokkuuteen, selektiivisyyteen ja massan laatuun. Yleisesti ottaen valkaisukemikaalien reaktiot ligniinin kanssa nopeutuvat lämpötilan noustessa, mikä mahdollistaa lyhyemmät viipymäajat ja tehokkaamman ligniinin poistamisen. Korkeampi lämpötila edistää erityisesti hapellisten vaiheiden, kuten EOP- ja P-vaiheiden, kemiallisia reaktioita.

Toisaalta liian korkea lämpötila voi johtaa ei-toivottuihin sivureaktioihin, kuten hiilihydraattirakenteiden erityisesti selluloosan depolymerisaatioon. Depolymerisaatio tarkoittaa polymeeriketjujen pilkkoutumista pienemmiksi osiksi, kuten oligomeereiksi tai yksittäi-

siksi monomeereiksi. Tämä heikentää massan viskositeettia ja lopputuotteen lujuusominaisuuksia. Siksi jokaiselle valkaisuvaiheelle on määritelty optimaalinen lämpötila-alue, jossa reaktiivisuus ja selektiivisyys ovat tasapainossa.

Tutkimuksessa [24] havaittiin D0-vaiheen massan vaaleuden heikenneen D0-vaiheen lämpötilan noustessa, erityisesti yli 70 °C lämpötiloissa. Tämä ilmiö on havaittu myös muissa tutkimuksissa ja se selitetään massan tummumisella, joka tapahtuu korkeissa D0-vaiheen lämpötiloissa ClO₂-jäämien puuttuessa. Korkeissa lämpötiloissa ClO₂ kuluu nopeasti, minkä jälkeen massa tummuu pitkän viipymäajan aikana. D0-vaiheen lämpötilan negatiivinen vaikutus vaaleuteen oli havaittavissa myös alkaisen uuttovaiheen (EOP-vaiheen) jälkeen. Toisin sanoen, korkean lämpötilan aiheuttamaa negatiivista vaikutusta vaaleuteen ei pystytty lieventämään EOP-vaiheessa. [24]

2.2.7 Reaktioaika

Kaikissa valkaisuvaiheissa reaktioiden kulku noudattaa samankaltaista mallia: alkuun tapahtuu nopea reaktiofaasi, jota seuraa hitaampi loppuvaihe. Kun valkaisukemikaali tai -kemikaalit lisätään massaan, reaktio käynnistyy välittömästi ja sen eteneminen vaatii tietyn reaktioajan.

Reaktioajan pituus riippuu käytetystä kemikaalista sekä massan valkaisun asteesta ennen kyseistä vaihetta. Esimerkiksi klooridioksidivalkaisussa alkuvalkaisun reaktioajat ovat tyypillisesti 0,5–1 tuntia, kun taas loppuvalkaisussa reaktioajat voivat olla 1–3 tuntia. Reaktioajalla tarkoitetaan aikaa, jonka massa viipyy valkaisuvaiheessa ennen siirtymistään seuraavaan prosessivaiheeseen.

2.2.8 Klooridioksidin väkevyys

Klooridioksidin väkevyys vaikuttaa merkittävästi valkaisuprosessin tehokkuuteen ja hallittavuuteen. Korkeampi klooridioksidipitoisuus parantaa valkaisun tehokkuutta, koska suurempi määrä aktiivista ainetta on käytettävissä reagoimaan massan ligniinin kanssa. Tämä voi johtaa nopeampaan ja tehokkaampaan ligniinin poistoon sekä korkeampaan vaaleuteen.

Kuitenkin liiallinen väkevyys lisää ei-toivottujen sivureaktioiden riskiä, kuten massan kuiturakenteen heikentymistä ja valkaisuprosessin selektiivisyyden heikkenemistä. Lisäksi klooridioksidin käsittely korkeina pitoisuuksina edellyttää tarkkoja turvallisuustoimenpiteitä, koska aine on räjähtävää ja voimakkaasti ärsyttävää.

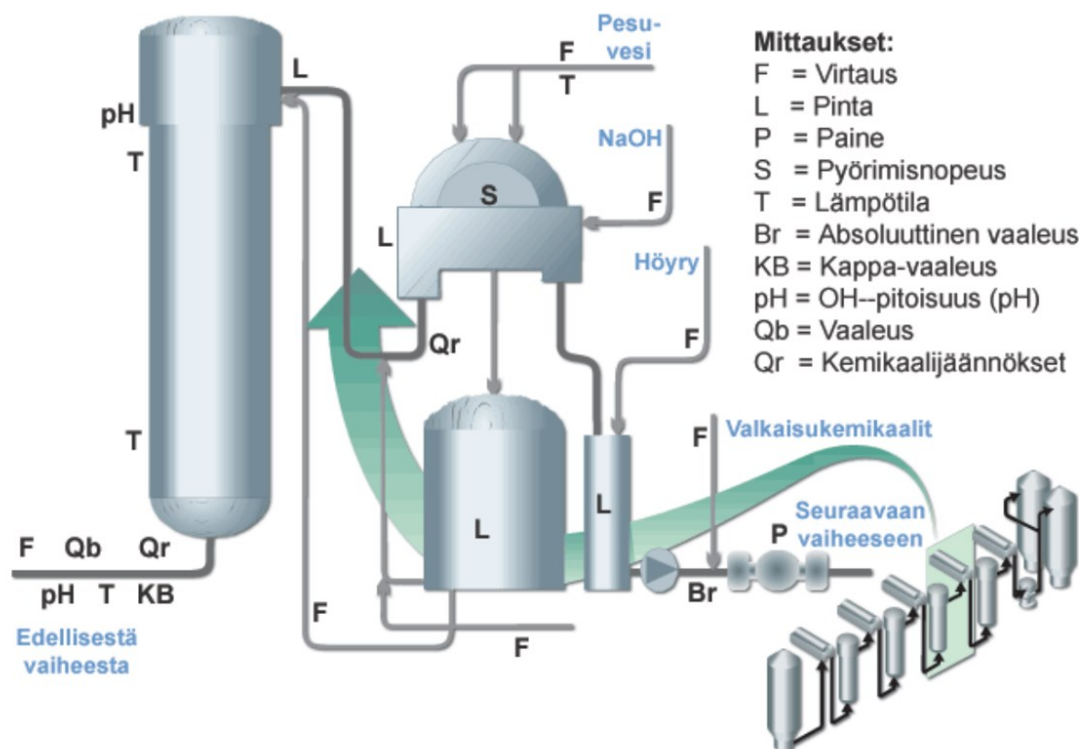
Prosessissa klooridioksidin väkevyyden optimointi on tärkeää kemikaalikulutuksen, valkaisu- ja laitteiston kestävyyskannalta. Väkevyyden vaikutus liittyy myös prosessin muihin parametreihin, kuten pH-arvoon, lämpötilaan ja reaktioaikaan, jotka yhdessä määrittävät valkaisun lopputuloksen ja massan laadun.

Klooridioksidin liukoisuus pienenee lämpötilan noustessa, minkä vuoksi valmistusvaiheessa absorptiotorniin käytetyn veden on oltava kylmää (noin 10 °C). Jos lämpötila ei ole riittävän alhainen, klooridioksidiliuoksen pitoisuus on liian alhainen ja/tai absorptiotehokkuus heikkenee, mikä johtaa klooridioksidin päästöjen lisääntymiseen absorptiotornista, jolloin tämä klooridioksidi menetetään.

3. VALKAISUSÄÄDÖISSÄ KÄYTETTYJÄ MITTALAITTEITA

Tässä luvussa esitellyt mittalaitteet ja niiden toimintaperiaatteet perustuvat pääasiassa laitevalmistajien dokumentaatioon, edellisen luvun lähteisiin sekä teollisuuden yleisiin käytäntöihin.

Valkaisuprosessin mittaamisessa käytetään paljon erilaisia jatkuvatoimisia mittalaitteita, ajastetusti näytteitä ottavia mittalaittekeskuksia sekä suoritetaan vertailevia laboratorioanalyysyjä. Laboratorioanalyysyjä ei käytetä prosessinohjaukseen, mutta niillä saadaan käsitys mittalaitteiden näyttämän oikeellisuudesta. Näiden laboratorioanalyysien perusteella tehdään tarvittaessa tasokorjauksia mittauksien näyttämään. Kuvassa 7 on esitetty valkaisu vaiheen tärkeimmät mittaukset kirjaimina ja niiden selitteinä. Kirjainlyhenteet tulevat englanninkielisestä sanastosta.



Kuva 7. Valkaisuprosessin tärkeimmät mittaukset. [9]

Sellun valkaisu prosessin ohjauksessa keskeisenä tietona hyödynnetään sekä kappalu- kua että vaaleusarvoa. Näiden avulla saadaan käsitys massan ligniinipitoisuudesta ja sen optisista ominaisuuksista. Tulovaaleus tai kappaluku antaa viitteitä siitä, kuinka suuri kemikaaliannos tarvitaan, jotta vaiheessa saavutetaan asetetut tavoitteet. Kuitulinjan al- kupään voidaan katsoa painottuvan ligniinin poistamiseen aina EOP-vaiheeseen

saakka, kun taas valkaisulinjan loppuosassa korostuu massan vaaleuden lisääminen. Kappaluvun mittausta tehdään paitsi valkaisulinjalla, myös happivalkaisun syötössä ja poistossa, mutta vaaleusmittauksia suoritetaan ainoastaan valkaisulinjassa. [9][10]

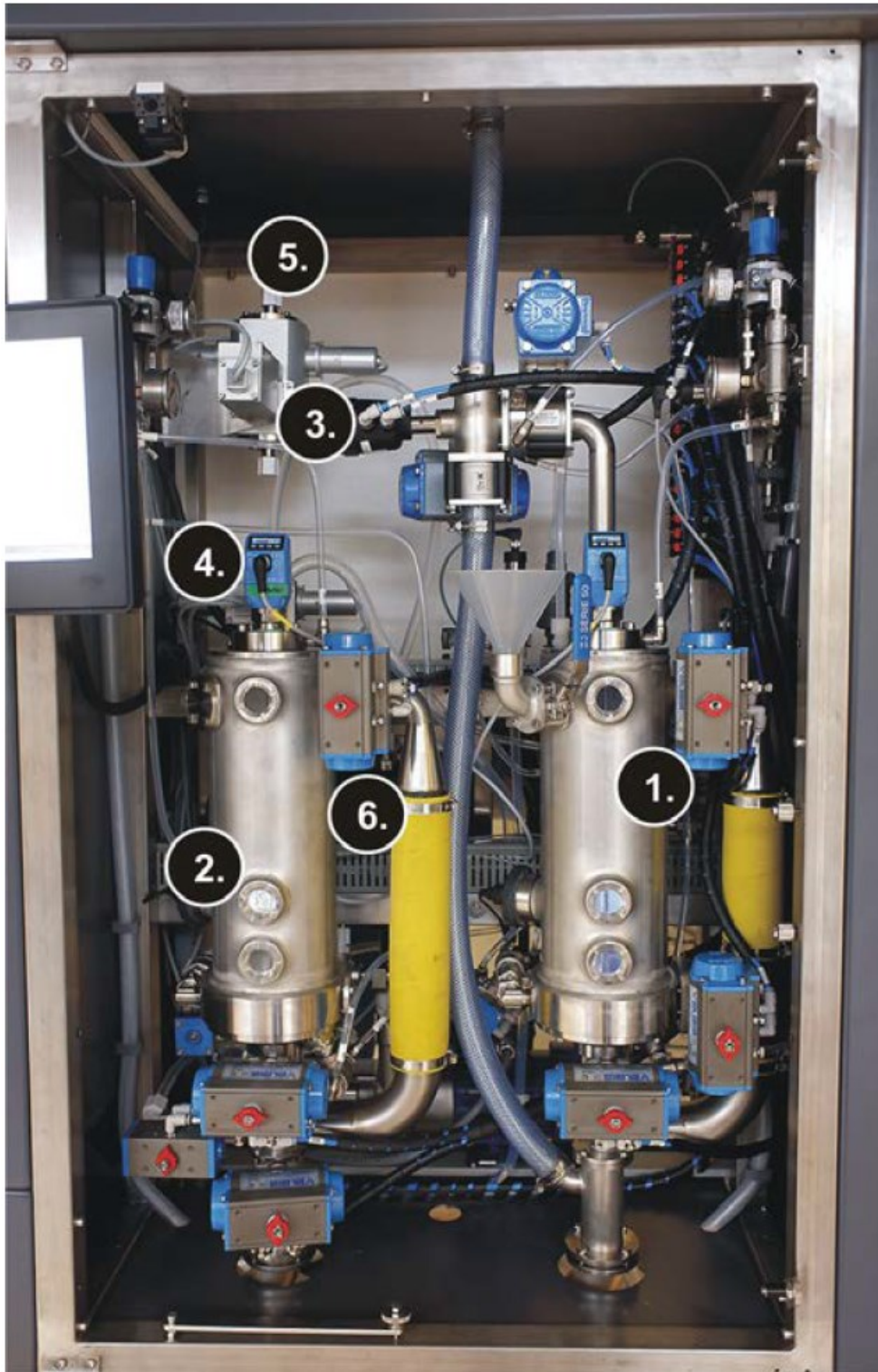
Sellumassan vaaleus määritellään Kubelka–Munk-teorian avulla, jossa vaaleusarvo riippuu massasta heijastuneen ja sironneen valon suhteesta:

$$R_{\infty} = 1 + \frac{k}{d} - \sqrt{\frac{k}{d} \left(\frac{k}{d} + 2 \right)}, \quad (1)$$

jossa R_{∞} on heijastusluku äärettömälle kappalemäärälle mitattavia kuituarkkeja, k on absorptioluku (m^2/kg) ja d sirontaluku (m^2/kg). [2][3]

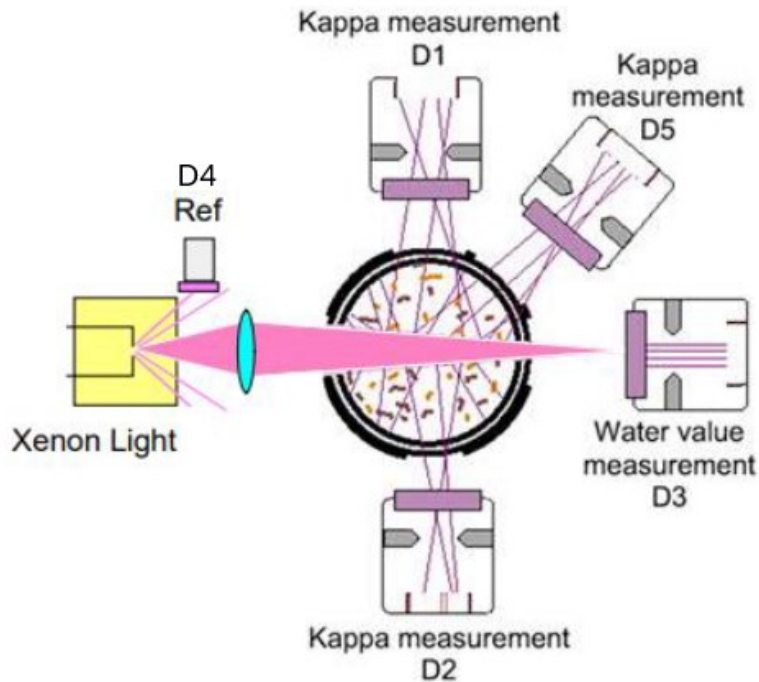
3.1 Kappa- ja vaaleusanalysointori

Analysointori mittaa kemiallisen sellunvalmistusprosessin eri vaiheissa massan ominaisuuksia hyödyntäen siihen asennettuja mittausmoduuleja (Kuva 8). Mitattavia ominaisuuksia voivat olla esimerkiksi kappaluku, vaaleus, heksenuuronihappopitoisuus sekä hiertymät ja kuituominaisuudet. Mittauksissa käytetään sakeuspyyhkäisyä, jonka etuina ovat nopeus ja korkea toistettavuus. Pesty ja laimennettu näyte johdetaan mittauskennojen läpi, joita valaistaan ksenonlampulla. [33]



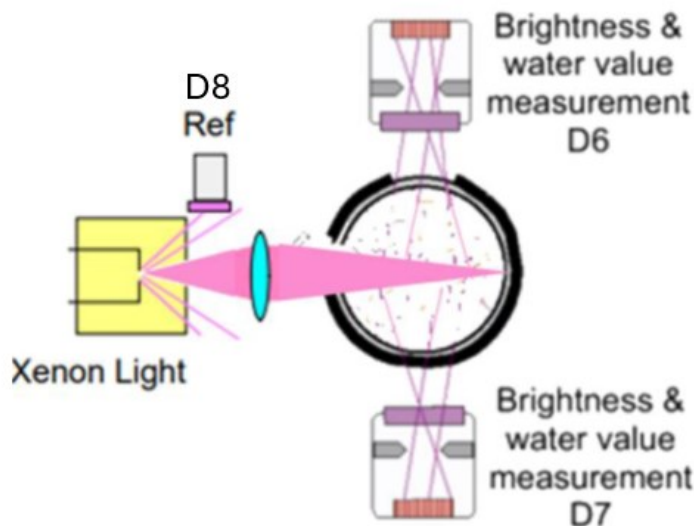
Kuva 8. Fiberline analysaattorin mittauskaapin rakenne: 1. Pesukammio 2. Liuotuskammio 3. Tikkuseula 4. Kappamittausyksikkö 5. Vaaleusmittausyksikkö 6. Sakeusanturi. [33]

Analysaattori mittaa massan kappaluvun ja vaaleuden optiseen mittausperiaatteeseen perustuen. Näyte kiertää mittausilmukassa ja mittauskennon läpi johdetaan ksenonvaloa. Detektorit mittaavat näytteessä tapahtuvaa valon sirontaa ja absorptiota eri aallonpituuksilla. [33] Kappamittausyksikön mittausperiaate esitetty Kuvassa 9.



Kuva 9. Kappamittausyksikön detektorit mittaavat näytteessä tapahtuvaa valon siirtoa ja absorptiota eri aallonpituuksilla. [32]

Kappamittausyksikössä detektorit D1, D2 ja D5 mittaavat kappaa eri kappatasoilla. Xenon puhtautta seurataan automaattisesti veden ominaisarvomittauksilla D3 detektorin avulla. D4 detektori toimii referenssinä ja sitä käytetään valolähteen intensiteetin kompensointiin. [32] Vaaleusmittausyksikön mittausperiaate esitetty Kuvassa 10.



Kuva 10. Vaaleusmittausyksikön detektorit mittaavat vaaleutta ja vesiarvoja. [34]

Vaaleusmittausyksikössä D6 ja D7 detektorit mittaavat vaaleus ja vesiarvoja näytteestä. D8 detektorii toimii referenssinä ja sitä käytetään valolähteen intensiteetin kompensointiin. [34]

Sakeuspyyhkäisyn jälkeen detektorien mittaustuloksista lasketaan massan kappaluku ja vaaleusarvo. Koska valon absorptio- ja sirontailmiöiden voimakkuus riippuvat suoraan massan tiheydestä, on massan sakeus huomioitava tulosten laskennassa. Näin varmistetaan, että mittaustulokset heijastavat massan todellisia ominaisuuksia eikä mittausvirhettä synny sakeuden vaihtelun vuoksi. Tämä analyysimenetelmä perustuu Kubelka-Munk teoriaan (1), jossa massan valon absorptio- ja sirontaominaisuudet yhdistetään vaaleusluvun määrittämiseksi. [2][3][32][33][34]

3.2 Sakeusmittaus

Sakeusmittaus on keskeinen osa selluprosessin ohjausta ja optimointia, sillä kuiva-ainepitoisuus vaikuttaa merkittävästi prosessin kemikaalien kulutukseen ja lopputuotteen laatuun. Selluprosessissa käsiteltävä aine on kuitususpensio – seos, jossa puukuidut ovat hajallaan veden joukossa. Tätä kuituseosta kutsutaan usein myös väliaineeksi, ja sen koostumus vaihtelee prosessin eri kohdissa erityisesti kuiva-ainepitoisuuden osalta. Sakeuden mittaaminen kertoo näiden kuitujen osuuden koko seoksen massasta. [6]

Yksi yleisesti käytetty mittaustapa on mikroaaltomenetelmä, jossa mitataan mikroaallojen etenemisnopeuden ja vaimenemisen muutoksia kuitususpensiossa. Mikroaallot reagoivat veden ja kuitujen dielektrisiin ominaisuuksiin. Mittauksen avulla voidaan arvioida sakeutta ilman liikkuvia osia. Menetelmä on erityisen käyttökelpoinen jatkuvassa mittauksessa, koska se on kestävä ja tarjoaa nopean vasteen. [9][36]

Toinen vakiintunut menetelmä on lapasakeusmittaus, jossa anturilapa kohtaa kuitususpension aiheuttamaa vastusta. Tämä mekaaninen leikkausvoima suhteutetaan massan sakeuteen ja menetelmä soveltuu erityisesti kuitususpensioille, joiden kuiva-ainepitoisuus (eli kuivan massan osuus kokonaismäärästä) on noin 0,7–16 %. Lapasakeusmittaus on yksinkertainen ja luotettava, mutta se voi altistua kulumiselle ja vaatia säännöllistä huoltoa. [9][30]

3.2.1 Mikroaaltosakeusmittaus

Valkaisun syöttösakeuden mittaamiseen käytetään yleisesti esimerkiksi Valmet MCA-FT in-line-sakeuslähetintä (Kuva 11), jonka toiminta perustuu mikroaallojen etenemisnopeu-

den mittaukseen. Mikroaallot kuuluvat sähkömagneettiseen säteilyyn, ja niiden etenemisnopeus vaihtelee sen mukaan, mikä on väliaineen dielektrisyysvakio. [36] Etenemisnopeudelle v pätee kaava:

$$v = c/\sqrt{\epsilon_r}, \quad (2)$$

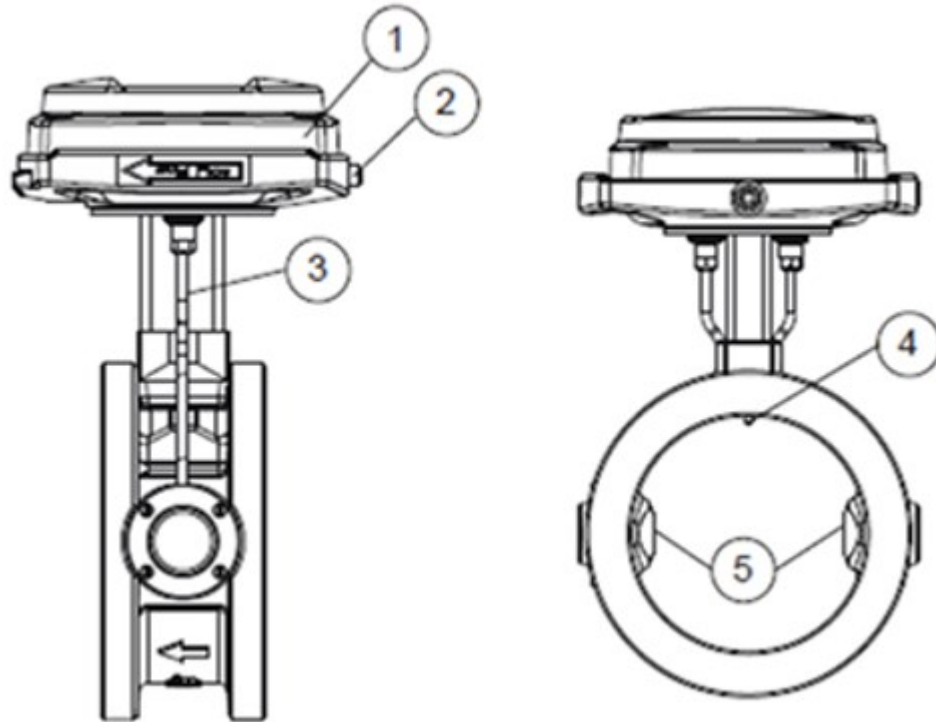
jossa c merkitsee valonnopeutta tyhjiössä (m/s) ja ϵ_r väliaineen dielektrisyysvakiota. [36]

Mikroaaltojen etenemisnopeus on vesiliuoksessa huomattavasti alhaisempi kuin puukuidussa. Tätä ilmiötä voidaan hyödyntää siten, että massan sakeus määritetään mittaamalla mikroaaltojen kulkuaika näytteen läpi. Menetelmän vahvuuksia ovat riippumattomuus massalajista, virtausnopeuden muutoksille vähäinen herkkyys sekä yksinkertainen yksipistekalibrointi. [36]



Kuva 11. Valmet MCA-FT havainnekuva. [36]

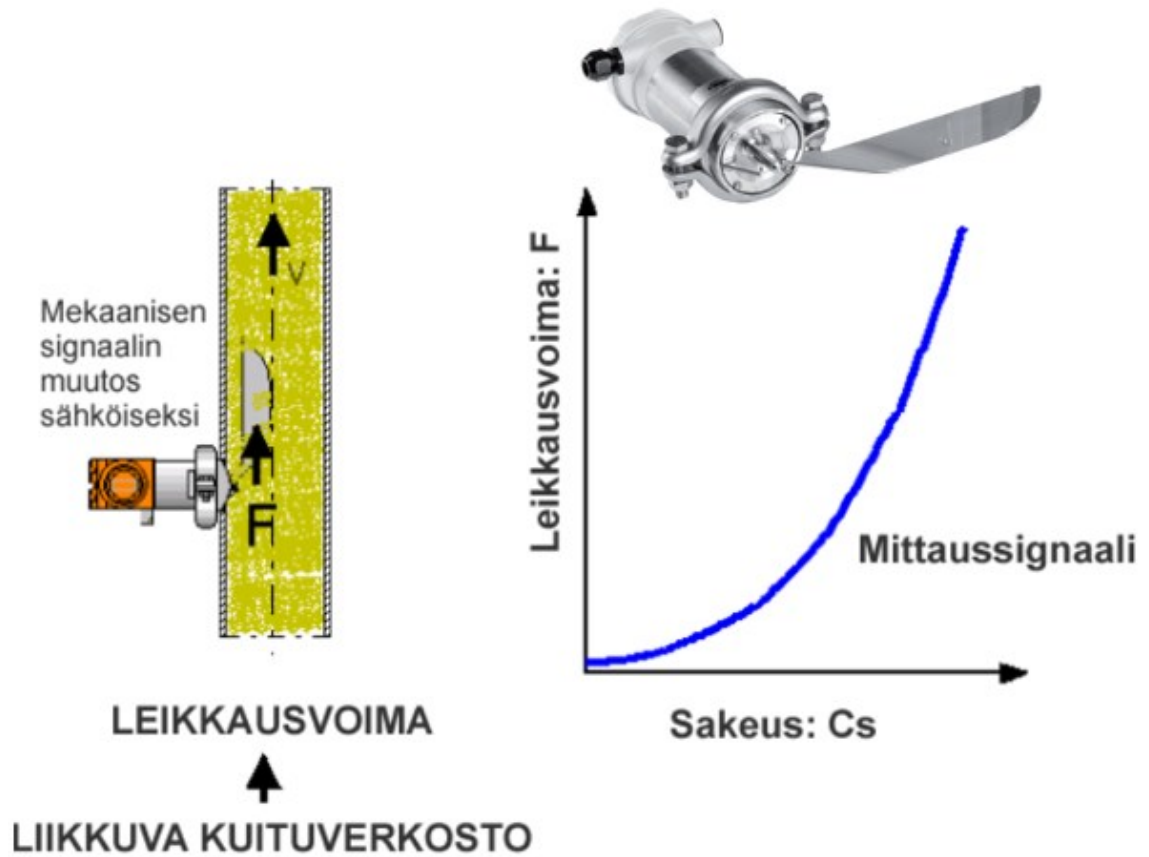
Läpimittaava anturi koostuu putkielementistä, joka asennetaan prosessiputkeen korvaamaan siitä vastaavan pituinen osuus. Antennit on sijoitettu rungon vastakkaisille puolille siten, että mittaus tapahtuu putken läpi. Anturin elektroniikka on sijoitettu erilliseen koteloon, joka liittyy runkoon väliputken avulla. Väliputken sisään on asennettu Pt-100-lämpötila-anturi prosessin lämpötilan seurantaan varten. Antennikaapelit kulkevat suojaputken sisällä ja ne johdetaan väliputken ulkopuolella sijaitsevalle elektroniikkakotelon pohjalevyille. [36] Anturin rakenne on esitetty kuvassa 12. ”Kastuvien anturi- ja antennirunkojen materiaali on AISI 316/316L. Antennimateriaalina on kiillotettu keraami.” [36]



Kuva 12. Valmet MCA-FT rakenne: ”1. Anturielektroniikka, 2. Anturikaapelin liitin, 3. Antennikaapeli, 4. Pt-100-lämpötilaanturi, 5. Mikroaaltoantennit.” [36]

3.2.2 Lapasakeusmittaus

Lapasakeuslähetintä käytetään massan sakeuden mittaukseen massa- ja paperiteollisuudessa. Lähettimen toiminta perustuu leikkausvoiman mittaukseen ja se asennetaan suoraan prosessiputkeen. Lähettimen anturina massaputkessa on lapa, johon kohdistuu virtaavan massan leikkausvoima. Leikkausvoima on verrannollinen massan sakeuteen (Kuva 13). Sensorin muotoilun ansiosta lapalähettimet eivät ole riippuvaisia massan virtausnopeudesta, kunhan lähetin on asennettu laminaariseen virtausalueeseen ja virtausnopeus on välillä 0,1–8 m/s. [9][30]



Kuva 13. Valmet SP lapasakeuslähetin ja havainnollistettu mittausperiaate. [9][30]

Mitattavan massan, voimamittausanturin ja lähetinelektronikan lämpötilat mitataan ja lämpötilavaihteluiden vaikutukset kompensoidaan laskennallisesti. Öljyvaimennus estää putkiston värinöiden haittavaikutukset mittaustuloksiin. [30]

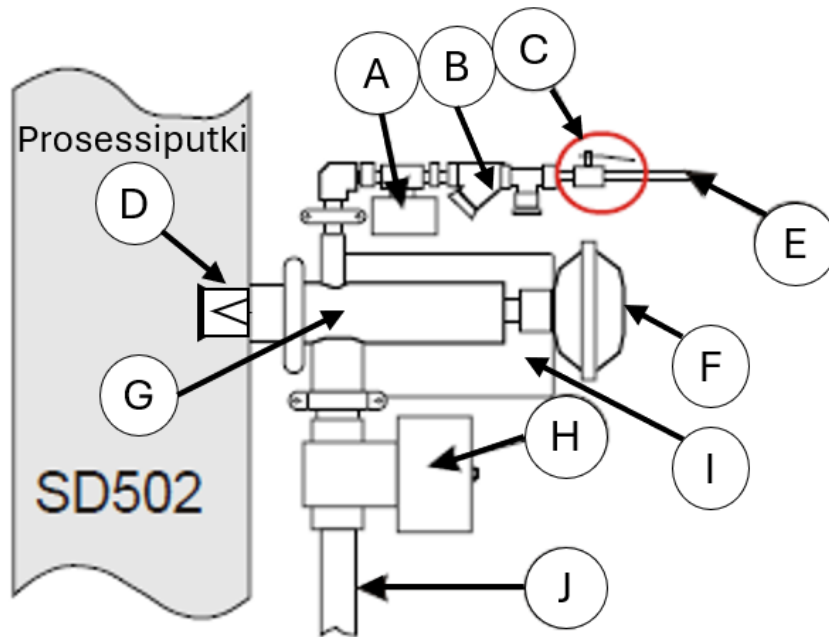
3.3 Massanäytteenotin

Massanäytteenotin on suunniteltu esimerkiksi kappanäytteiden ottamiseen prosessiputkesta. Ne soveltuvat kaikille lajitelluille kemiallisille ja mekaanisille massoille sekä kierätysmassoille. Käytettävä näytteenottomentyyppi riippuu massan sakeusalueesta ja mahdollisista kemikaaleista. Kappa- ja vaaleusanalysointin näyttelinoissa käytössä oleva virtaustyyppinen näytteenotin soveltuu matalille sakeuksille ja erityisesti lajittelemattomille massoille, jotka sisältävät esim. tikkuja ja oksankappaleita. Näytteenottimen sulkeutuessa sulkuosan leikkainterä hajottaa mahdolliset flokit – eli nesteessä muodostuneet kuitu- tai partikkelijoukot. Näin tiivistepintojen väliin ei jää kappaleita, jotka estäisivät mäntää sulkeutumasta täydellisesti. Sulkuosassa ei ole lainkaan kuluvia kumi tai muoviosia, kaikki tiivistepinnat ovat metallia. [35] Kuvassa 14 on esitetty käytössä oleva Valmet SD502 näytteenotin.



Kuva 14. Valmet SD502 näytteenotin. [35]

Kuvassa 15 on esitetty yksinkertaistettu rakenne näytteenottimesta ja sen osista prosessi putkeen asennettuna. Näytteenottimen sulkumännän kärkiosa on muotoiltu ottamaan edustava näyte prosessista. Sulkumännän aukko suunnataan kohti tulevaa massavirtausta. Näytteenottimen sulkumäntä ulottuu riittävän pitkälle prosessiputkeen, ohi putken seinämän lähelle muodostuvan vesikerroksen. Näytteenottimen sisäosat huuhdellaan vedellä näytteenoton jälkeen, jotta sen sisään ei keräänny kuivuvaa massaa. Näytteenottimelta näyte laimennetaan vedellä ja kuljetetaan vesipaineella analysaattorille näytelinjaa pitkin.



Kuva 15. Valmet SD502 näytteenottimen yksinkertaistettu rakenne: A- vesiventtiili, B- takaiskuventtiili, C – sulkuventtiili, D – näytteenottimen sulkumäntä ja virtausaukko, E – vesisyöttö, F – näytteenottimen sulkumännän toimilaite, G – näytteenottimen runko, H – näytteenpudotusventtiili, I – näytteenottimen kytkentärasia, J – näytelinja. [35]

3.4 Suhteellisen vaaleuden mittaus

Tämän optisen laitteen pääasiallinen käyttötarkoitus on mitata analysoitavan aineen vaaleutta, väriä tai jäännösmustetta. Lisäksi anturi mittaa valkoisuutta sekä optisen kirkasteen aiheuttamaa, ihmissilmän havaitsemaa vaaleuden lisääntymistä analysoitavassa näytteessä. Anturi mittaa valon sirontaa putkessa virtaavasta massasta viidellä eri aallonpituudella. Massan valaisu ja mittaus tapahtuvat kuitukaapelien välityksellä. [31]

Suhteellisen vaaleusarvon suuruuteen vaikuttavat muun muassa anturin puhtaus, sen käyttämä valolähde sekä kalibroinnissa hyödynnetyt musta- ja valkoreferenssit. Mittauksen aikana sellumassaan johdetaan valoa usean aallonpituuden alueella, joista yksi sijoittuu infrapuna-alueelle. Massasta takaisin heijastunut valo havaitaan detektorilla, joka muuntaa sen eri taajuuskomponentit sähköisiksi signaaleiksi. Näiden perusteella voidaan määrittää massan suhteellinen vaaleusarvo. [10]

Valkaisuvaiheiden ohjauksessa suhteellista vaaleutta voidaan hyödyntää ligniinipitoisuuden epäsuorana mittarina, sillä vaaleusarvo liittyy tiiviisti ligniinin määrään massassa. Lisäksi suhteellinen vaaleus antaa viitteitä siitä, kuinka pitkälle valkaisu prosessi on edennyt. [10][31] Kuvassa 16 esitetty käytössä oleva Valmet Cormec5 inline-anturi.



Kuva 16. Valmet Cormec5 inline-anturi. [31]

Kuvassa 17 on esitetty anturin kärkiosa, jossa numerot 1 - 3 edustavat anturin mittauskanavia ja numero 4 on anturin led valoja. Vaikka laitetta ei olisi kalibroitu, sen avulla voidaan karkeasti arvioida tiettyjä massan vaaleusarvoja, kuten loppuvaaleutta, D-vaiheen jälkeistä vaaleutta, DIP-massan vaaleutta sekä mekaanisen massan vaaleutta. [31]

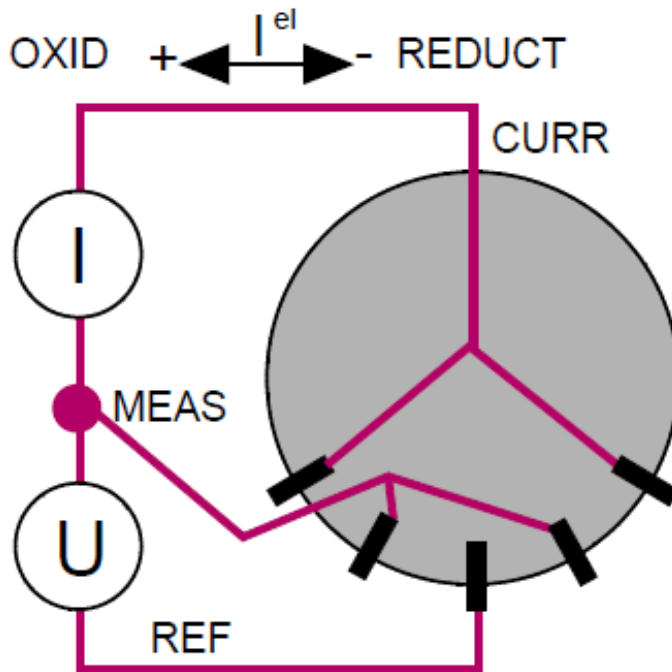


Kuva 17. Valmet Cormec5 anturin kärki. [31]

Vaaleusmittauksen toimivuutta voi heikentää anturin likaantuminen, joka on yksi sen yleisimmistä ongelmista. Likaantumista aiheuttavat mittapään pinnalle kertyvät saostumat: bariumsulfaatti, kun pH laskee alle 3:n, ja kalsiumoksalaatti, kun pH kohoaa yli 4:n. Mikäli anturia ei puhdisteta säännöllisesti, sen kyky reagoida vaaleuden muutoksiin heikkenee vähitellen. Saostumien muodostumista voidaan vähentää sijoittamalla mittalaite yleensä kemikaalisekoittimen jälkeiseen vaiheeseen, mutta jos sekoitinta edeltävä massa on pysyvästi puhdasta, anturi voidaan asentaa myös ennen sekoitinta. [10]

3.5 Jäännöskloorimittaus

Mittaus hyödyntää monielektrodijärjestelmää, jossa mitataan sähkökemiallisesti synnytettyä virtaa. Virran suuruus määräytyy sen perusteella, kuinka analysoitavan kemikaalin diffuusio liuoksesta tapahtuu mittauselektrodin pinnalle. Elektrodilla aine joko hapettuu (OXID) tai pelkistyy (REDUCT), ja tästä seuraava diffuusiovirta (I) on suoraan verrannollinen kyseisen yhdisteen pitoisuuteen. Mittausyksikkö säätää anturille sopivat mittauspotentiaalit (U) analysoitavan kemikaalin mukaan ja rekisteröi syntyvän elektrodivirran. (Kuva 18). [37] Mittapää sisältää useita elektrodeja, joista osa (mittaus-, referenssi- ja virtaelektrodit) on suorassa kosketuksessa massaan. Lisäksi laitteessa virtaelektrodit toimivat puhdistuselektrodeina, joiden tehtävänä on sähköisesti ehkäistä mittapään likaantumista ja siten parantaa mittaustulosten luotettavuutta. [10][37]



Kuva 18. Valmet Polarox5 mittausperiaate: CURR – Virtaelektrodi, MEAS – Mittauselektrodi, REF – Referenssielektrodi. [37]

”Kemikaalijäännöksen mittaus tapahtuu kahdella eri tavalla; normaalimittauksella tai pyyhkäisymittauksella.” [37] Valmet Residual Measurement (Valmet Polarox5) on inline-anturi kuvassa 19, joka on suunniteltu valkaisussa käytettävien kemikaalijäännösten mittaukseen. Anturipää on valmistettu korroosionkestävistä materiaaleista, kuten titaanista tai happoteräksestä, jotta se kestää valkaisuprosessin kemialliset olosuhteet. Ajan kuluessa mittapään elektrodit voivat syöpyä mittausolosuhteiden vaikutuksesta ja aiheuttaa mittarin rikkoutumisen. [37]



Kuva 19. Valmet Polarox5 inline-anturi. [37]

Valkaisun säädössä jäännösmittauksen hyödyntämistä vaikeuttaa mittaustuloksen riippuvuus pH:sta ja lämpötilasta. Tämä johtuu osittain valkaisukemikaalien kemiallisista ominaisuuksista: esimerkiksi reaktionopeus vaihtelee lämpötilan mukaan, ja klooridioksidivalkaisussa osa klooridioksidista reagoi eri tavoin pH:sta riippuen. Mitattuun jäännökseen vaikuttavat lisäksi massan sisääntulovirtaus, sakeus ja pesutulos. [10]

3.6 pH-mittaus

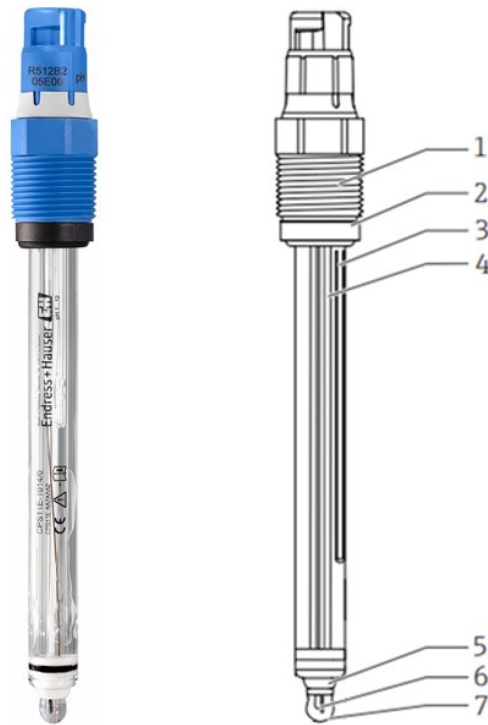
pH-mittauksella mitataan nesteen happamuutta tai emäksisyyttä, eli vetyionien (H^+) aktiivisuutta nesteessä ja pH-arvo määritellään logaritmisesti.

Käytännössä pH-anturi koostuu kahdesta elektrodista (Kuva 20): Mittauselektrodi reagoi vetyionien kanssa ja tuottaa jännitteen, joka muuttuu liuoksen pH:n mukaan. Vertailuelektrodi (esim. hopea (Ag) / hopeakloridi (AgCl)) antaa vakiojännitteen. Kun nämä kaksi elektrodia laitetaan liuokseen, niiden välinen jännite-ero liittyy suoraan liuoksen pH-arvoon. Mittari mittaa tämän pienen jännitteen (tyypillisesti millivolteina) ja muuntaa sen pH-arvoksi Nernstin yhtälön avulla. [4] Nernstin yhtälölle pätee:

$$E = E^\theta - \frac{RT}{nF} \ln Q, \quad (3)$$

jossa E kuvaa elektrodin potentiaalia (V), kun taas E^θ viittaa sen standardiarvoon (V). Kaasuvakio R ($8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) ja lämpötila T (K) määrittävän lämpötilariippuvuuden, Elektronien lukumäärä per reaktio merkitään symbolilla n , ja Faradayn vakio F yhdistää sähkövarauksen ja ainemäärän. Termi Q puolestaan on reaktio-osamäärä, joka kuvaa reaktioseosten hetkellistä koostumusta. [25]

Yhtälö määrittää, miten galvaanisen tai elektrolyyttisen kennon jännite (E) liittyy elektrodien standardiolosuhteissa mitattuun potentiaaliin (E^θ). [25]



Kuva 20. Endress + Hauser CPS11E pH-anturin rakenne: 1 – Prosessiliitos, 2 – O-rengas painerenkaalla, 3 – Vertailuelektrodi, 4 – Mittauselektrodi, 5 – Liitoskohta, 6 – Lämpötila-anturi, 7 – pH herkkä lasikalvo. [4]

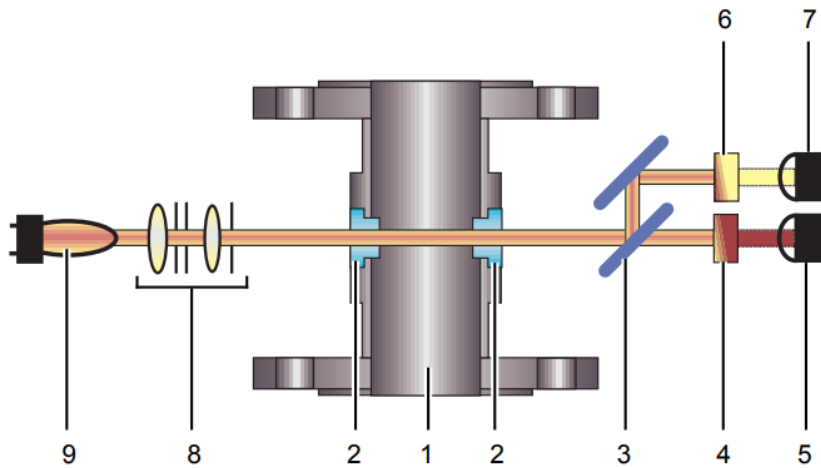
Luotettavan mittaustuloksen varmistamiseksi pH-mittari on kalibroitava säännöllisesti tunnetuilla puskuriliuoksilla, esimerkiksi pH 4,00, 7,00 ja 10,00. Tällä tavoin voidaan varmistaa, että mittaus heijastaa tarkasti liuoksen todellista vetyionien aktiivisuutta.

3.7 Klooridioksidiväkevyysmittaus

Klooridioksidin (ClO_2) väkevyysmittaus on keskeinen osa valkaisuolosuhteiden kemikaalien laadunvalvontaa sekä kemikaaliannostelun laskentaa selluteollisuudessa. Tarkka väkevyysmittaus mahdollistaa klooridioksidin tehokkaan ja taloudellisen käytön sekä prosessin ympäristövaikutusten minimoinnin.

Tarkasteltavalla tehtaalla ClO_2 :n väkevyysmittaus perustuu Optek C4422 -fotometriseen muuntimeen ja AF26-VB-kaksoiskanavaiseen absorptioanturiin, jotka yhdessä muodostavat mittausalustan klooridioksidipitoisuuden määrittämiseen. AF26-VB-anturi (Kuva 21) hyödyntää UV/VIS-alueen absorbanssispektroskopiaa, jossa määritetään prosessiväliaineen valonabsorptiokyky eri aallonpituuksilla. Anturissa käytetään tarkasti kohdistettua ja vakioitua valonsädettä, joka ohjataan suoraan näytteen läpi. Anturin sisällä säde

jaetaan optisesti kahteen eri aallonpituusalueeseen valonjakajan avulla ja nämä ohjataan kahdelle hermeettisesti suljetulle piifotodiodille. Fotodiodit tuottavat valon intensiteettiin verrannollista fotovirtaa, jonka voimakkuus heikkenee näytemedian aiheuttaman valon absorptio- ja/tai sirontavaikutuksen seurauksena. [18][19]



Kuva 21. AF26 anturin rakennekuvaus: 1. Anturin runko, 2. Ikkunat, 3. Valonjakaja, 4. Suodatin 1, 5. Detektori 1, 6. Suodatin 2, 7. Detektori 2, 8. Optiikkamoduuli, 9. Lamppu. [18]

Anturin toimintaperiaate perustuu Lambert–Beerin lakiin, jonka mukaan valon läpäisyn logaritminen heikkeneminen on suoraan verrannollinen liuenneen aineen pitoisuuteen, mooliseen absorptiokertoimeen sekä optiseen kulkumatkaan. Lambert-Beerin laki esitetään tavallisesti yhtälöllä:

$$A = \varepsilon bc, \quad (4)$$

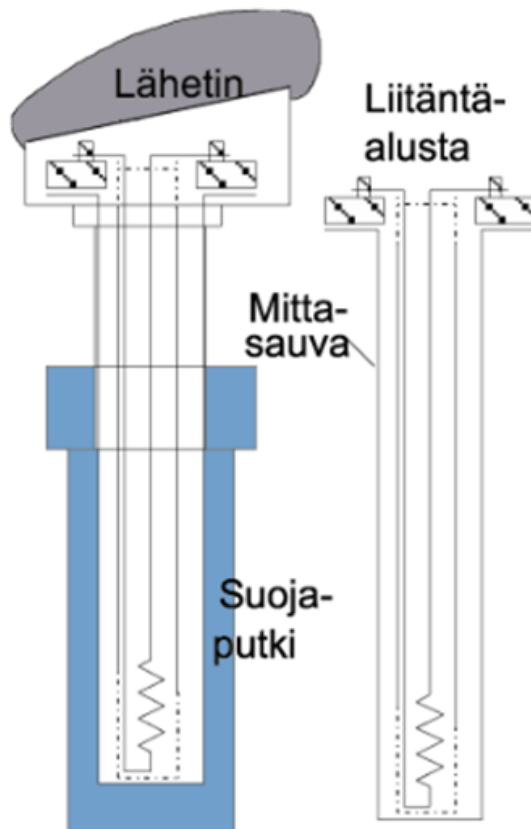
jossa lain mukaan absorbanssi A määräytyy molaarisen absorptiivisuuskertoimen (ε), näytteen paksuuden (b) ja aineen konsentraation (c) tulona. Absorbanssi voidaan myös esittää logaritmisessa muodossa $A = -\lg T$, missä transmittanssi T määritellään näytteestä läpäisseen säteilyintensiteetin I ja alkuperäisen intensiteetin I_0 suhteena. [15] Lambert–Beerin lain toinen esitysmuoto yhtälöllä:

$$T = \frac{I}{I_0} = 10^{-\varepsilon bc}, \quad (5)$$

Lain mukaan valon läpäisy vähenee eksponentiaalisessa suhteessa siihen, kuinka paljon absorboivaa ainetta näytteessä on. [15] AF26-VB anturin tapauksessa optinen kulkumatka määräytyy optisten ikkunoiden välisen kiinteän etäisyyden mukaan. Mittauksessa käytettävät aallonpituudet valitaan optisilla suotimilla siten, että ne vastaavat mitattavan aineen absorbanssihuippua — ClO_2 :n tapauksessa noin 360-390 nm. Tämä mahdollistaa ClO_2 :n selektiivisen ja herkän havaitsemisen vesipohjaisissa prosessiväliaineissa. [19]

3.8 Lämpötilan mittaus

Ennen D0-tornia massan lämpötila mitataan Pt-100-anturilla. Nimi viittaa siihen, että anturi on platinasta valmistettu ja sen resistanssi on 100 Ω nollassa celsiusasteessa. Mittausmenetelmä perustuu siihen, että metallin sähköinen resistanssi muuttuu lämpötilan funktiona. Käyttöön valitaan materiaali, jonka vastus reagoi mahdollisimman selvästi ja lineaarisesti lämpötilavaihteluihin laajalla mittausalueella. Varsinainen anturielementti sijoitetaan eristeen sisään, ja tämä kokonaisuus asetetaan mittausauvaan, jonka päähän on asennettu liitäntäkytkennöille tarkoitettu alusta. [9] Mittausauvaa ei useimmiten sellaisenaan sijoiteta prosessiin, vaan välissä käytetään erillistä suoja-putkea kuten kuvassa 22 on esitetty. D0 vaiheessa suoja-putken materiaalina käytetään tyypillisesti titaania prosessivaiheessa vallitsevien olosuhteiden vuoksi.



Kuva 22. Lämpötilan mittaaminen D0-vaiheessa. [9]

4. VALKAISUPROSESSISSA KÄYTETTYJÄ SÄÄTÖMENETELMIÄ

Tämä luku käsittelee sellun valkaisu prosessin säätömenetelmiä, jotka ovat keskeisiä prosessin tehokkuuden ja lopputuotteen laadun varmistamiseksi. Tässä osiossa esitellään yleisimmin käytetyt tekniikat ja mittausmenetelmät, jotka mahdollistavat kemikaalien tarkan annostelun ja prosessin optimoinnin.

4.1 Vakioannos

Vakioannos on säätötapa, jolla tarkoitetaan kemikaalin annostelua joko vakiovirtauksella tai venttiilin vakioasennolla. Vakioannos on käytännöllinen ratkaisu hätätilanteissa tai järjestelmähäiriöiden aikana, mutta sen rajoitukset tekevät siitä epäoptimaalisen normaaliolosuhteissa. Tämä johtuu siitä, että sellun valkaisu prosessissa tapahtuu jatkuvia muutoksia, kuten massan virtausnopeuden ja sakeuden vaihteluja, jotka vaikuttavat kemikaalien tarveprofiiliin. Vakioannoksen käyttö johtaa helposti joko ali- tai yliannostukseen, mikä puolestaan heikentää valkaisun laatua tai lisää kemikaalikustannuksia. Siksi optimaalisten prosessitulosten saavuttamiseksi suositellaan käyttämään kehittyneempiä, dynaamisesti säätyviä annostelumenetelmiä, jotka pystyvät reagoimaan prosessissa tapahtuviin muutoksiin reaaliajassa.

4.2 Myötäkyytkentä

Myötäkyytkentä on säätömenetelmä, jossa ohjaussignaalia muutetaan ennakoivasti mitatun häiriön tai prosessitiedon perusteella ennen kuin häiriö ehtii vaikuttaa prosessin lopputulokseen. Toisin kuin takaisinkytkennässä, jossa ohjaus perustuu prosessista mitattuun virhesignaaliin (asetusarvon ja mitatun arvon ero), myötäkyytkennässä ohjaus perustuu ennustemalliin siitä, miten häiriö vaikuttaa prosessiin. [13][20]

Menetelmän etuna on nopeampi reagointi ja pienempi prosessiarvon poikkeama, koska korjaus tehdään ennen virheen syntymistä. Haasteena on, että myötäkyytkentä vaatii riittävän tarkkaa tietoa prosessin dynamiikasta ja häiriöiden vaikutuksista. Käytännössä myötäkyytkentä toimii usein yhdessä takaisinkytkentäsäätimen kanssa, jolloin myötäkyytkentä hoitaa ennakoivan säädön ja takaisinkytkentä korjaa mahdolliset mallivirheet ja ennusteen epätarkkuudet. [13][20]

4.3 Takaisinkytkentä

Takaisinkytkentä on säätömenetelmä, jossa prosessin mitattua arvoa verrataan asetusarvoon ja säätötoiminto perustuu näiden erotukseen eli virhesignaaliin. Säätimen tehtävä on muuttaa ohjaussignaalia niin, että virhe pienenee mahdollisimman nopeasti ja prosessiarvo pysyy halutussa arvossa. [20]

Takaisinkytkentä on laajalti käytetty, koska se ei edellytä tarkkaa tietoa häiriöiden syntymekanismeista – se korjaa virheet niiden synnyttyä. Menetelmän heikkoutena on kuitenkin, että reagointi tapahtuu vasta virheen ilmenemisen jälkeen, jolloin nopeissa prosesseissa voi esiintyä tilapäisiä poikkeamia. [20]

4.4 P-, PI- ja PID-säätö

Tyypillisiä takaisinkytkentäsäätimiä ovat P-, PI- ja PID-säätimet, jotka eroavat toisistaan siinä, miten ne käsittelevät virhesignaalin suuruutta, kertymistä ja muutosta. Nämä-säätimet ovat eniten käytetyt säädintyypit teollisuuden prosessin säädöissä. PID-säädin toimii vertaamalla mitattua arvoa haluttuun asetusarvoon ja laskemalla tätä poikkeamaa. [21]

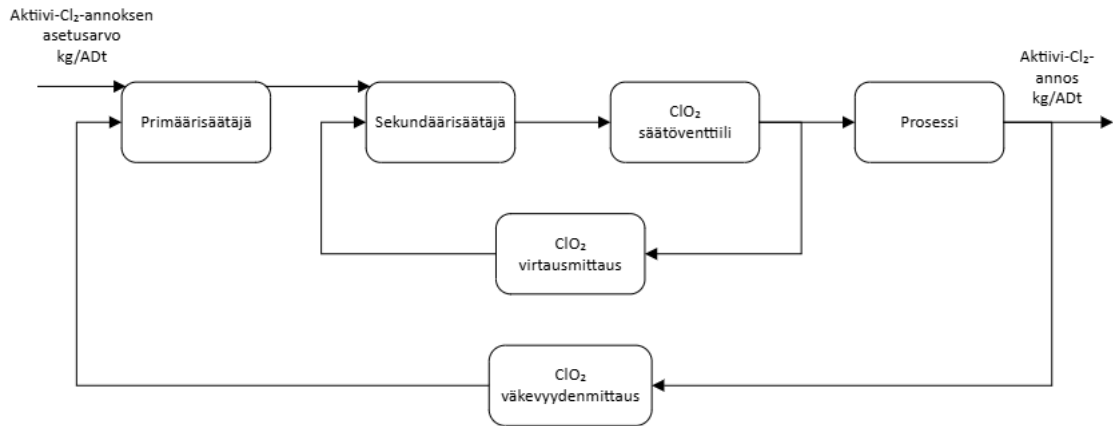
PID-säädin koostuu kolmesta osasta, joista (P) proportionaali säätää virheeseen suoraan verrannollisesti, (I) integraali korjaa jatkuvaa virhettä ajan funktiona ja (D) derivaatta reagoi nopeasti virheen muutokseen. [21]

Käyttökohteesta riippuen käytetään säätimessä joko jotain osaa näistä tai näiden yhdistelmää. Yleisin teollisuudessa käytössä oleva säädintyyppi on PI-säädin. [21]

4.5 Kaskadisäätö

Kaskadisäätö on monitasoinen säätöstrategia, joka soveltuu erityisesti prosesseihin, joissa on tarve parantaa säätöpiirin suorituskykyä ja reagoida nopeasti sisäisiin häiriöihin. Kaskadisäädössä käytetään kahta tai useampaa säätöpiiriä, jotka on järjestetty hierarkkisesti siten, että yksi säätöpiiri (primäärisäätäjä) asettaa ohjearvon toiselle, nopeammin reagoivalle säätöpiirille (sekundäärisäätäjä). [14]

Primääripiiri mittaa ja säätelee prosessin pääsuuretta, kuten lämpötilaa tai painetta, kun taas sekundääripiiri mittaa ja säätelee jotakin muuta prosessiparametria, joka vaikuttaa pääsuureen hallintaan, esimerkiksi lämmitystehoa tai virtausnopeutta. Sekundääripiirin tarkoituksena on reagoida nopeasti pieniin ja nopeisiin häiriöihin, mikä mahdollistaa primääripiirin keskittymisen hitaampiin ja laajempiin muutoksiin prosessissa. [14]



Kuva 23. Esimerkki kaskadisäädöstä, jonka pääsuureena on aktiivi-Cl₂-annos kg/ADt ja sekundaarisuureena ClO₂-virtaus l/s.

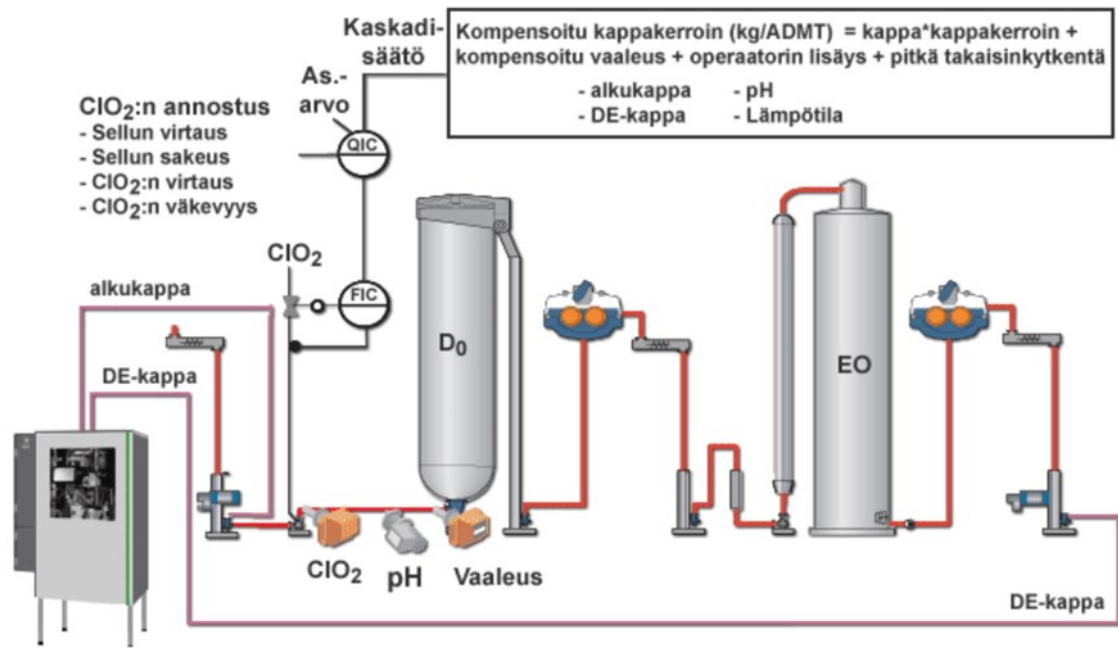
Kuvassa 23 on esimerkki, jossa klooridioksidin annostelussa primäärisäätäjällä tavoitellaan tiettyä kilomääräistä aktiivi-Cl₂-annosta per sellutonni, säädetään sekundäärisäätäjällä klooridioksidin virtausta.

4.6 Kompensoitu kappakerroinsäätö

Kappakerroin on säätöparametri, joka kuvaa valkaisuvaiheessa tarvittavan klooridioksiannoksen suhdetta massassa jäljellä olevan ligniinin määrään (tulokappaan). Mitä korkeampi tulokappa on, sitä suurempi on ligniinimäärä, ja tämän seurauksena myös kappakerroin sekä tarvittava klooridioksiannos kasvavat. [2][3][6][26]

Kappakerroin määräytyy siten, että haluttu välikappatavoite saavutetaan – jos välikappatavoitetta nostetaan, kappakerroin pienenee, jolloin annosteltu kemikaalimäärä vähenee. Vastaavasti välikappatavoitteen pienentäminen kasvattaa kappakerrointa ja lisää tarvittavaa kemikaaliannosta. [2][3][6][26]

Kompensoidussa kappakerroinsäädössä kemikaaliannos määritetään useiden mittausten perusteella: vaiheeseen tuleva kappaluku ja/tai vaaleus toimii lähtöarvona, ja lisäksi hyödynnetään suhteellisen vaaleuden sekä kemikaalijäännöksen tietoja (kuva 24). Säätö koostuu myötäktykentäosasta, jossa annos lasketaan kappakertoimen ja mitattujen tulokappatulosten perusteella, sekä takaisinkytkennästä, joka hienosäätää annosta kemikaalijäännöksen, jatkuvan vaaleusmittauksen tai kompensoidun vaaleussäädön pohjalta. Joissakin tapauksissa mukaan otetaan myös pH:n ja lämpötilan vaikutus. Operaattorille voidaan lisäksi antaa rajattu mahdollisuus muokata kappakertoimen arvoa. Pitkäaikaista säätöä varten voidaan hyödyntää takaisinkytkentää, joka perustuu D0-vaiheen jälkeisen vaaleuden tai ensimmäisessä valkaisuvaiheessa EOP-vaiheen välikappan mittaukseen. [5][10][27][28]



Kuva 24. Valmetin tekemän kompensoidun kappakerroinsäädön periaate D0-vaiheessa. [9]

Kokeelliset tulokset osoittavat, että välikapan pitäminen tasaisena edellyttää kappakerroimen sovittamista D0-vaiheen tulokapan tasoon. Mitä korkeampi kappaluku massalla on, sitä suurempi klooridioksidiannos suhteessa ligniinimäärään tarvitaan. Välikapan taseisuus helpottaa seuraavien valkaisu vaiheiden hallintaa, mutta toisaalta D0-vaiheen säätöä tehostettaessa kemikaalien kulutus kasvaa ja massan lujuusominaisuudet saattavat heikentyä. [5][10][27][28]

Kokemusten perusteella kompensoidun kappakerroinsäädön käyttöönotto on vähentänyt valkaisun alkuvaiheen yli- ja aliannostuksia. Menetelmä mahdollistaa nopean reagoinnin muutoksiin massan valkaistavuudessa ja ligniinipitoisuudessa sekä välikapan ohjatun säätelyn. Näiden tekijöiden ansiosta koko valkaisulinjan kemikaalien kulutus on pienentynyt. Verrattuna aikaisempiin säätömenetelmiin kompensoitu kappakerroinsäätö on osoittautunut edullisemmaksi sekä lopputuotteen vaaleuden tasaisuuden että valkaisun kokonaiskustannusten näkökulmasta. [5][10][27][28]

4.7 D0-vaiheen säätöpiirit

Alaluvussa käsitellään D0-vaiheen säätöpiirit ja niiden toteutus eri säätimillä. Tarkastelussa käydään läpi säätöpiirien toimintaperiaatteet, jotka mahdollistavat tehokkaan ja luotettavan prosessin ohjauksen.

4.7.1 ClO₂-virtaussäätö

D0-vaiheen klooridioksidin (ClO₂) annostusprosessin ydin on ClO₂-virtauksen säätö. ClO₂-virtausta säädetään PI-säätimellä, jonka asetusarvo muodostuu aktiivi-Cl₂-annoslaskennan perusteella.

Lasketun annosteltavan aktiivikloorin (Cl₂) määrä ilmoitetaan kg/ADt eli kilogrammaa per tuotettua sellutonna kohti. Aktiivi-Cl₂-annoksen laskenta tapahtuu kaavalla:

$$Annos_{Aktiivi-Cl_2} = \frac{ClO_{2V} \cdot ClO_{2V\ddot{A}K} \cdot AKK \cdot KAP}{MS \cdot MV}, \quad (6)$$

jossa *MS* on massansakeus prosentteina, *MV* massan virtausnopeus (l/s), *ClO_{2V}* on klooridioksidin virtausnopeus (l/s), *ClO_{2V\ddot{A}K}* klooridioksidin väkevyys (g/l), *KAP* kerroin ilmaisee 90 % ilmakeivan massan kuiva-ainepitoisuutta ja *AKK* on muuntosuhde, jolla klooridioksidipitoisuus muutetaan vastaavaksi aktiiviklooripitoisuudeksi. Tämän kertoimen arvo on 2,63, eli 1 kg klooridioksidia vastaa 2,63 kg aktiivi-Cl₂. [10]

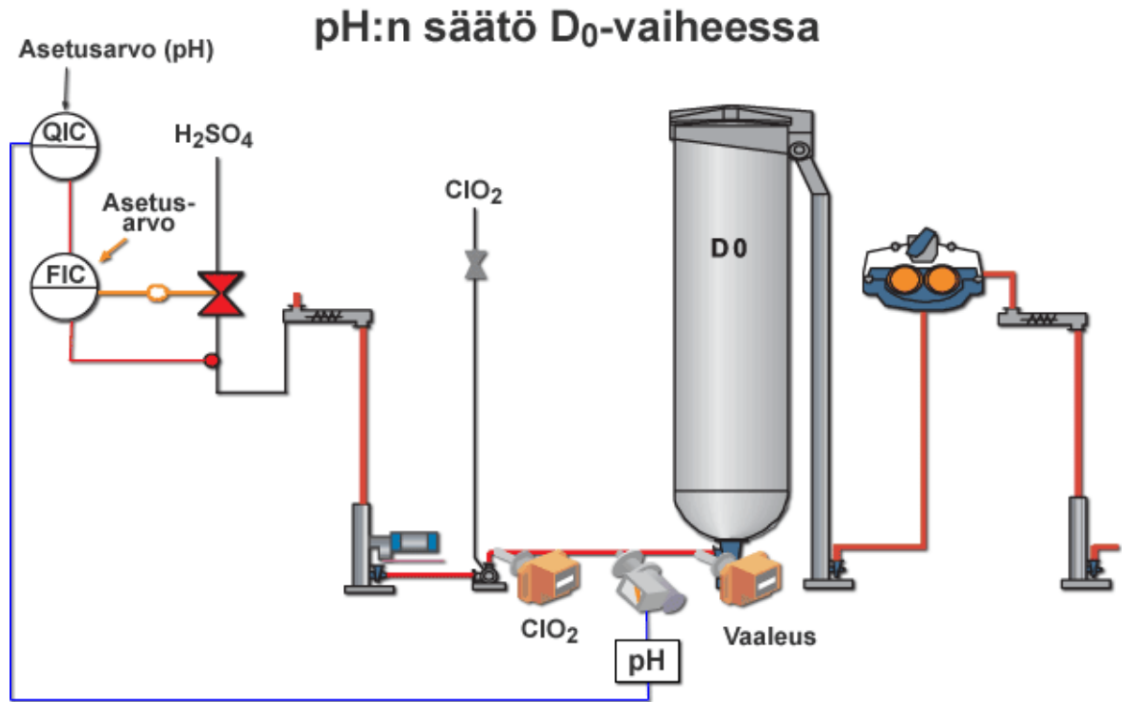
Kaavasta 6 johtamalla saadaan prosessiin syötettävän klooridioksidin määrä virtausarvona l/s seuraavasti:

$$ClO_{2V} = \frac{Annos_{Aktiivi-Cl_2} \cdot MS \cdot MV}{ClO_{2V\ddot{A}K} \cdot AKK \cdot KAP}, \quad (7)$$

Esitettyssä virtaussäädössä ei oteta huomioon pH:n ja lämpötilan vaihteluita. Tällä tavoin annossäädöstä on saatu yksinkertaisempi ja samalla vähennetty säätimen herkkyyttä näiden poikkeamille. [10]

4.7.2 pH-säätö

D0-vaiheen pH:n säätö tapahtuu PI-säätimellä ja säätökemikaalina käytetään tarkasteltavalla tehtaalla pääasiassa hapansuolaa ts. jätehappoa ja rikkihappoa (H₂SO₄) käytetään yleensä vain tarvittaessa. Jätehappo tarkoittaa tässä yhteydessä teollisuuden prosesseissa syntyvää happopitoista sivuainetta, jota käytetään säätökemikaalina pH:n laskemiseen D0-vaiheessa. Annostelu suoritetaan takaisinkytkentäsäädöllä jätehappona tai rikkihappona perustuen D0-tornia edeltävään pH-mittaukseen. Kuvassa 25 on esitetty kuinka pH mittaus ja annostelu tyypillisesti sijoittuu prosessissa.



Kuva 25. pH säätöesimerkki D₀-vaiheessa rikkihapon annostelulla toteutettuna. pH säädetään halutulle tasolle ennen D₀ tornia. [9]

D₀-vaiheen valkaisureaktiota varten on tavoiteltava ideaalista pH aluetta, jossa massan valkaisu tapahtuu. Tavoitteena pitää pH 3,0–3,5 syöttöpisteessä, jotta reaktion loppu pH on 2,0–2,5. Tämä on optimaalinen alue D₀-vaiheessa. Liian korkea pH heikentää ClO₂:n selektiivisyyttä ja lisää klooraatin muodostumista. [2][3][6][9][26]

4.7.3 Lämpötilan säätö

Massan lämpötilaa ei säädetä lainkaan D₀-vaiheessa, koska tulevan massan lämpötila säädetään jo edellisessä prosessivaiheessa. D₀-vaiheeseen tulevan massan lämpötila on tyypillisesti 55–65 asteista.

Lämpötila vaikuttaa merkittävästi klooridioksidivalkaisun reaktioiden kulkuun ja tehokkuuteen. Liian matala lämpötila hidastaa ligniinin hapettumista ja voi johtaa vajaaseen delignifointiin, mikä lisää myöhempien valkaisu vaiheiden kemikaalitarvetta. Vastaavasti liian korkea lämpötila voi heikentää reaktion selektiivisyyttä, mikä lisää selluloosaketjujen depolymerisaation riskiä ja heikentää massan lujuusominaisuuksia. [26] Tämän vuoksi tehtaassa D₀-vaiheeseen on suunnitella lämpötilansäätölaitteisto, jonka avulla lämpötilaa voitaisiin säätää jatkuvasti ja korjata mahdolliset poikkeamat myös siinä tapauksessa, että edeltävässä prosessivaiheessa tapahtuu häiriöitä.

4.7.4 Massan virtauksen säätö

Massan virtauksen säätöön käytetään magneettisen virtausmittauksen mittaamaa tulosta, jolla ohjataan virtaussäätöventtiiliä. Massan virtauksensäätö tapahtuu PI-säätimellä.

Ohjattavana suureena on massavirtaus (l/s). Virtaus vaikuttaa suoraan D0-vaiheen reaktioaikaan ja kemikaalitarpeeseen. Massavirtaus vaikuttaa myös annosteltavien kemikaalien suhteellisiin tarpeisiin ja siten koko valkaisu prosessin stabiilisuuteen.

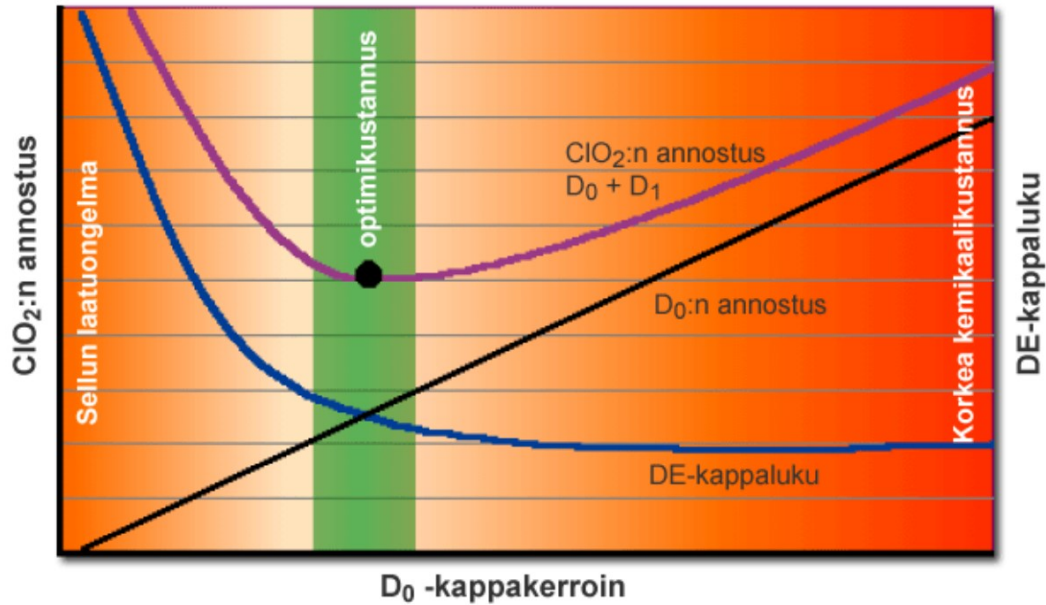
4.7.5 Massan sakeuden säätö

Massan sakeutta säädetään PI-säätimellä sakeusmittauksen perusteella ja sakeutta säädetään laimennusventtiilin avulla. Mittaus antaa massan sakeuden suoraan prosentteina (%).

Massansakeus vaikuttaa muun muassa ClO₂:n diffuusiokinetiikkaan ja massan käsittelyominaisuuksiin, ja ohjearvo määrittää tämän sakeuden tavoitetason. Liian korkea sakeus heikentää kemikaalin sekoittumista ja johtaa massan epätasaiseen valkaisuun. Liian matala sakeus sen sijaan lisää veden määrää ja voi huonontaa kemikaalien hyötysuhdetta. [26]

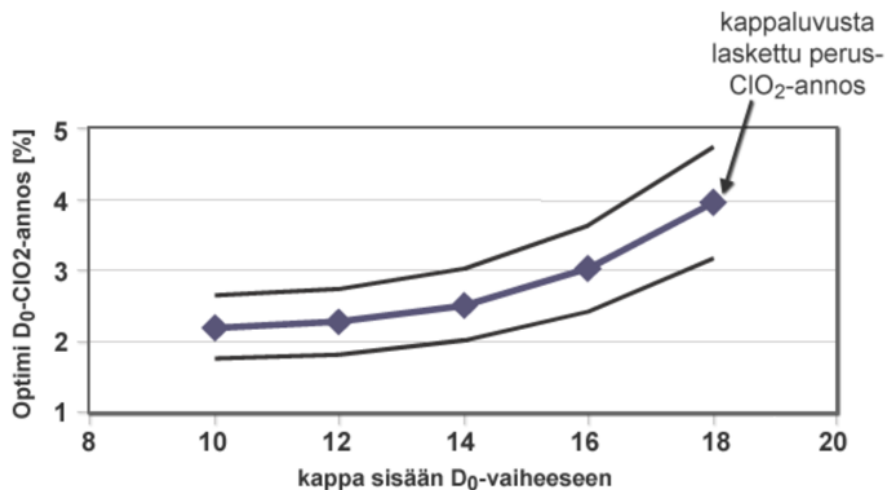
4.7.6 Säättöpiirien optimoinnin merkitys

Pääsyy valkaisu prosessin säättöpiirien optimointiin on se, että valkaisu linjan asianmukainen optimointi on nopea ja tehokas tapa vähentää käyttökustannuksia, sillä valkaisu kemikaalit muodostavat toiseksi suurimman osuuden tuotannon kokonaiskustannuksista. Tutkimus [24] osoitti, että tietyllä kiinteällä aktiivisen kloorin kokonaismäärällä voidaan saavuttaa 88,8 % ISO loppuvaaleus huonosti optimoidussa ja vastaavasti 91,3 % ISO loppuvaaleus asianmukaisesti optimoidulla D0-(EP)-D1-valkaisu linjalla.



Kuva 26. Klooridioksidivalkaisun optimointi. Haaste on minimoida ClO_2 :n kokonaiskulutus jakamalla ClO_2 sopivasti D_0 - ja D_1 -vaiheiden välillä. [9]

Kuvassa 26 esitetty D_0 -vaiheen kustannusfunktio kuvaa klooridioksidiannoksen vaikutusta prosessin kokonaiskustannuksiin. Kuvajaaja havainnollistaa, kuinka D_0 -vaiheessa optimoitu annostus mahdollistaa tavoitellun DE-(väli)kappaluvun saavuttamisen sekä klooridioksidin kokonaiskulutuksen minimoinnin D_0 - ja D_1 -vaiheiden välillä. Tämän ansiosta D_1 -vaiheessa tarvittava annos voidaan vähentää minimiin, mikä tehostaa koko valkaisu vaiheen klooridioksidinkulutusta ja siihen liittyvien kustannusten hallintaa. [9]



Kuva 27. Esimerkki optimaalisesta ClO_2 -annoksesta. [9]

Kuvassa 27 on esitetty, että D_0 -vaiheen tulokappaluvun kasvaessa delignifointiin tarvittavan klooridioksidin määrä lisääntyy. Tämän vuoksi edeltävän prosessivaiheen, eli happikäsittelyn, tehokkuudella on merkittävä vaikutus valkaisu vaiheen kokonaisklooridioksidikulutukseen. [9]

5. SÄÄDÖN SUORITUSKYVYN ARVIOINTI

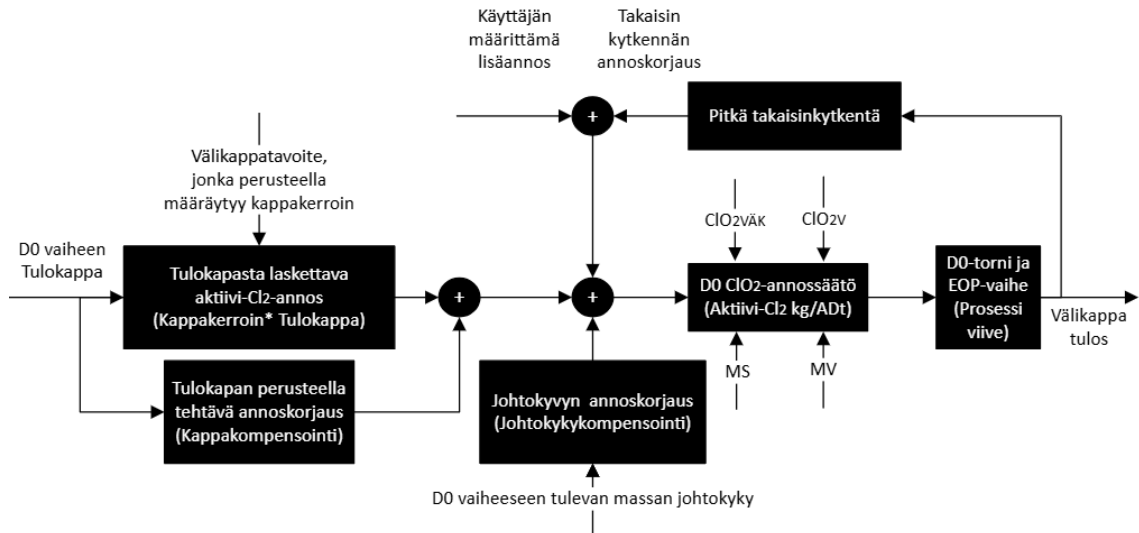
Tässä luvussa arvioidaan D0-vaiheen nykyisen klooridioksidiannossädön suorituskykyä ennen varsinaisten parannustoimien toteuttamista. Tarkastelu perustuu prosessidataan, säätöpiirien toimintaan sekä havaittuihin säätöön liittyviin rajoitteisiin ja virhelähteisiin. Lisäksi tunnistetaan annossäätöön liittyviä ongelmakohtia, jotka ohjaavat kehitystyön suuntaa seuraavissa luvuissa.

Tutkimuksessa hyödynnettiin Wedge 10.1 -prosessianalyysointijärjestelmää [29] historiadatan tarkasteluun sekä prosessimuuttujien välisten riippuvuuksien analysointiin. Lisäksi käytettiin Microsoft Excel -taulukkolaskentaohjelmaa tulosten jatkokäsittelyyn, laskentamallien toteuttamiseen ja kuvaajien tuottamiseen. Wedge mahdollisti suurten prosessidatamäärien tehokkaan käsittelyn ja visuaalisen tarkastelun, kun taas Excel soveltui erityisesti mallinnuksen ja tulosten raportoinnin tarpeisiin.

Alaluvuissa tehdyt havainnot ja analyysit perustuvat historiadataan aikajaksolta 3.9.2024 – 11.12.2024.

5.1 Kompensoitu kappakerroinsäätö tarkasteltavalla tehtaalla

Tarkasteltavana olevan tehtaan kompensoitu kappakerroinsäätö ei hyödyntänyt alaluvussa 4.6 mainittuja kemikaalijäännöksen tai suhteellisen vaaleuden jatkuva-aikaisia mittauksia annossäädössä työn aloitushetkellä. Aktiivi-Cl₂-annoksen perusosa lasketaan vaiheeseen tulevan kappaluvun ja välikappatavoitteen perusteella määräytyvän kappakertoimen mukaan. Aktiivi-Cl₂-annosta kompensoidaan erillisellä kappakompensoinnilla, johtokykykompensoinnilla, käyttäjän määrittämän lisäannoksen ja takaisinkytkennän annoskorjauksen avulla. Käyttäjän määrittämä lisäannos ja takaisinkytkennän annoskorjaus eivät voi kasvattaa annosta yli +10 kg/ADt, mutta annosta voidaan korjata alaspäin asetettuun minimiannosrajoitteeseen asti, joka voi olla esimerkiksi 15 kg/ADt. Tarkasteltavan kappakerroinsäädön yksinkertaistettu lohkokaavio esitetty kuvassa 28.



Kuva 28. Käytössä olevan kompensoidun kappakerroinsäädön periaate D0-vaiheessa.

D0-vaiheessa nykyisen kappakerroinsäädön aktiivi-Cl₂-perusannos (kg/ADt) muodostuu myötäkytkentänä kaavan (8) mukaan, jossa tulokappasignaalinä käytetään Fiberline analysaattorin näytteenkäsittelystä saatua mittaustulosta. Kappakerroin määräytyy valitun välikappatavoitteen perusteella, esimerkiksi annossäätimessä välikappatavoitteelle 3,5 kappakertoimeksi on määritelty 1,966. [10]

$$Annos_{KappaKerroin} = KappaKerroin \cdot TuloKappa. \quad (8)$$

Kaavan sisältämä *KappaKerroin* on linja- ja vaihekohtainen. Kappakerroin on diplomityön aloitushetkellä muodostettu kaavan 9 mukaan. [10]

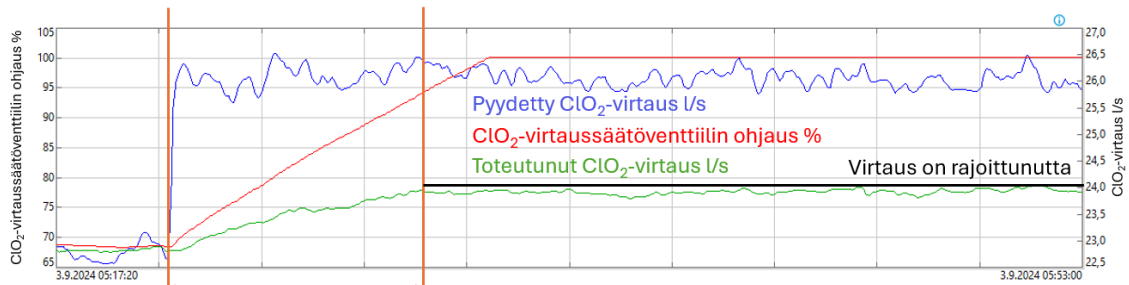
$$KappaKerroin = -0.0026 \cdot VKT^3 + 0.0959 \cdot VKT^2 - 1.1274 \cdot VKT + 4.8465, \quad (9)$$

jossa *VKT* on käyttäjän asettelema välikappatavoite. Tämän kaavan muodostamien kappakertoimien on oletettu pätevän mäntymassoilla välikappaluueella 2–4. [10]

5.2 Annossäädön suorituskyky työn alussa

Historiatatalle suoritetun tarkastelun perusteella havaittiin, että D0-vaiheen ClO₂-annostelussa esiintyy tuntematon virtausta rajoittava tekijä. Analyysin mukaan ClO₂-virtausventtiilin ohjauksen ylittäessä 70 %, ClO₂-virtaama ei enää kasva merkittävästi, vaan saavuttaa maksimitason välillä 23–24,5 l/s tuotantomäärästä riippuen. Tämä on poikkeavaa, sillä kyseinen virtaussäätöpiiri on alkuperäisten suunnitteluarvojen perusteella mitoitettu 30 l/s maksimivirtauskapasiteetille. Tilannetta on havainnollistettu kuvassa 29,

jossa näkyy selkeä virtausrajoite huolimatta säätimen kasvavasta ohjauspyynnöstä. Sinisen ja vihreän trendin kuuluu seurata toisiaan. Punainen kasv trendi kuvaa ClO₂-virtaussäätöventtiilin ohjausta.



Virtaus muuttuu suhteessa venttiilinohjaukseen hyvin vähän

Kuva 29. Virtaussäädön hyytyminen D0-vaiheen ClO₂:n annostelussa.

ClO₂-virtauksen tuntemattomasta rajoittajasta johtuen ClO₂-annossäädön toiminta on havaittu olevan tehokasta vain tietyissä rajatuissa prosessiolosuhteissa. Sääto toimii tyydyttävästi, kun valkaisu vaiheen syöttökappala on alle 14, syöttövirtaus alle 110 l/s ja massan sakeus alle 10,3 %. Näissä olosuhteissa ClO₂-annostelun säätöventtiili kykenee vielä ylläpitämään riittävää säätösuorituskykyä ilman, että venttiiliohjaus ajautuu ääriarvoille.

Kun tuotantomäärä nousee lähelle 1100 ADt/d, ClO₂-annostelu saavuttaa säätöalueensa ylärajan, mikä rajoittaa säätimen kykyä vastata prosessin muutoksiin. Tämä johtaa siihen, että kyseisissä olosuhteissa järjestelmä ei enää pysty tuottamaan asetettua ClO₂-virtausta, mikä huonontaa valkaisun tasalaatuisuutta ja lisää klooridioksidin annostelutarvetta D1-vaiheeseen.

Taulukossa 3 aikajaksolta 9.11.2024 – 19.11.2024 on esitetty tyypilliset poikkeamat D0-vaiheen klooridioksidiannostelun nykyisessä suorituskyvyssä tilanteissa, joissa tuotantomäärä ylittää 1100 ADt/d ja tulokappala on keskimäärin yli 15 kappayksikköä. Tulosten perusteella pyydetyt ja toteutuneet aktiivi-Cl₂-annoksen välillä esiintyy keskimäärin 1,16 kg/ADt:n suuruinen poikkeama. Poikkeaman taustalla olevia syitä tutkitaan tarkemmin alaluvussa 5.3.

Välillä puolestaan poikkeaa asetetusta tavoitearvosta keskimäärin 0,55 kappayksikköä, mikä on prosessin laadun ja ohjattavuuden kannalta merkittävä. Seurantajakson aikana välillä on vaihdellut välillä 5,865–3,061 mikä viittaa siihen, että ClO₂-annostelu ei kykene riittävästi kompensoimaan prosessiolosuhteiden muutoksia.

Taulukko 3. Tyypilliset poikkeamat D0 vaiheen valkaisu prosessin suorituskyvyssä.

Mittaus	Yksikkö	Keskiarvo	Hajonta	Maksimi	Minimi
Pyydetty aktiivi-Cl ₂ -annos	kg/ADt	38,91	3,224	46,16	32,55
Toteutunut aktiivi-Cl ₂ -annos	kg/ADt	37,75	2,091	42,24	32,14
Valkaisun syöttövirtaus	l/s	112,5	6,163	129,8	94,57
Tulokappa		15,78	0,7361	17,5	14,3
Välikappa		4,054	0,5511	5,865	3,061

5.3 ClO₂-virtauksen rajoittajan juurisyiden selvitystä

ClO₂-virtauksen rajoittumista tutkittaessa epäilyt kohdistuivat selvitystyön alkuvaiheessa ClO₂-linjan takaiskuventtiileihin sekä ClO₂-lämmönvaihtimien jälkeisessä syöttöputkistossa vallitsevaan vastapaineeseen. Havaintojen perusteella ClO₂:n annostelupisteessä linjapaine ei kykene ylittämään D0-vaiheen syöttöputkistossa esiintyvää vastapainetta valkaisu syöttövirtauksen ylittäessä 110 l/s, mikä estää riittävän ClO₂-virtauksen toteutumisen.

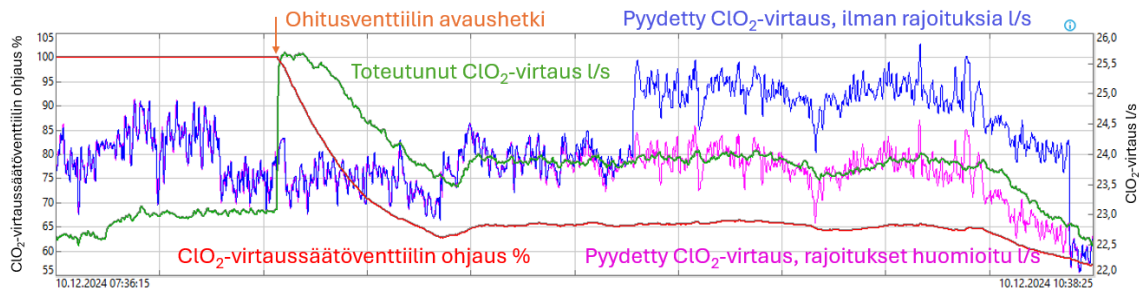
Hypoteesia testattiin kokeellisesti avaamalla osittain ClO₂-lämmönvaihtimien ohitusventtiiliä, minkä seurauksena ClO₂-virtaus kasvoi ja alkoi vastata pyydettyä asetusarvoa. Kokeilu vahvisti, että lämmönvaihtimien yli muodostuu merkittävä painehäviö, joka yhdessä D0-vaiheen syöttöputkiston vastapaineen kanssa estää halutun virtauksen saavuttamisen. Kokeen yksityiskohtia käsitellään tarkemmin seuraavassa alaluvussa 5.4.

Tämän havainnon perusteella takaiskuventtiilien mahdollinen vaikutus rajattiin pois lisäselvityksistä, eikä niitä nähty tarpeelliseksi tutkia tässä yhteydessä. Lisäksi oletetaan, että ClO₂-lämmönvaihtimet ovat puhtaita, koska ClO₂-vesi ei normaalisti sisällä kiintoaineita, jotka voisivat aiheuttaa mekaanista tukkeumaa lämmönvaihtimiin.

5.4 Säädön suorituskyky ohituslinjan hyödyntämisen jälkeen

Tässä alaluvussa käsitellään ClO₂-lämmönvaihtimien ohituslinjan venttiilin raottamisen aikaan saamia muutoksia ClO₂:n annosteluun ja mitä muita oleellisia vaikutuksia sillä on valkaisu prosessin kannalta. Aiempaan suorituskykyyn verrattuna virtaus suhteessa

venttiilinohjaukseen parani huomattavasti, koska aikaisemmin savuttamattomissa ollut virtaustaso kyettiin nyt saavuttamaan melkein 35% pienemmällä venttiiliohjauksella.



Kuva 30. D0-vaiheen ClO₂-virtauksen käyttäytyminen, kun ClO₂-lämmönvaihtimien ohituslinjan venttiiliä avataan noin 20%.

Kuvan 30 alkuosassa havaitaan, ettei klooridioksidiannessäätö saavuta asetettua tavoitetta. ClO₂-virtaus jää lähes 2 l/s alle asetusravon, vaikka ClO₂-venttiili on ohjattu täysin auki (100 %). Vihreä trendikäyrä, joka kuvaa toteutunutta ClO₂-virtausta prosessissa, ei seuraa sinistä/magentaa käyrää, jotka edustavat annossäätimen asettamaa virtauspyyntöä. Ohitusventtiilin avautumishetkellä esiintyy huomattava muutos virtausnopeudessa, mikä käynnistää ClO₂-säätöventtiilin ohjaustoiminnon korjaamaan syntyneitä poikkeamia takaisin säätöalueelle. Tämän jälkeen vihreä trendi alkaa seurata sinistä/magentaa trendiä suunnitellusti. Myöhemmin sinisen ja magentan trendin välillä havaitaan hetkellinen poikkeama, joka johtuu annossäätimen annosrajoitteesta.

5.5 Annossäädön myötäkytkennän heikkoudet

ClO₂-annostelun myötäkytkentäkokonaisuus muodostuu neljästä erillisestä säätöpiiristä, kuten alaluvun 5.1 Kuva 28 on esitetty. Myötäkytkentä sisältää perusannoksen lisäksi johtokyky- ja kappakompensoinnin sekä käyttäjän määrittämän annoskorjauksen. Käyttäjän lisäannokselle ja takaisinkytkentään perustuvalla korjauksella on asetettu +10 kg/ADt yläraja rajoittamaan liian suurta annoslisäystä.

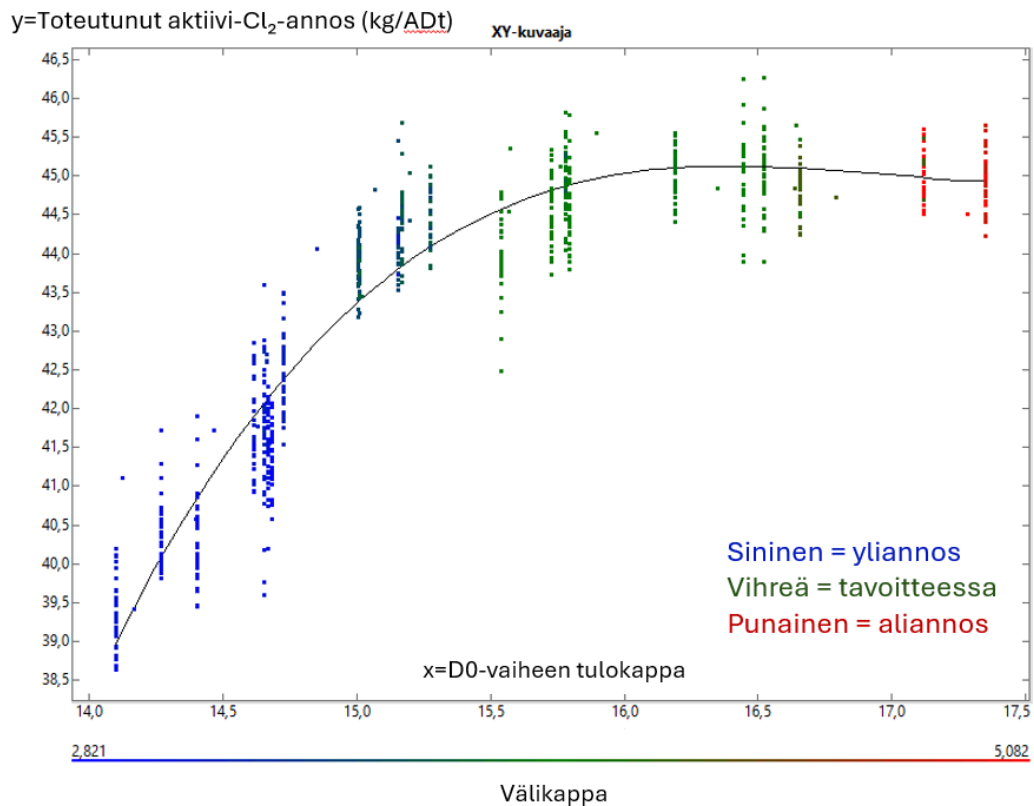
Yksi tämän työn tavoitteista on myötäkytkentärakenteen yksinkertaistaminen. Nykyisessä toteutuksessa aktiivi-Cl₂:n perusannos muodostetaan kahden erillisen laskennallisen osatekijän summana, vaikka vastaava säätötarkkuus olisi saavutettavissa yhdellä laskennalla tulokapan perusteella. Yksinkertaistaminen parantaisi järjestelmän ylläpidettävyyttä ja selkeyttä ilman, että säätötoiminta kärsii.

5.6 Annossäädön takaisinkytkennän heikkoudet

Takaisinkytkennän perusteella tehtävä annoskorjaus muodostaa merkittävän haasteen optimaalisen aktiivi-Cl₂-annoksen ylläpitämiselle, sillä kyseiseen korjaukseen liittyy huomattava viive. Korjaus aktivoituu joko käyttäjän manuaalisen muutoksen seurauksena tai automaattisesti kuuden tunnin välein. Tämän vuoksi annos voi pysyä pitkään epäoptimaalisella tasolla, mikä heikentää säätöjärjestelmän reagoitukykyä prosessin muutoksiin.

Säätimen toiminnassa havaittiin erityinen heikkous tilanteessa, jossa ClO₂-syöttöventtiili on täysin auki (100 %), mutta prosessi ei silti saavuta asetettua välikappatavoitetta. Tästä huolimatta annossäädin jatkaa lisäannoksen pyyntöä, vaikka todellista lisäsyöttökapasiteettia ei ole saatavilla. Tällöin takaisinkytkennän annoskorjaus ajautuu ylärajansa +10 kg/ADt, eikä palaudu säätöalueelle nopeasti viiveen vuoksi. Koska korjaus voi tapahtua vain kuuden tunnin välein, voi säätö palautua normaalialueelleen vasta useiden tuntien viiveellä — pahimmillaan säätöviive voi kestää jopa puoli vuorokautta.

Tämä ilmiö osoittaa tarpeen tarkastella takaisinkytkennän logiikkaa ja sen vasteaikaa kriittisesti osana säätöjärjestelmän optimointia.



Kuva 31. D0-vaiheen aktiivi-Cl₂-annos suhteessa tulokappaan, kun takaisinkytkennänkorjaus on suuri.

Kuvassa 31 on esitetty 11.12.2024 vuorokauden aikana mitatut kokonaisklooridioksiannokset eri tulokappaluilla. Vaikka takaisinkytkennän osuutta kokonaisannoksesta ei ole erikseen eritelty, prosessidatasta voidaan päätellä, että yliannostuksen taustalla on takaisinkytkennän tuottama annoskorjaus. Tämä korostuu tilanteissa, joissa tulokappaluku laskee alle arvon 15, mutta aktiivi-Cl₂-annos pysyy liian suurena suhteessa prosessin tarpeeseen. Vastaavasti, kun tulokappaluku nousee yli arvon 17 ja aktiivi-Cl₂-annos on saavuttanut maksimiannosrajoituksen, jää annos liian pieneksi. Epätasapainoinen säätö voi jatkua useita tunteja, koska nykyinen annoskorjauksen päivitysväli on kuusi tuntia. Tarkastelujaksolla takaisinkytkennän tuottama lisäannos on ollut suuruusluokaltaan 8–10 kg/ADt.

Tilanteen parantamiseksi on tarkasteltu mahdollisuutta laskea takaisinkytkennän tekemän annoskorjauksen päivitysväliä. Lyhyempi korjausväli mahdollistaisi tiheimmät säätötoimenpiteet, mikä auttaisi pitämään annoksen lähellä optimaalista tasoa ja parantaisi säätimen suorituskykyä erityisesti muuttuvissa prosessiolosuhteissa.

Säätöjärjestelmän kannalta ideaalitilanne olisi, ettei takaisinkytkentää tarvittaisi lainkaan, vaan säädin kykenisi pitämään annoksen optimaalisena perusannoksen laskennalla. Takaisinkytkentämekanismi on kuitenkin syytä säilyttää järjestelmässä varajärjestelmänä, jotta mahdollisiin poikkeamiin mittauksissa voidaan reagoida hallitusti.

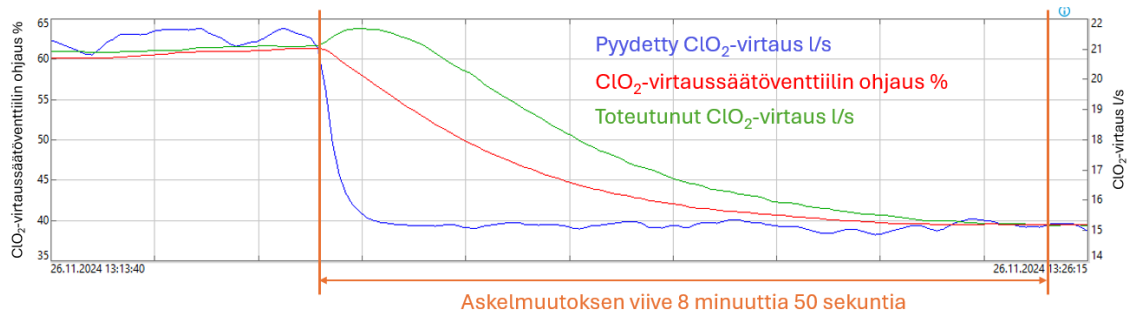
5.7 Aktiivi-Cl₂-annoslaskennan parametripoikkeama

Aktiivi-Cl₂:n annoslaskentaan käytettyjen parametrien tarkastelun yhteydessä havaittiin, että laskennassa käytetty lopputuotteen kuiva-ainepitoisuus ei vastannut prosessissa todellisuudessa käytettyä arvoa. Laskennassa oli virheellisesti oletettu kuiva-ainepitoisuudeksi 100 %, vaikka oikea arvo on 90 %. Tämä johti noin 10 %:n systemaattiseen virheeseen aktiivi-Cl₂-annoksen määrittelyssä, jota takaisinkytkentä säädössä on joutunut jatkuvasti kompensoimaan. Parametriverhe korjattiin välittömästi havainnon jälkeen, minkä seurauksena aktiivi-Cl₂-annoksen laskentaperusteet alkoivat vastaamaan tarkemmin todellista kemikaalintarvetta.

5.8 Askelvasteen arviointia

Askelvasteita voidaan analysoida luotettavasti historiadatan perusteella, sillä käytettävissä oleva prosessidata on tallennettu sekuntitarkkuudella. Tämän ansiosta ylätasen tekemien askelmuutosten vaikutuksia voidaan tarkastella tarkasti ajallisesti.

Saatavilla olevan datan perusteella ylätasen asetusarvomuutos alkaa vaikuttaa virtaussäätöventtiin ohjaussignaaliin noin kuuden sekunnin viiveellä. Tämä reagointiaika kuvaa säätöpiirin nopeutta vasteen alkuvaiheessa.



Kuva 32. Askelvaste esimerkki D0-vaiheessa ClO_2 -annostelussa.

Kuvassa 32 tarkastellussa tapauksessa ylätasolta ohjatun asetusarvomuutoksen vastejaksi mitattiin noin yksi minuutti, kun klooridioksidivirtaus muutettiin arvosta 21,44 l/s uuteen arvoon 15,16 l/s. Tämän jälkeen ClO_2 -virtauksen saavuttaminen uuteen tasapainotilaan kesti kokonaisuudessaan noin yhdeksän minuuttia.

Havaintojen perusteella säätimen toiminta on rauhallista ja virtaussäätöventtiilille välittyvät ohjausmuutokset tapahtuvat hallitusti ilman merkittäviä ylityksiä asetettuun arvoon nähden. Säätöpiirin vasteen luonne on siis hallittu ja vakaa.

Prosessin dynamiikka huomioiden ei ole tarpeellista nopeuttaa ClO_2 -virtaussäätöventtiin ohjausta, sillä nykyinen säätötapa takaa tasaisen virtausmuutoksen ilman ei-toivottuja virtausvaihteluita tai ylioehjausta.

5.9 Havainnot muista D0 vaiheen säätöihin vaikuttavista tekijöistä

D0 MC-tyhjäpumpun kaasunpoistojärjestelmän tyhjäputkiston letkuliitokset havaittiin olevan löysällä, minkä seurauksena pumppu imi ylimääräistä ilmaa liitosten välistä. Tämä heikensi tyhjäpumpun toimintakykyä siten, että sen tyhjäkapasiteetti ei ollut riittävä kaikissa käyttötilanteissa. Havaintohetkellä liitokset kiristettiin, jolloin ilmavuoto estettiin.

Alustavan juurisyy selvityksen perusteella liitosten löysyys johtui todennäköisesti siitä, että kyseisiä letkuja joudutaan avaamaan säännöllisesti tukosten poistamiseksi. Tämä toimenpide voi johtaa siihen, että liitokset jäävät huomaamatta liian löysiksi uudelleen asennuksen jälkeen.

Parannustoimenpiteenä suunnitellaan letkuliitosten korvaamista pikaliittimillä. Tällöin tukosten poisto helpottuu ja liitosten tiiveys voidaan varmistaa luotettavammin, mikä vähentää vuotavien liitosten riskiä.

Tyhjöpumpun moitteeton toiminta on kriittistä MC-pumpun toiminnalle, sillä ilmataskujen muodostuminen järjestelmään voi estää massan tasaisen etenemisen pumpulta putkistoon ja näin heikentää koko prosessin tehokkuutta.

6. D0-VAIHEEN ASKELVASTEKOKEET

Askelvastekokeita käytetään prosessisäätöjen kehittämisessä, kun halutaan tarkastella prosessin vasteita tiettyihin ohjauksen muutoksiin. D0-vaiheessa askelvastekokeilla pyrittiin arvioimaan säätöpiirin dynamiikkaa, reaktioaikoja ja annosmuutosten vaikutusta massan vaaleuteen. Tässä luvussa kuvataan kokeiden toteutus ja tulokset.

6.1 Askelvastekokeiden merkitys

Askelvastekokeiden tarkoituksena on selvittää, kuinka hyvin nykyisen säätimen laskema aktiivi-Cl₂-annos reagoi massan muutoksiin. Näiden kokeiden perusteella voidaan arvioida, onko käytössä oleva kappakerroinmalli riittävä nykyiselle tuotteelle.

Askelvastekokeissa aktiivi-Cl₂:n annostusta muutetaan systemaattisesti askelittain ja jokaisen annosmuutoksen vaikutusta massan ominaisuuksiin seurataan näytteenoton avulla. Kokeiden tulosten perusteella pyritään löytämään optimaalinen tasapaino valkaisuutehon ja kemikaalikulutuksen välillä, mikä mahdollistaa tuotantokustannusten ja ympäristövaikutusten minimoinnin.

6.2 Askelvastekokeiden suunnitelma

D0-vaiheen askelvastekokeet suoritetaan sekä tasaisessa että vaihtelevassa ajotilanteessa, käyttäen mäntymassaa ja nykyistä tyypillistä tuotantomäärää. Näin uusien mitaustulosten perusteella saadaan mahdollisimman luotettavat arvot annossäädön tutkimiseen.

Askelvastekokeita varten valittiin viisi eri tulokappatasoa. Tulokappa vaihtelee tyypillisesti välillä 14–18 ja tämä vaihteluväli otettiin huomioon kokeissa. Tavoitearvo tulokapalle ennen D0-vaihetta on tyypillisesti noin 15. Taulukossa 4 on esitetty askelvastekokeiden tavoiteltavat prosessiarvot, joissa ainoana muuttuvana muuttujana on tulokappa.

Taulukko 4. Askelvastekokeissa tavoiteltavat prosessiarvot.

Tulokappa	14	15	16	17	18
Virtaus, l/s			123		
Sakeus, %			10,25		
Välikappa			3,5		

Annoksen laskennassa massan pH:ta ja lämpötilaa ei huomioida, vaikka ne vaikuttavat valkaisu kemikaalin reaktiotehokkuuteen. Askelvastekokeissa annostellun aktiivikloorin (Cl_2) määrä ilmoitetaan kilogrammoina per tuotettua sellutonna (kg/ADt). Aktiivi- Cl_2 -annoksen laskenta suoritetaan (alaluvussa 4.7.1 esitetyn) kaavan (6) mukaisesti.

Annosta muutetaan askelmaisesti noin 60–100 minuutin välein ja kunkin annosaskeleen suuruuden halutaan olevan 2–8 kg/ADt . Käyttäjän asettama tai takaisinkytkennän annoskorjaus kytketään pois käytöstä (asetetaan 0 kg/ADt) askelkokeiden ajaksi, jotta se ei vaikuta koeannoksen määrään.

Taulukko 5. Askelvastekokeita varten lasketut aktiivi- Cl_2 -annokset (kg/ADt) eri tulokappaluville, sisältäen muokkaukset perusannokseen.

Tulokappa	14	15	16	17	18
Aktiivi- Cl_2 1. annos: -4kg	26,10	28,25	30,40	32,55	34,70
Aktiivi- Cl_2 2. annos: -2kg	28,10	30,25	32,40	34,55	36,70
Aktiivi- Cl_2 3. annos: perusannos	30,10	32,25	34,40	36,55	38,70
Aktiivi- Cl_2 4. annos: +2kg	32,10	34,25	36,40	38,55	40,70
Aktiivi- Cl_2 5. annos: +4kg	34,10	36,25	38,40	40,55	42,70
Aktiivi- Cl_2 6. annos: +6kg	36,10	38,25	40,40	42,55	44,70
Aktiivi- Cl_2 7. annos: +8kg	38,10	40,25	42,40	44,55	46,70

Askelvastekokeiden annokset valitaan taulukon 5 mukaan tulokappan perusteella. Tehtävät annosmuutokset voidaan askeltaa esimerkiksi seuraavasti, että ensimmäisen askelkokeen annos on taulukon 2.annos → seuraava 3.annos → seuraava 1.annos → seuraava 4.annos → seuraava 5.annos → seuraava 3.annos ja viimeisenä 1.annos.

Toisin esitettynä askelvasteiden aktiivi- Cl_2 -annokset kg/ADt olisivat tulokappan ollessa vaikka 14:

28,10 → 30,10 → 26,10 → 32,10 → 34,10 → 30,10 → 26,10

Edellä esitetty askellus toimisi ideaalitalanteessa, jossa prosessiolosuhteet pysyvät vakaina. Käytännössä tarkastellulla tehtaalla tilanne on kuitenkin erilainen, sillä tulokappa

voi vaihdella jonkin verran askelvastekokeiden aikana. Tämän vuoksi päätös seuraavasta testattavasta annoksesta tehdään viimeisimmän saatavilla olevan tulokappatuloksen perusteella annoksen muutoshetkellä.

Laskennalliset ClO₂-virtaukset per annos saadaan taulukon 5 tuloksista kaavalla:

$$ClO_{2V,Annos} = \frac{Annos_{Aktiivi-Cl_2} \cdot MS \cdot MV}{ClO_{2V\ddot{A}K} \cdot AKK \cdot KAP}, \quad (9)$$

Taulukon 5 askelvastekoeannoksien perusteella ClO₂-virtauksien tulisi olla taulukon 6 mukaisia:

Taulukko 6. Askelvastekokeiden laskennalliset ClO₂-virtaamat (l/s) koeannosten perusteella.

Tulokapp	14	15	16	17	18
ClO ₂ -virtaus 1. annos	13,5	14,6	15,7	16,8	17,9
ClO ₂ -virtaus 2. annos	14,5	15,6	16,7	17,9	19,0
ClO ₂ -virtaus 3. annos	15,6	16,7	17,8	18,9	20,0
ClO ₂ -virtaus 4. annos	16,6	17,7	18,8	19,9	21,0
ClO ₂ -virtaus 5. annos	17,6	18,7	19,8	21,0	22,1
ClO ₂ -virtaus 6. annos	18,7	19,8	20,9	22,1	23,1
ClO ₂ -virtaus 7. annos	19,7	20,8	21,9	23,1	24,1

6.3 Askelvastekokeiden näytteenotto

Askelvastekokeiden kappatuloksia varten näytteidenotto suoritetaan kokonaisuudessaan Fiberline-analysaattorilla näytteenoton helppouden sekä näytelinjasta riippumattoman, yhteneväisen näytekeruun varmistamiseksi. Analysaattori tuottaa samassa näytteenottokierrossa pyydetyistä näytteistä omat mittaustuloksensa ja säilyttää näytteen sen jälkeen sukkanäyteastiassa. Näistä astioista näytteet siirretään näytepusseihin ja toimitetaan tehtaan laboratorioon analysoitaviksi.

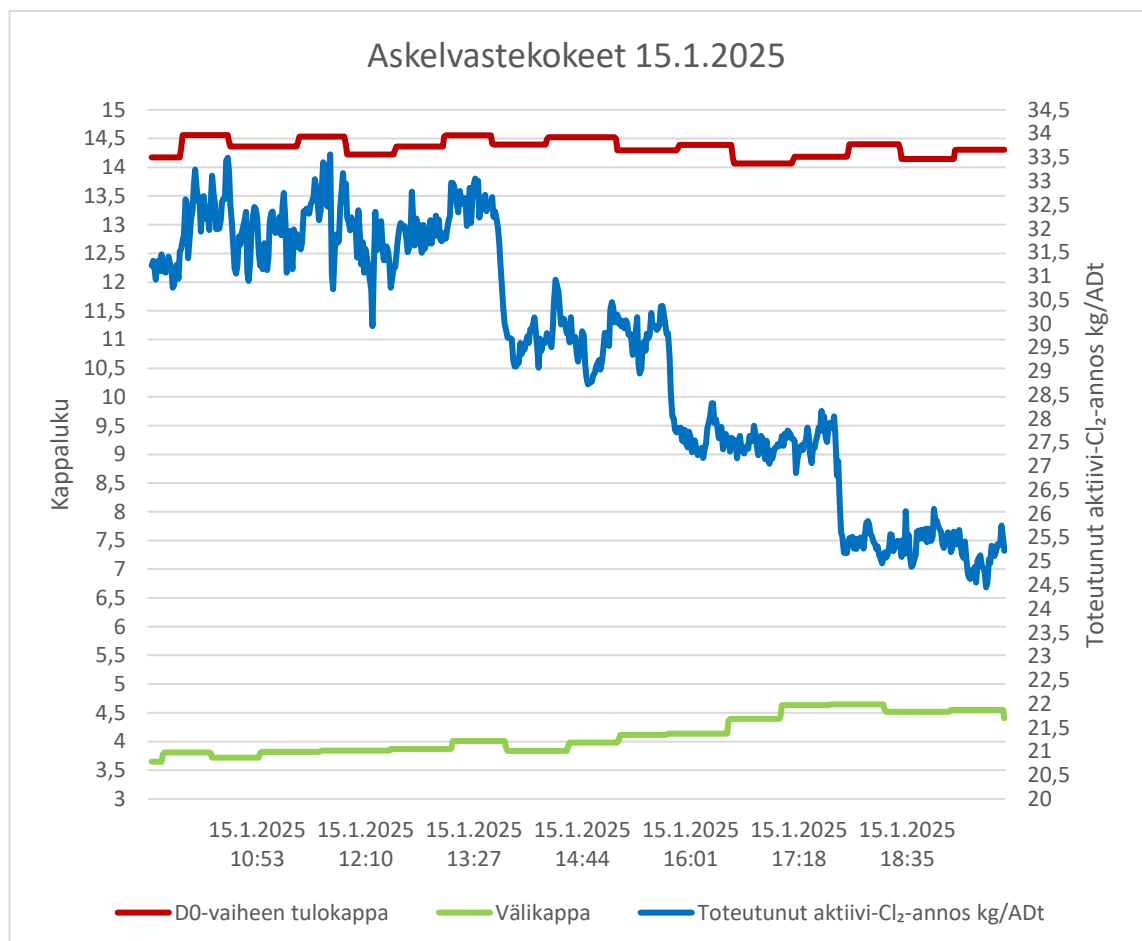
Tällä menettelyllä saadaan kaksinkertaiset mittaustulokset: analysointitulokset Fiberline-analysaattorilta sekä laboratoriossa saadut tulokset, jotka edustavat massan kappaluvun

todellista arvoa. Laboratoriomittauksissa saavutetaan suurempi tarkkuus, koska näytteen käsittely toistetaan aina yhdenmukaisesti ja muuttuvia tekijöitä on vähän. Näytteiden analysointi laboratoriossa suoritetaan ISO 3688 -standardin mukaisesti.

6.4 Askelvastekokeiden tuloksia

Askelvastekokeet suoritettiin useampana eri päivänä: 15–17.1., 27.3. ja 15.4.2025. Ensimmäisenä koeajopäivänä (15.1.) D0-vaiheen tulokappaa oli analysaattorin mittaustulosten mukaan noin 14 kappayksikköä. Tämän perusteella valittiin Taulukko 5 mukaiset aktiivi-Cl₂-koeannokset seuraavassa järjestyksessä: 32,10 kg/ADt → 30,10 kg/ADt → 28,10 kg/ADt → 26,10 kg/ADt.

Kuvassa 33 on esitetty 15.1.2025 tehtyjen askelvastekokeiden mittausdataa. Mittaustuloksista havaitaan, kuinka D0–OEP-vaiheiden läpi kulkenut massa on reagoinut annosmuutoksiin välikapan muutoksina.



Kuva 33. 15.1.2025 Välikapan reagointia askelvastekokeiden annosmuutoksiin. Punainen kuvaa D0-vaiheen tulokappaa, vihreä välikappaa ja sininen toteutunutta aktiivi-Cl₂-annosta.

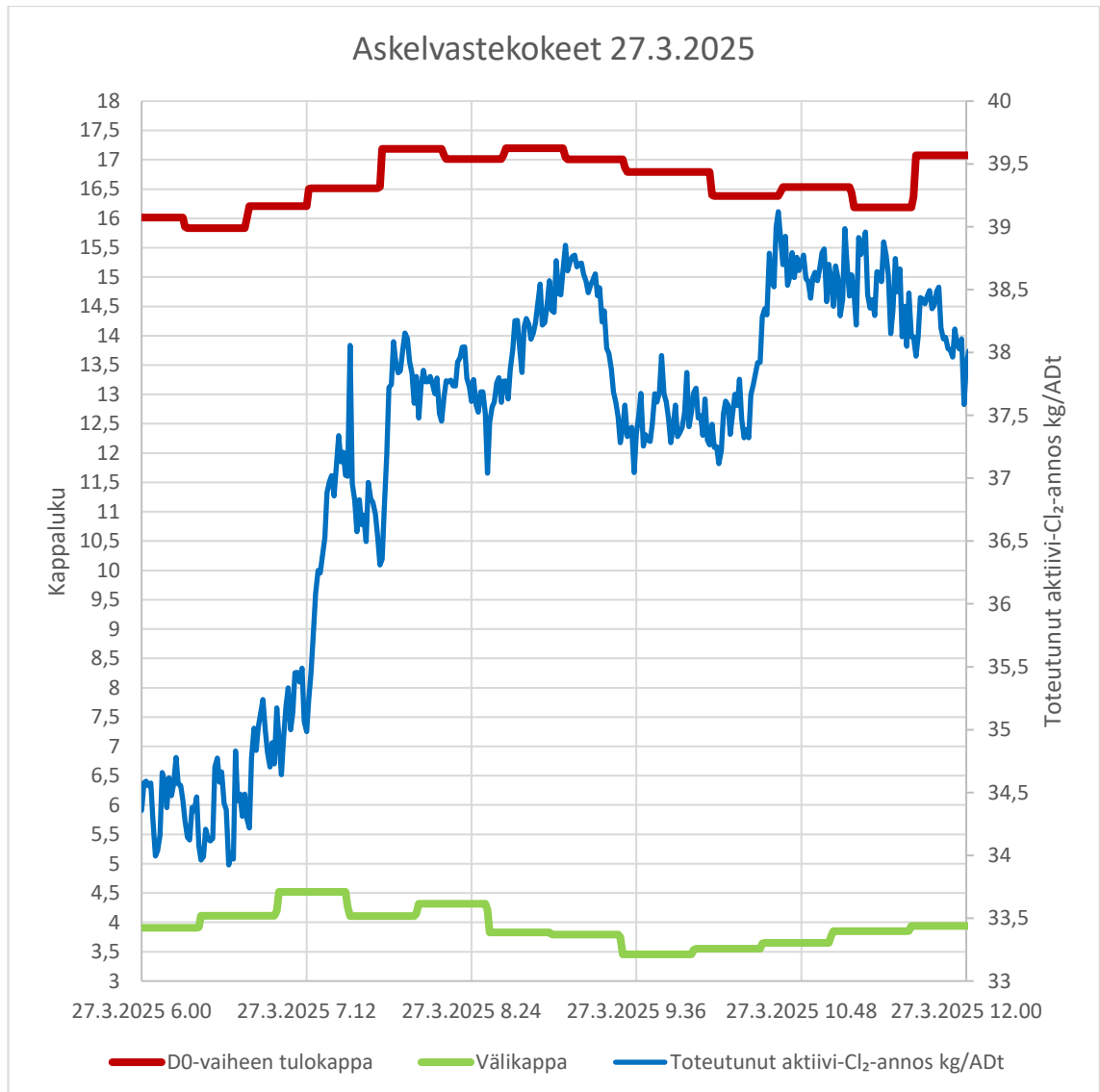
Ensimmäisten kolmen koeajopäivän aikana vertailtiin analysaattorin mittaustuloksia laboratoriotuloksiin, ja vertailun perusteella havaittiin mittaustuloksissa merkittäviä poikkeamia. Tulokapan osalta keskimääräinen poikkeama laboratoriotuloksiin nähden oli +0,32 kappayksikköä ja välikapan osalta +0,74 kappayksikköä.

Tuloksista voidaan todeta, että nämä poikkeamat ovat pitkään antaneet annossäätimelle harhaanjohtavan kuvan ClO_2 -annostelun todellisesta toimivuudesta, minkä seurauksena aktiiviklooriannoksen laskenta on systemaattisesti poikennut massan todellisesta kemikaalitarpeesta. Tämän havainnon perusteella tarkasteltiin analysaattorin kalibroinnin mahdollisuuksia, ja diplomityön aikana toteutettiin tarvittavat säätötoimenpiteet. Kalibrointi suoritettiin usean päivän aikana laboratoriosta saatujen vertailunäytetuloksien pohjalta.

Kalibrointien jälkeen mittauspoikkeamat pienenivät merkittävästi: tulokapan osalta arvoon +0,0072 kappayksikköä ja välikapan osalta arvoon +0,0379 kappayksikköä. Tämän seurauksena suoritettiin uudet askelvastekokeet 27.3. ja 15.4.2025, sillä analysaattorin mittaustulokset olivat nyt paremmin vertailukelpoisia laboratoriotulosten kanssa.

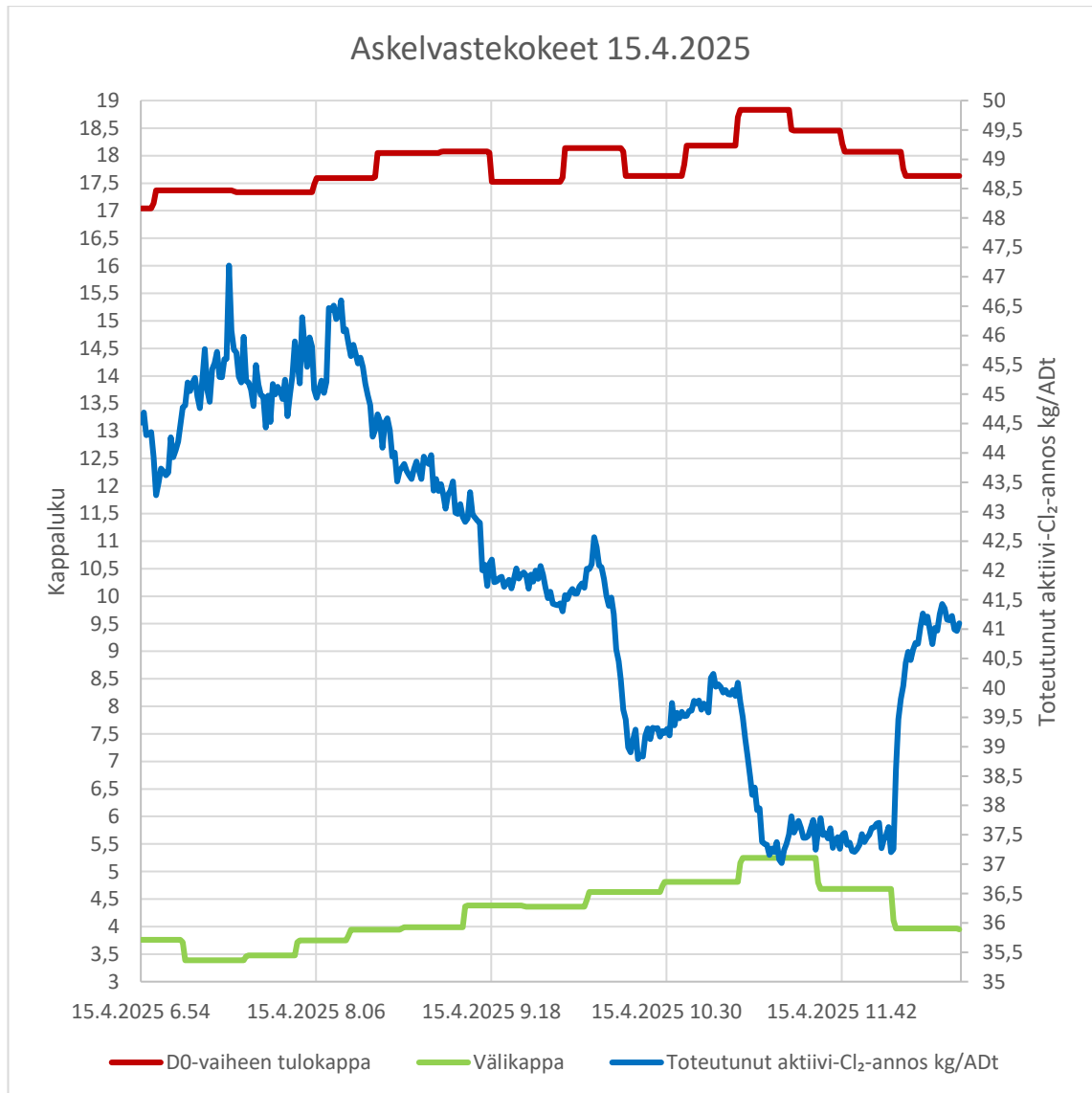
Uusien askelvastekokeiden aikana D0-vaiheen tulokappavaikuttelu vaihteli aiempaa enemmän, mikä vaikutti suoraan aktiivi- Cl_2 -annosten valintaan. Vaihtelun kasvu johtuu osittain suoritetuista kalibroinneista, joiden yhteydessä tulokappamittaus muuttui dynaamisemmaksi tuotannonvaihteluihin vahvistuskertoimen kasvun myötä. Tästä syystä koeajojen suunnittelu jouduttiin toteuttamaan vaiheittain kokeiden edetessä, jotta annosmuutokset vastasivat mahdollisimman hyvin kulloisiakin prosessiolosuhteita. Vaihteleva tuotantotilanne heijastui myös toteutuneen aktiivi- Cl_2 -annoksen suurempana vaihteluna ja poikkeamana verrattuna tasaisempiin ajotilanteisiin, mikä tuli ottaa huomioon tulosten tulkinnessa.

Kuvassa 34 esitetyt 27.3.2025 suoritettavat askelvastekokeet toteutettiin käyttäen Taulukko 5 mukaisina aktiivi- Cl_2 -koeannoksia seuraavassa järjestyksessä: 34,40 kg/ADt → 36,55 kg/ADt → 38,55 kg/ADt → 37,55 kg/ADt → 38,40 kg/ADt. D0-vaiheen tulokappavaikuttelu oli analysaattorin mittaustulosten mukaan noin 16–17 kappayksikköä koeajon aikana.



Kuva 34. 27.3.2025 Välikapan reagointia askelvastekokeiden annosmuutoksiin. Punainen kuvaa D0-vaiheen tulokappaa, vihreä välikappaa ja sininen toteutunutta aktiivi-Cl₂-annosta.

Kuvassa 35 esitetyt 15.4.2025 suoritettavat askelvastekokeet toteutettiin käyttäen Taulukon 4 mukaisia aktiivi-Cl₂-koeannoksia seuraavassa järjestyksessä: 44,70 kg/ADt → 42,55 kg/ADt → 40,55 kg/ADt → 36,70 kg/ADt → 40,55 kg/ADt. D0-vaiheen tulokappaa oli analyysoijan mittaus tulosten mukaan noin 17,5 – 19 kappayksikköä koeajon aikana.



Kuva 35. 15.4.2025 Välikapan reagointia askelvastekokeiden annosmuutoksiin. Punainen kuvaa D0-vaiheen tulokappaa, vihreä välikappaa ja sininen toteutunutta aktiivi-Cl₂-annosta.

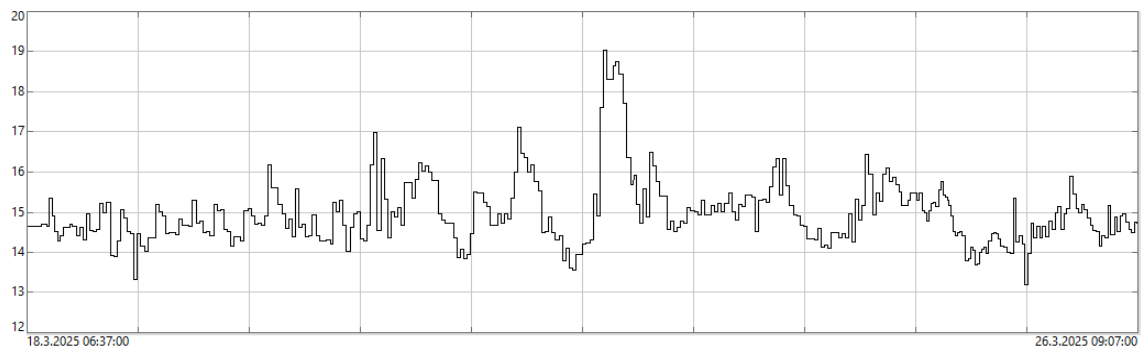
Uusittujen askelvastekokeiden perusteella saatiin tarkempi kuva aktiivi-Cl₂-annoksen vaikutuksesta välikappaan. Kokeiden jälkeen laboratoriotulokset osoittivat, että kalibroinnin jälkeinen prosessidata oli riittävän laadukasta uuden kappakerroinmallin muodostamiseksi data-analyysin avulla. Kappakerroinmallin muodostamisen menetelmällinen kuvaus esitetään seuraavassa luvussa.

7. D0-VAIHEEN ANNOSLASKENNAN PARANNUKSET

Osiossa käsitellään prosessidatan hyödyntämistä uuden kappakerroinmallin muodostamisessa data-analyysin pohjalta sekä D0-vaiheen aktiivi-Cl₂-annoslaskentaan tehtyjä parannuksia. Saavutettujen parannuksien tulokset esitellään alaluvussa 7.6.

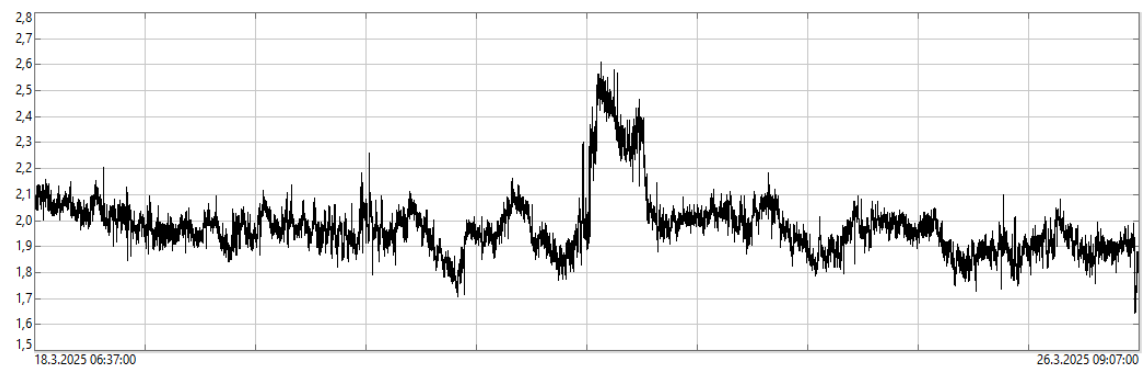
7.1 Kappakerroinmalli prosessidatasta

Valitun seurantajakson 18.3 – 26.3.2025 mittaustuloksia pidetään luotettavana analyysin perustana, koska tässä vaiheessa kappa- ja vaaleusmittaukset oli kalibroitu laboratoriotuloksiin perustuen oikealle mittausalueelle. Mittaustulosten poikkeamat olivat keskiarvotasolla lähellä nollaa, mikä tukee päätelmää datan tarkkuudesta ja käyttökelpoisuudesta mallinnuksessa.



Kuva 36. Tulokapan vaihtelu seurantajaksolla.

Kuvassa 36 esitetään tulokapan vaihtelu D0-vaiheessa tarkastelujakson aikana ja kuvassa 37 vastaavasti laskennallisesti määritetty kappakerroimen vaihtelu samalla seurantajaksolla.

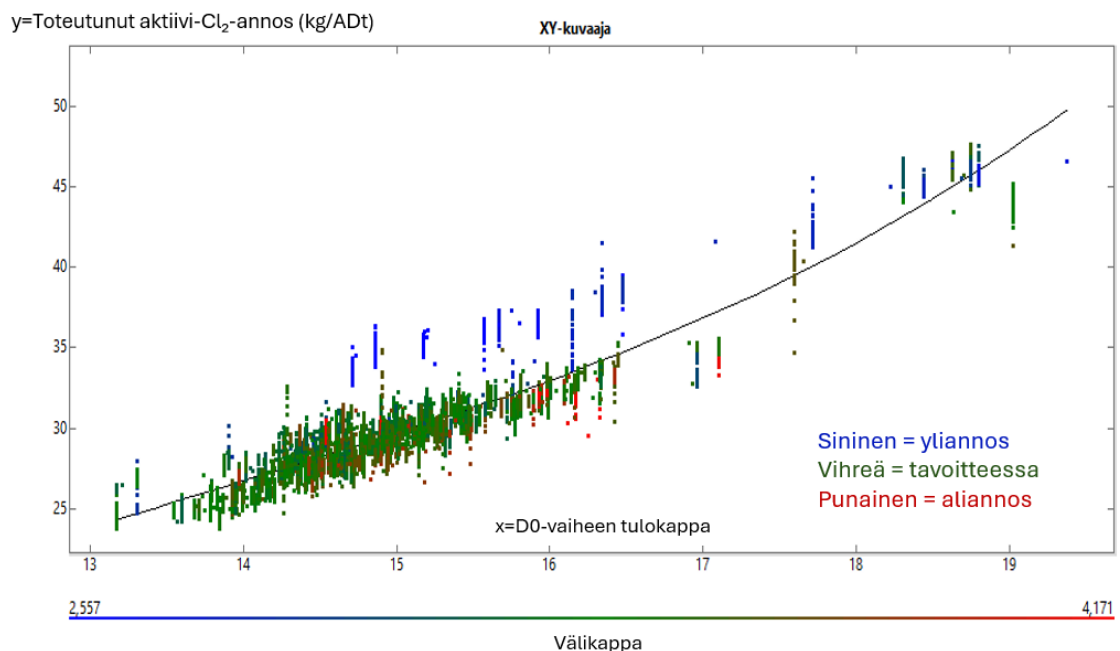


Kuva 37. Laskennallisesti määritetty kappakerroin seurantajaksolla.

Kuvassa 38 esitettyjen tulosten perusteella D0-vaiheessa klooridioksidia annostellaan ajoittain liikaa tai liian vähän suhteessa massan todelliseen tarpeeseen. Tämä näkyy prosessidatassa tilanteina, joissa välikappaluku alittaa tai ylittää tavoitetason. Säättö ei tällöin reagoi riittävän nopeasti muutoksiin, mikä viittaa sen rajoitteisiin erityisesti äkillisissä tulokapan muutoksissa. Tulokappa vaihtelee tarkastelujaksolla välillä 13–19, mikä muodostaa haastavan toimintaympäristön säätimelle. Siitä huolimatta välikappaluku pysyy 1,6 kappayksikön vaihteluvälillä (2,55–4,17), ja sen keskihajonta on vain 0,23 kappayksikköä. Tämä osoittaa säätimen kohtuullisen hyvää vakautuskykyä, vaikka hetkellisiä annospoikkeamia esiintyykin.

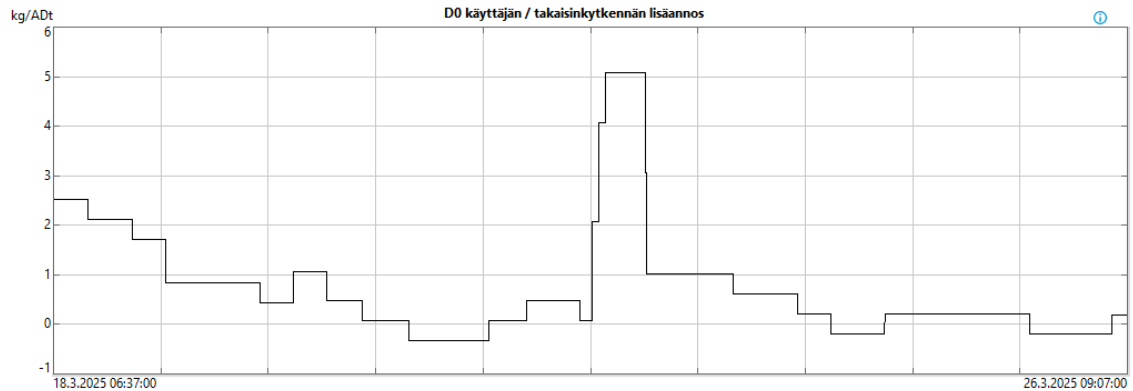
Laskennallinen kappakerroin tarkastelujaksolla vaihtelee 1,75–2,6 välillä. Tämä laskenta perustuu toteutuneeseen aktiivi-Cl₂-annokseen suhteessa tulokappaan. Annossäätimessä on kiinteä kappakerroin 1,966, joka perustuu välikapan tavoitearvoon. Toteutuneen kappakertoimen laskenta tapahtuu yhdistämällä kappakompensoinnin annoskorjaus sekä kappakertoimella muodostuva perusannos, johon vaikuttaa suhteellisen vaa-leusmittauksen perusteella tehtävä annoskorjaus.

Yhdistetyn annoksen ja tulokappa-arvon välisen suhteen perusteella perusannoksen laskentaan on tarpeen tehdä muutos, jotta takaisinkytkennän korjaustarve vähenee.



Kuva 38. Nykyisten aktiivi-Cl₂-annosten toimivuus.

Kuvassa 38 sinisellä värillä merkityt tulokset osoittavat aktiivi-Cl₂-annoksen ylityksen, kun taas vihreät tulokset ovat lähellä 3,5 välikappatavoitetta. Punaisten tulosten osuus otannassa puolestaan viittaa aliannostukseen. Yliannostus voidaan jälkikäteen todentaa takaisinkytkennän lisäannoksen perusteella, kuten käy ilmi kuvasta 39.



Kuva 39. Takaisinkytkennän lisäannos.

Merkittävä annosmuutos aiheuttaa väistämättä tilanteen, jossa ClO_2 -annostelu ylittää tarpeen jossain vaiheessa. Aliannostustilanteita esiintyy usein silloin, kun massan kap-paluku kasvaa huomattavasti ennen seuraavan tulokappa-analyysin valmistumista. Tu-lokappatulosten keskimääräinen aikaväli on analysaattorin näytekierroksen kestosta riip-puen noin 34 minuuttia. Esimerkiksi valkaisunsyötön ollessa 123 l/s, tuona aikana D0-vaiheeseen virtaa noin 250 m³ massaa väärällä aktiivi- Cl_2 -annoksella.

Tämän vuoksi on ensiarvoisen tärkeää mitata sellumassan vaaleuden muutosta reaali-aikaisesti, jotta annosteltava ClO_2 -määrä voidaan pitää riittävällä ja optimaalisella ta-solla.

7.2 Kappakerroinmalli tulokapan mukaan

Edellisissä osioissa esitettyjen perustelujen ja prosessidataan perustuvan analyysin poh-jalta aktiivi- Cl_2 -annos (kg/ADt) voidaan laskea tulokapan perusteella kolmannen asteen polynomilla. Tämä esitetään kaavassa:

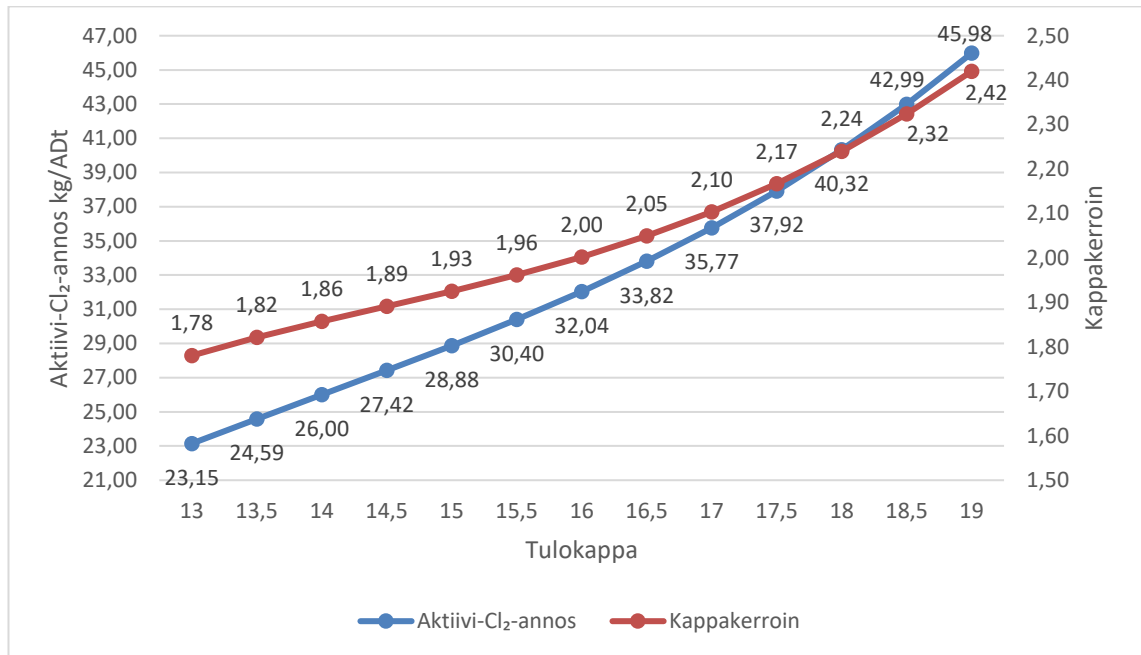
$$Annos_{TuloKappa} = 0,0451 \cdot TK^3 - 1,88 \cdot TK^2 + 29 \cdot TK - 135, \quad (10)$$

jossa TK on D0-vaiheen tulokappa. Suoritetussa data-analyysissä kappakerroinmallin selitysaste (R^2) oli 0,85, mikä osoittaa, että malli kykenee selittämään 85 % kohdemuut-tujan vaihtelusta valittujen selittävien muuttujien perusteella. Tulosta voidaan pitää erit-täin hyvänä käytetyn datan tarkkuuden vuoksi, sillä analysaattorin tuottamat mittaustu-lokset ovat lähellä laboratoriotuloksia.

Uusien aktiivi- Cl_2 -annosten perusteella kappakertoimet voidaan laskea tulokapan funk-tiona seuraavan yhtälön mukaisesti:

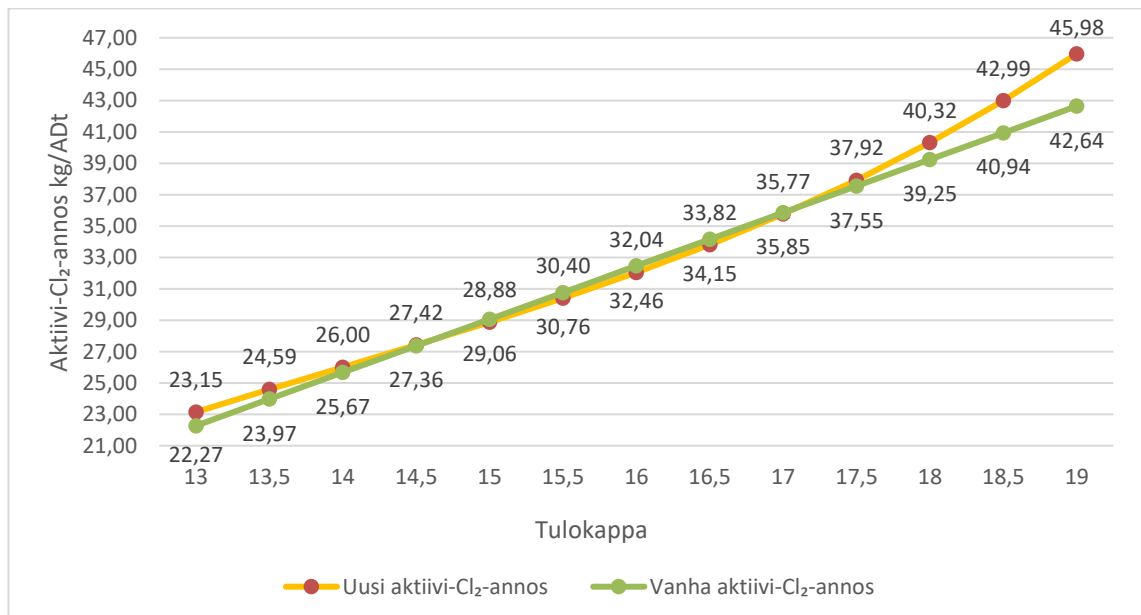
$$KappaKerroin = \frac{Annos_{TuloKappa}}{TuloKappa}, \quad (11)$$

Kuvassa 40 on esitetty, millaisen aktiiviklooriannoksen uudet kappakertoimet tuottavat eri tulokappaluvun arvoilla käyttäen polynomista kappakerroinmallia.



Kuva 40. Uudet kappakertoimet ja aktiivi-Cl₂-annokset.

Kuvassa 41 vertaillaan uusilla kappakertoimilla lasketun aktiivi-Cl₂-annoksen suuruutta aiempiin annoksiin, jotka perustuivat kiinteään kappakertoimen ja erillisen kappakompensoinnin yhdistelmään.



Kuva 41. Vertailu uusien ja aiemmin käytössä olleiden aktiivi-Cl₂-annosten välillä.

Kuvasta 41 havaitaan, että tulokapan ollessa 14,5 tai 17, aktiivi-Cl₂-annos ei poikkea merkittävästi aiempaan laskentatapaan verrattuna. Sen sijaan muilla tulokapan arvoilla annoksissa esiintyy selvästi suurempia eroavaisuuksia.

Kuvasta voidaan myös todeta, että aiempi kappakerroinmalli perustui lineaariseen riippuvuuteen tulokapan suhteen. Mallin ja uusien tulosten välinen samankaltaisuus erityisesti tietyillä tulokappatasoilla tukee uuden mallin uskottavuutta ja oikeansuuntaisuutta.

On kuitenkin huomionarvoista, että alan kirjallisuudessa kappakerrointa kuvataan polynomisesti tulokapan funktiona, sillä aktiivikloorin tarve ei kasva lineaarisesti kappaluvun mukana. [2][3][6][26] Tästä syystä uusi polynominen kappakerroinmalli vastaa paremmin todellista annostarvetta, kuin aiemmin käytössä ollut lineaarinen malli.

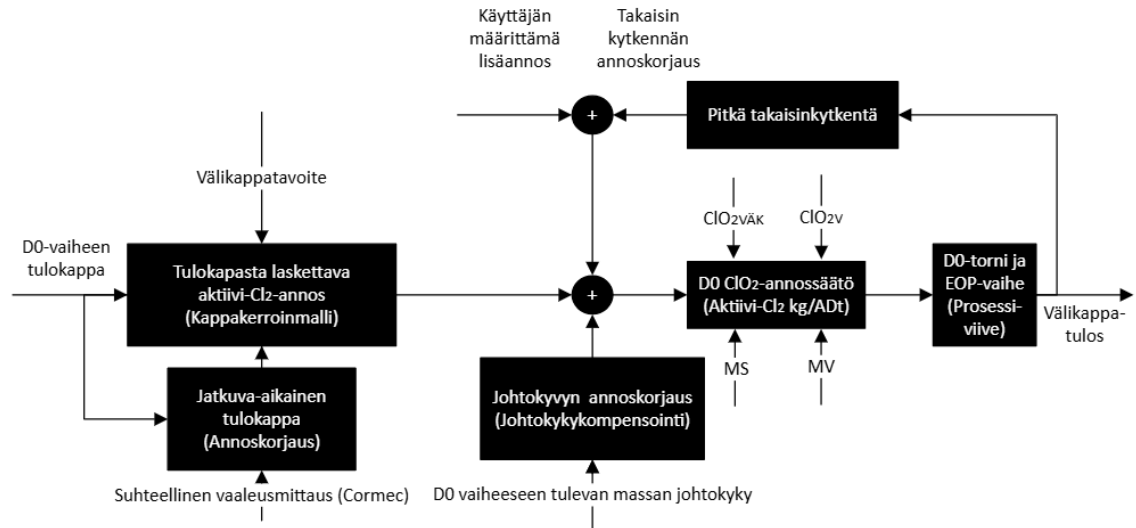
7.3 Päivitetty aktiivi-Cl₂-perusannoksen laskentatapa

Tutkimuksen alkuvaiheessa ClO₂-annossäätö (aktiivi-Cl₂ kg/ADt) perustui kiinteään kappakertoimeen, joka valittiin kulloinkin asetetun välikappatavoitteen mukaan. Perusannos koostui kiinteään kappakertoimeen perustuvasta vakioannoksesta sekä kappakompensointiosuudesta, jonka avulla säätöä oli pyritty parantamaan.

Tämä säätörakenne oli toimiva vakaissa prosessiolosuhteissa, mutta sen rakenne lisäsi säätimen kompleksisuutta ja rajoitti järjestelmän sopeutumiskykyä erityisesti tilanteissa, joissa tulokappavahteli merkittävästi.

Säätöratkaisun yksinkertaistaminen tulokapan mukaan muuttuvalla kappakertoimella tarjoaa useita etuja. Koko aktiivi-Cl₂-perusannos muodostetaan suoraan mitatun tulokapan perusteella ja säädin reagoi epälineaarisesti kappalukumuutoksiin. Tämä rakenne parantaa säätöjärjestelmän selkeyttä ja helpottaa matemaattisen mallin jatkokehittämistä. Prosessin dynamiikkaan mukautuva säätö puolestaan parantaa valkaisun tasa-laatusuutta ja vähentää ClO₂:n kokonaiskulutusta.

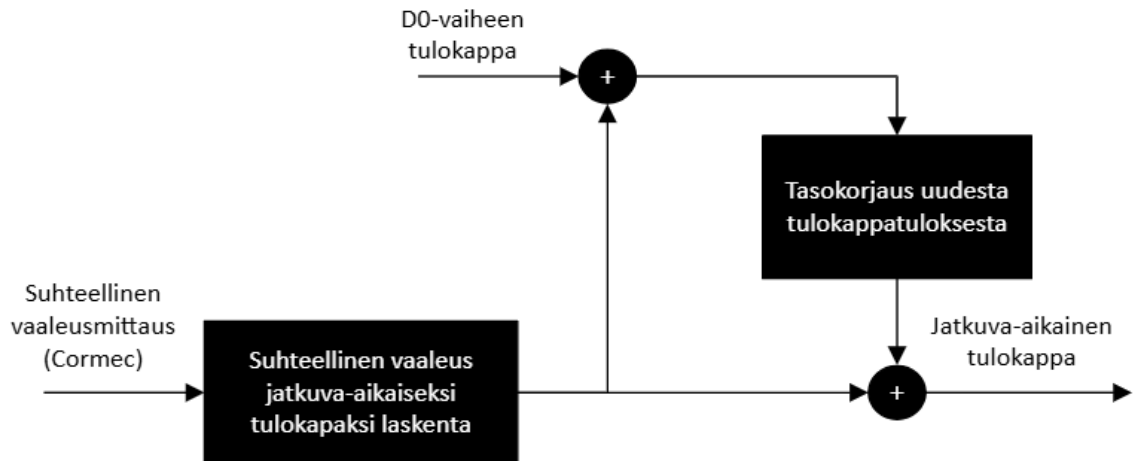
Kuvassa 42 on esitetty päivitetty aktiivi-Cl₂-annoksen laskentatapa. Päivityksen myötä aiemmin käytössä ollut kappakompensointi voitiin poistaa, sillä sen vaikutus on nyt sisällytetty uuteen kappakerroinmalliin. Lisäksi perusannoksen korjausta varten otettiin käyttöön suhteellisen vaaleuden mittaus (Cormec), jonka avulla lasketaan jatkuva-aikainen tulokappavahti. Jatkuva-aikaisen tulokapan laskentaperiaatteesta kerrotaan tarkemmin alaluvussa 7.4. Päivitettyllä säätöratkaisulla saavutettujen tulosten läpikäynti löytyy alaluvussa 7.6.



Kuva 42. Päivitetty aktiivi-Cl₂-annoslaskennan lohkokaaavioesitys.

7.4 Jatkuva-aikainen tulokappala osana annoslaskentaa

Annossäätimessä hyödynnetään suhteellisen vaaleuden mittauksen dataa jatkuva-aikaisen tulokappalan laskentaan. Tätä jatkuva-aikaista tulokappatulosta käytetään päivitetystä aktiivi-Cl₂-perusannoksen laskennassa annoskorjaukseen. Jatkuva-aikaisen tulokappalan yksinkertaistettu laskentaperuste on esitetty kuvassa 43.



Kuva 43. Laskennallisen jatkuva-aikaisen tulokappalan yksinkertaistettu lohkokaaavioesitys.

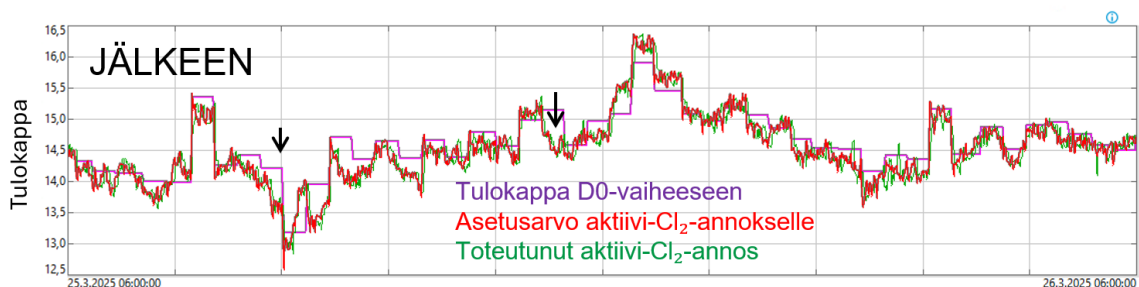
Jatkuva-aikaisen tulokappalan laskenta perustuu suhteellisen vaaleusmittauksen keskiarvotettuihin tuloksiin, joita päivitetään jatkuvasti. Merkittävämpi tasokorjaus tehdään aina, kun Fiberline-analysaattori antaa uuden D0-vaiheen tulokappatuloksen.

Kuvassa 44 on esitetty historiadataan perustuva esimerkki ClO₂-annostelun käyttäytymisestä ilman suhteellisen vaaleuden mittauksen hyödyntämistä. Tällöin aktiivi-Cl₂-annos ei seuraa asetusravoa tarkasti, koska ClO₂-virtaus ei reagoi riittävästi prosessin vaihteluun.



Kuva 44. Annossäätimen toiminta ilman suhteellisen vaaleuden mittausta aktiivi-Cl₂-annoksenlaskennassa.

Kuvassa 45 esitetään työnaikaiseen prosessidataan perustuva esimerkki ClO₂-annostelun suorituskyvyn muutoksesta suhteellisen vaaleuden mittauksen käyttöönoton jälkeen, osaksi aktiivi-Cl₂-annoksen korjausta. Tulosten perusteella toteutunut aktiivi-Cl₂-annos seuraa huomattavasti tarkemmin asetusravoa ja samalla toteutuneen ClO₂-virtauksen keskiarvotettu poikkeama asetusravoon on pienentynyt 62 % säätötarkkuuden parantumisessa.



Kuva 45. Annossäätimen toiminta suhteellisen vaaleuden mittausta hyödyntämällä aktiivi-Cl₂-annoksenlaskennassa.

Suhteellisen vaaleuden mittauksen perusteella laskettu jatkuva-aikainen tulokappia parantaa merkittävästi annossäätimen suorituskykyä. Mittaus havaitsee massan vaaleudessa tapahtuvat poikkeamat ennen Fiberline-analysointia, minkä ansiosta aktiivi-Cl₂-annosta voidaan korjata reaaliaikaisesti massan ominaisuuksien mukaisesti.

7.5 Anti-windup ominaisuuden lisäys annossäätimeen

Alaluvun 5.6 havaintojen perusteella ClO₂-virtauksensäätö D0-vaiheessa oli jatkuvasti tilanteessa, joissa säätimen annossignaali jatkoi nousuaan, vaikka ClO₂-venttiili oli jo

täysin auki (100 % ohjauksella). Tästä seurasi pitkä viive annoksen pienentymiseen. Tämä ilmiö tunnetaan säätötekniikassa nimellä windup, joka voi aiheuttaa ongelmia säätöpiirin vakaudessa ja johtaa hallitsemattomiin kemikaalimääriin prosessissa. [7][12]

Windupin estämiseksi otettiin käyttöön anti-windup ominaisuus, joka perustuu seuraaviin toimintaehtoihin: Kun ClO₂-säätöventtiilin ohjaus on yli 72 %, on estettävä säätimen tekemät lisäannoskorjaukset ylöspäin ja uusia annoskorjauksia sallitaan vasta, kun venttiilin ohjaus on pysynyt alle 72 %:n tasolla vähintään 4,5 tunnin ajan.

Tämän toteutuksen keskeiset vaikutukset ovat estää säätimen kelautuminen äärimmäisiin arvoihin, mikä parantaa annostelun vakautta ja vältetään turhaa kemikaalikulutusta, joka muutoin johtaa massan laatuvaihteluihin.

Anti-windup toiminto tukee säätimen dynamiikkaa, erityisesti silloin kun prosessin reagoivuus muuttuu äkillisesti, esimerkiksi tuotantomäärän tai tulokappaluvun vaihteluiden seurauksena.

7.6 Klooridioksidiannostelun suorituskyky parannuksien jälkeen

Tässä alaluvussa tarkastellaan klooridioksidiannostelun suorituskykyä sen jälkeen, kun suunniteltuja parannuksia on otettu käyttöön vaiheittain. Vertailu aiempaan säätöratkaisuun tehdään erityisesti välikapan vaihtelun ja ClO₂-kulutuksen näkökulmasta, jotta muutosten vaikutukset prosessin hallintaan voidaan arvioida kokonaisvaltaisesti.

Taulukossa 7 on esitetty kooste ajanjaksolta 1.3.–20.3.2025, jolloin Fiberline-analysaattorin kalibroinnit oli tehty ja jatkuva-aikainen tulokappala sisältyi annoslaskentaan. Verrattaessa tuloksia aiempaan tilanteeseen (Taulukko 3) voidaan todeta, että välikapan hajoita pieneni 0,5511 kappayksiköstä 0,3633 kappayksikköön, mikä vastaa 34 % parannusta työn aloitushetken suorituskykyyn nähden. Vaikka välikapan keskiarvo pysyi lähellä tavoitearvoa, sen vaihteluväli 5,733–2,514 osoittaa, että ClO₂-annostelu ei vielä kykene täysin kompensoimaan prosessiolosuhteiden muutoksia.

Taulukko 7. Annossäätimen suorituskyky kalibrointien jälkeen vaihtelevalla tuotannolla.

Mittaus	Yksikkö	Keskiarvo	Hajonta	Maksimi	Minimi
Pyydetty aktiivi-Cl ₂ -annos	kg/ADt	34,71	3,741	49,19	25,69
Toteutunut aktiivi-Cl ₂ -annos	kg/ADt	34,66	3,623	48,99	25,45
Valkaisun syöttövirtaus	l/s	110,40	10,690	130,90	75,53
Tulokappa		14,77	0,8197	19,05	12,95
Välikapp		3,517	0,3633	5,733	2,514

Taulukossa 8 esitetään tulokset ajanjaksolta 25.3.–26.3.2025, jolloin mittalaitteiden kalibrointi oli optimaalisessa kunnossa ja tuotanto vakaata. Tulokset kuvaavat, mihin annossäätö kykenee parhaimmillaan. Välikapan hajonta pieneni edelleen 0,3633 kappayksiköstä 0,1654 kappayksikköön, mikä tarkoittaa 54 % lisäparannusta. D0-vaiheeseen tulevan massan kappahajonnan pieneneminen 23 % edeltävässä prosessivaiheessa vaikutti osaltaan tähän kehitykseen. Lisäksi toteutuneen aktiivi-Cl₂-annoksen ja aiemman vertailujakson välillä havaittiin 4,64 kg/ADt ero, joka vastaa noin 13 % vähenemää kokonaisannoksessa. Välikapan vaihteluväli (3,905–3,189) osoittaa, että annostelu toimii jo varsin hyvin vakaisissa tuotanto-olosuhteissa.

Tulokset tukevat johtopäätöstä, että D0-vaihetta edeltävän happivalkaisun suorituskykyä kehittämällä voidaan edelleen tasoittaa tulokapan vaihtelua ja sitä kautta maksimoida klooridioksidin säästöpotentiaali.

Taulukko 8. Annossäätimen suorituskyky kalibrointien jälkeen tasaisella tuotannolla.

Mittaus	Yksikkö	Keskiarvo	Hajonta	Maksimi	Minimi
Pyydetty aktiivi-Cl ₂ -annos	kg/ADt	30,03	1,377	34,79	25,16
Toteutunut aktiivi-Cl ₂ -annos	kg/ADt	30,02	1,372	34,87	25,40
Valkaisun syöttövirtaus	l/s	103,00	4,532	117,7	95,03
Tulokappa		14,62	0,4647	15,89	13,17
Välikapp		3,476	0,1654	3,905	3,189

Taulukossa 9 esitetään kappakerroinmallin päivityksen jälkeiset tulokset ajanjaksolta 14.5.–15.5.2025. Tulokappa oli keskiarvoltaan lähes identtinen taulukon 8 kanssa, mikä parantaa tulosten vertailtavuutta. Valkaisulinjan syöttövirtaus oli selvästi suurempi, mutta siitä huolimatta annossäädin suoriutui vakaasti, osoittaen säädön toimivuuden myös

suuremmalla tuotantomäärällä. Päivitetyn kappakerroinmallin ansiosta aktiivi-Cl₂-annosta onnistuttiin vähentämään 1,99 kg/ADt. Samalla välikapan hajonta pieneni 0,1654:stä 0,123 kappayksikköön, ja välikapan keskiarvo pysyi täsmälleen asetusarvossaan. Välikapan vaihteluväli (3,69–3,15) viittaa siihen, että uusi annostelumalli toimii noin 25 % tarkemmin kuin aiemmin käytössä ollut malli. On kuitenkin huomioitava, että myös tulokapan hajonta oli 20 % pienempi, mikä on osaltaan vaikuttanut tulokseen.

Taulukko 9. Annossäätimen suorituskyky kappakerroinmallin päivityksen jälkeen

Mittaus	Yksikkö	Keskiarvo	Hajonta	Maksimi	Minimi
Pyydetty aktiivi-Cl ₂ -annos	kg/ADt	28,04	1,086	31,58	25,62
Toteutunut aktiivi-Cl ₂ -annos	kg/ADt	28,03	1,088	32,03	25,63
Valkaisun syöttövirtaus	l/s	127,00	5,189	134,90	113,30
Tulokappa		14,60	0,371	15,43	13,78
Välikappa		3,503	0,123	3,69	3,15

Yhteenvedona voidaan todeta, että suoritetuilla parannuksilla on ollut merkittävä vaikutus D0-vaiheen annossäädön suorituskykyyn. Välikapan hajonnan pienentyminen 0,5511 kappayksiköstä 0,123 kappayksikköön vastaa 78 % parannusta, mikä heijastaa selvästi tarkempaa annostelua ja massan tasalaatuisuuden parantumista. Lisäksi aktiivi-Cl₂:n kulutuksen keskimääräinen alenema tasaisessa tuotantotilanteessa oli 1,99 kg/ADt (vastaten 6,6 % kokonaisannoksesta), mikä tuo merkittäviä säästöjä kemikaalikustannuksiin. Valkaisulinjan loppupäässä mitattavan valkaistun massan vaaleushajonta pieneni 60 % D0-vaiheessa tehtyjen parannusten seurauksena.

Parannusten ansiosta D0-vaiheen säätö on nyt dynaamisempi ja kykenee reagoimaan prosessiolosuhteiden muutoksiin hallitummin. Tämä luo vakaan perustan myös valkaisu- ja seurantavaiheille, joissa tasalaatuinen massa vähentää säätötarpeita ja parantaa kokonaisprosessin hyötysuhdetta. Tulokset osoittavat, että järjestelmällinen analyysi ja tarkasti kohdennetut säätömuutokset voivat tuottaa merkittäviä parannuksia sekä teknisessä suorituskyvyssä että taloudellisessa tehokkuudessa.

8. PARANNUSEHDOTUKSET ANNOSSÄÄTÖÖN

Tässä luvussa esitetään parannusehdotuksia, joiden tavoitteena on parantaa annossäädön tarkkuutta, reagointikykyä ja prosessin kokonaistasapainoa. Ehdotukset perustuvat empiiriseen tarkasteluun sekä pohdintaan, jossa keskeisenä tekijänä on näytelinjojen tulosten painotus ja niiden vaikutus säätöstrategiaan.

8.1 Takaisinkytkennän viive tuotantomäärään mukautuvaksi

Nykyinen D0-vaiheen aktiivi-Cl₂-annostuksen säätö käyttää kiinteää 360 minuutin (6 tunnin) takaisinkytkentäviivettä, jonka aikana tiettyjen ehtojen, kuten tulo- ja välikappatulojen vakauden ja klooridioksidisäätöventtiilin ohjausasteen (< 72 %) on täytyttävä ennen uuden annosmuutoksen sallimista. Kiinteän viiveen käyttö perustuu prosessin stabiilisuuteen normaalissa tuotantoajossa. Se ei kuitenkaan ota huomioon tuotantomäärän muutoksia, jotka voivat vaikuttaa massan läpimenoon D0 – EOP-vaiheiden välillä ja siten vaikuttaa optimaaliseen hetkeen tehdä annoskorjauksia. Tämä johtaa siihen, että annostelujärjestelmä reagoi hidastetusti prosessin todellisiin muutoksiin, mikä lisää massan laadun hajontaa ja kemikaalien kulutuksen tehottomuutta.

Tuotantomäärään mukautuva takaisinkytkentäviive mahdollistaisi sen, että säätö olisi herkempi prosessin muutoksille. Mukautuvan viiveen määrittely perustuisi kahteen päätekijään: D0 – EOP-vaiheiden väliseen massan läpimenoaika ja analysaattorin näytekerroksen keston.

Analyysin perusteella lyhin mahdollinen läpimenoaika D0 – EOP-välillä on noin 130 minuuttia. Koska analysaattorin yksi näytekerros kestää 30 minuuttia ja luotettava mittaus-tulos edellyttää kolmen kierroksen keskiarvoa, mittausaikaan lisätään noin 90 minuuttia. Kokonaisuudessaan annoskorjaukseen kuluva aika olisi näin ollen noin 220 minuuttia. Prosentuaalisesti tämä tarkoittaisi noin 39 % lyhennystä nykyiseen 360 minuutin viiveeseen verrattuna.

Nopeampi takaisinkytkentä parantaisi prosessin hallintaa reagoimalla useammin prosessin muutoksiin, vähentäisi välikappaluvun hajontaa entisestään, optimoisi klooridioksidin kulutuksen, mikä näkyisi mahdollisesti kemikaalikustannusten lisääntymisenä ja nostaisi tuotteen laatua tasaisemman valkaisutuloksen kautta.

Mukautuvan viiveen käyttöönotto edellyttää lisämittausten datan yhdistämistä annossäätimen takaisinkytkennän säätöstrategiaan.

8.2 Analysaattorin näytekierrosten painotus

Fiberline analysaattorissa on käytössä kuusi näytekanaavaa, joista 4 kanavan mittaustuloksia hyödynnetään suoraan kemikaalien annossäädöissä. Nykyinen kanavien jakautuminen mahdollistaa monipuolisen prosessiseurannan, mutta hidastaa samalla säätökriittisten kohteiden mittaustietojen päivitysnopeutta.

Kanavien osittainen poiskytkentä ja säätökriittisten kohteiden priorisointi parantaisi säätöjärjestelmän vasteaikaa seuraavilla tavoilla: Mittauskierron kesto lyhenisi, jolloin säätöön käytettävät tulokset saadaan tiheämmin. Säätövirheiden korjaaminen nopeutuisi, erityisesti nopeissa prosessimuutoksissa, kuten tuotantomäärän tai tulokappaluvun vaihteluissa. Säätöpiirien kokonaisstabiilisuus paranisi, mikä vähentäisi kemikaalihyipun riskiä ja mahdollistaisi tasaisemman massan laadun.

Prosessitarkastelujen perusteella voidaan arvioida, että näytekanaavien optimointi voisi lyhentää analyysitulosten syöttöviivettä jopa 20–30 %, mikä parantaisi suoraan kemikaaliannoksen säädön tarkkuutta. Mukautetun kanavavalinnan käyttöönotto edellyttäisi analyysilaitteen konfigurointia uudelleen ja säätöstrategian päivittämistä siten, että vain tärkeimmät näytepisteet osallistuvat annossäädön palautesilmukkaan.

8.3 Malliprediktiivisen säädön hyödyntäminen

Työn aikana aiheeseen liittyvää kirjallisuutta tarkasteltaessa malliprediktiivisen säädön (MPC, *Model Predictive Control*) hyödyntäminen prosessissäädössä nousi toistuvasti esiin. Vaikka aihe sijoittuu tämän työn tarkemman tarkastelun ulkopuolelle, sitä on perusteltua lyhyesti käsitellä mahdollisena jatkokehityssuuntana. Malliprediktiivisen säädön avulla voitaisiin toteuttaa ennakoivaa ClO₂-annossäätöä, mikä voisi parantaa säätötarkkuutta ja vähentää reaktiotuotteista aiheutuvaa ympäristökuormitusta verrattuna nykyisiin menetelmiin. [16][17][23][38]

Malliprediktiivinen säätö perustuu prosessin matemaattiseen malliin, jonka avulla voidaan ennustaa tulevaa prosessikäyttäytymistä ja optimoida säätötoimenpiteet ennakolta. Tämä mahdollistaisi esimerkiksi ClO₂-annoksen ohjauksen siten, että haluttu valkaisu-teho saavutetaan tehokkaasti oikealla hetkellä, samalla kun AOX-muodostus voidaan minimoida jo ennakoivasti – ei pelkästään reaktiotuotteiden mittauksiin perustuen.

MPC:n soveltaminen klooridioksidivalkaisuun voisi tulevaisuudessa tarjota tehokkaita keinoja ClO₂-annoksen optimointiin ja ympäristövaikutusten hallintaan. Jatkotutkimuksessa olisi perusteltua tarkastella malliprediktiivisen säädön mahdollisuuksia tarkemmin.

9. YHTEENVETO

Tässä työssä esiteltiin sellutehtaan klooridioksidivalkaisu ja perehdyttiin tekijöihin, jotka vaikuttavat klooridioksidilla valkaistavan massan kemikaalikulutukseen. Työn päätavoitteina olivat D0-vaiheen ClO_2 -annossäädön kappakerroinmallin optimointi mäntymassalle, annossäätimen myötäktykennän rakenteen yksinkertaistaminen sekä suhteelliseen vaaleusmittaukseen perustuvan annoskorjauksen käyttöönotto. Optimoinnilla tarkoitetaan tässä työssä prosessien ja kemikaalimäärien säätämistä siten, että saavutetaan mahdollisimman hyvä lopputulos teknistaloudellisten tavoitteiden kannalta. Termillä ei viitata säätötekniikan tai matemaattisen optimoinnin täsmällisiin laskennallisiin menetelmiin, vaan empiiriseen prosessianalyysiin ja käytännön säätökehitykseen perustuvaan kokonaisratkaisun parantamiseen.

Optimointia varten D0-vaiheessa suoritettiin askelvastekokeita eri tulokappatasoilla ja erilaisissa tuotantotilanteissa. Näiden kokeiden avulla arvioitiin annossäätöön käytettävien mittalaitteiden tarkkuus ja suoritettiin tarvittavat kanavakohtaiset kalibrointikorjaukset. Prosessidatan perusteella kehitettiin kolmannen asteen polynominen kappakerroinmalli, joka kuvaa välikapan käyttäytymistä tulokapan perusteella normaaleissa ajo-olosuhteissa. Mallin selitysaste (R^2) oli 0,85, mikä osoittaa mallin kykenevän kuvaamaan merkittävän osan aktiiviklooriannoksen vaihtelusta tulokapan perusteella.

Uudessa säätöratkaisussa klooridioksidiannos muodostettiin kahden mekanismin avulla: myötäktykentänä Fiberline-analysaattorin mittaaman tulokapan perusteella sekä suhteelliseen vaaleusmittaukseen perustuvan annoskorjauksen avulla. Tämä ratkaisu mahdollisti annoksen säätämisen massan muuttuvien ominaisuuksien mukaisesti lähes reaaliajassa ja viiveettömämmin kuin aiemmassa säätöratkaisussa, joka perustui yksinomaan Fiberline-analysaattorin mittaustuloksiin.

Taulukossa 10 on esitetty tämän työn tutkimuskysymykset, tutkimusvaiheet, käytetyt menetelmät, saadut välitulokset sekä niihin annetut vastaukset.

Taulukko 10. Tutkimuskysymysten tuloksien yhteenveto, jossa viimeisen sarakkeen suluissa tulokset esittelevien alalukujen numerot.

Tutkimuskysymys	Tutkimusvaihe	Menetelmä	Välitulokset	Vastaus / päätulos
<i>TK1: Miten nykyisen ClO₂-annostelun heikkoudet ilmenevät D0-vaiheessa ja mitä haittoja niistä aiheutuu?</i>	Nykytilan analyysi	Dokumenttien ja säätömenetelmien tarkastelu	Ongelmakohtien tunnistus, ohituslinjan vaikutus	Poikkeama pyydetyn ja toteutuneen aktiivi-Cl ₂ -annoksen välillä 1,16 kg/ADt, välikapan poikkeama pyydetyn ja toteutuneen välillä 0,55 kappayksikköä. (5.2) Takaisinkytkennän heikko toiminta poikkeustilanteissa. (5.6) ja ClO ₂ -virtausrajoitteet. (5.3 ja 5.4)
<i>TK2: Missä määrin D1-vaiheen syötön välikappalu- vun vaihtelua voidaan pienentää tarkentamalla aktiivi-Cl₂-annoksen laskentaa D0-vaiheessa?</i>	Askelvaste- kokeet	Prosessikokeet, mittaustulokset ja vasteanalyysi	Annoksen vaikutus välikappaan, mittauksen tarkkuus, vasteaika-arviot	Välikapan hajonta pieneni 78% annossäätöön tehtyjen päivityksien sekä mittauslaitteen kalibrointien jälkeen. (7.6)
<i>TK3: Kuinka merkittävästi aktiivi-Cl₂:n kulutukseen (kg/ADt) voidaan vaikuttaa D0-vaiheessa optimoimalla annostelun ohjauksessa käytettävää kappakerroinmallia?</i>	Kappakerroinmallin päivitys	Data-analyysi ja polynomisovituksen mallinnus	Päivitetty kappakerroinmalli ja sen käyttöönotto	Annostelussa saavutettiin 1,99 kg/ADt pienempi aktiivi-Cl ₂ :n kokonaiskulutus, mikä vastaa 6,6% säästöä D0-vaiheen ClO ₂ -kulutuksessa. (7.6)
<i>TK4: Kuinka paljon ClO₂-annostelun tarkkuutta voidaan parantaa integroimalla suhteellisen vaaleuden mittaus osaksi säätöstrategiaa?</i>	Suhteellisen vaaleusmittauksen käyttöönotto	Mittaustiedon yhdistäminen annossäätöön	Vaikutus ClO ₂ -virtaussäätöön	Jatkuva-aikaisen tulo- kapan käyttö osana annoslaskenta vähensi ClO ₂ -virtaussäädön keskiarvoitettua poikkeamaa asetusarvoon verrattuna 62%. (7.4)

Kappakerroinmallin optimoinnin ja suhteelliseen vaaleusmittaukseen perustuvan annoskorjauksen käyttöönoton seurauksena D0-vaiheessa voitiin vähentää aktiivi-Cl₂:n annostelua keskimäärin 1,99 kg/ADt, mikä johti huomattavaan yliannostuksen pienemiseen ja paransi valkaisu-
kemikaalien hyötysuhdetta. Samalla D1-vaiheeseen syötetyn massan kappalu-
vun hajonta pieneni 78 %, ClO₂-virtaussäädön keskimääräinen poikkeama asetusarvosta väheni 62 % ja valkaistun massan vaaleushajonta pieneni 60 %.

Päivitetyn säätöstrategian ansiosta klooridioksidin kokonaiskulutusta saatiin vähennettyä keskimäärin 6,6 %, mikä tarkastellun valkaisuolinjan osalta vastaa arviolta yli miljoonan euron vuotuisia säästöjä kemikaalikustannuksissa.

Työn aikana tunnistettiin myös useita jatkokehityskohteita D0-vaiheen säädössä. Lisäksi D1-vaiheen ClO₂-annossäätö vaatii edelleen optimointia. Näiden säätöstrategioiden kehittäminen tarjoaa mahdollisuuden vähentää entisestään sekä massan laatuhaajontaa että klooridioksidin kulutusta koko valkaisuuketjussa.

Saatujen tulosten yleistettävyyys muihin tuotantoympäristöihin edellyttää samankaltaisia prosessiolosuhteita, mittaustekniikkaa ja säätöarkkitehtuuria. Vaikka malli on kehitetty tietyn tehtaan olosuhteisiin, se on periaatteellisesti siirrettävissä myös muihin vastaaviin prosesseihin, mikäli mittalaitteiden tarkkuus ja kalibrointi ovat riittävällä tasolla.

LÄHTEET

- [1] Karl Johan Aström, Richard M. Murray, Feedback Systems: An Introduction for Scientists and Engineers, PUP eBook-Package 2000-2015, 1st ed., Princeton University Press, 2010, 396 p. Saatavissa: <https://doi.org/10.1515/9781400828739>
- [2] Christopher J. Biermann, Handbook of Pulping and Papermaking (2nd Edition), Elsevier Science & Technology, 1996, 766 p.
- [3] Monica Ek, Görän Gellerstedt, Gunnar Henriksson, Pulping chemistry and technology, Walter de Gruyter GmbH, 2009, 474 p. Saatavissa: <https://doi.org/10.1515/9783110213423>
- [4] Endress+Hauser Group Services, Memosens CPS11E Technical information, TI01493CEN V 2.24, 2024, 12 p. Saatavissa: https://bdih-download.endress.com/files/DLA/005056A500261EEFA2BF1EDFD676BA8A/TI01493CEN_0224-00.pdf. Viitattu 18. kesäkuuta 2025.
- [5] N. Erkkilä, K. Lampela, Absolute brightness control in D-stages: the latest measurement and control technology for bleaching, Pulp & paper Canada, Vol.100 (9), 1999, 30 p.
- [6] Pedro Fardim, Papermaking science and technology. Book 6, Chemical pulping. Part 1, Fibre chemistry and technology, Suomen paperi-insinöörien yhdistys, 2011, 749 p.
- [7] Torkel Glad, Lennart Ljung, Control Theory, Multivariable and Nonlinear Methods, Taylor & Francis Group, 2000, 322 p.
- [8] Martin A. Hubbe, Jeremy R. Metts, Daphne Herмосilla, M. Angeles Blanco, Laleh Yerushalmi, Fariborz Haghghat, Petra Lindholm-Lehto, Zahra Khodaparast, Mohammadreza Kamali, and Allan Elliott, Wastewater treatment and reclamation: A review of pulp and paper industry practices and opportunities, BioRes, Vol.11 (3), 2016, p. 7953-8091. Saatavissa: [Wastewater treatment and reclamation: A review of pulp and paper industry practices and opportunities :: BioResources](#). Viitattu 18. kesäkuuta 2025.
- [9] KnowPulp V23.0, Sulfaattisellun valmistus, Kuitulinja, Valkaisu, 2025. Saatavissa: <https://www.knowpulp.com>. Viitattu 18. kesäkuuta 2025.
- [10] Mikko Koponen, Valkaisusäätojen kehittäminen sellutehtaan D0- ja D1 vaiheissa, 2008, 71 s.
- [11] Costas Kravaris, Ioannis K. Kookos, Understanding Process Dynamics and Control. 1st edition. Cambridge: Cambridge University Press, 2021, 765 p. Saatavissa: <https://doi-org.libproxy.tuni.fi/10.1017/9781139565080>
- [12] Yrjö Majanne, AUT 300 Johdatus systeemien hallintaan, Luento 12 Windup ilmiö ja sen eliminointi Anti-Windup kytkennällä, Tampereen yliopisto, Tampere, 2023, 19 s. Viitattu 11. Elokuuta 2025.

- [13] Yrjö Majanne, AUT 300 Johdatus systeemien hallintaan, Luento 13 Myötäkytketty säätö ja ristikkäisvaikutusten dekoplaus, Tampereen yliopisto, Tampere, 2023, 41 s. Viitattu 11. Elokuuta 2025.
- [14] Yrjö Majanne, AUT 300 Johdatus systeemien hallintaan, Luento 14 Kaskadi-säätö, Tampereen yliopisto, Tampere, 2023, 38 s. Viitattu 11. Elokuuta 2025.
- [15] Thomas G. Mayerhöfer, Susanne Pahlow, Jürgen Popp, The Bouguer-Beer-Lambert Law: Shining Light on the Obscure, ChemPhysChem, Vol. 21 Issue 18, 2020, p. 2029–2046. Saatavissa: <https://doi.org/10.1002/cphc.202000464>
- [16] Yoshitatsu Mori, Masahiro Watanabe, Takahiro Yamamoto, A Multivariable Pulp Brightness Control of ECF Bleaching Process by Model Predictive Control, Japan Tappi Journal, Vol.68 (10), 2014, p. 1184-1195. Saatavissa: <https://doi.org/10.2524/jtappij.68.1184>
- [17] Marcius H. de Oliveira, Use of Model Predictive Control to Optimize the Kraft-Bleaching Process, Papermart.in. Saatavissa: <https://papermart.in/use-of-model-predictive-control-to-optimize-the-kraft-bleaching-process/>. Viitattu 18. kesäkuuta 2025.
- [18] optek-Danulat, AF26 sensor, Converter Instruction Manual, optek-Manual--1004-2002-02--AF26-US-2023-01-13, 2023, 35 p. Saatavissa: www.optek.com. Viitattu 18. kesäkuuta 2025.
- [19] optek-Danulat, C4422 Converter, Instruction Manual, optek-Manual--1004-1008-02--C4422-US-2023-01-13, 2023, 228 p. Saatavissa: www.optek.com. Viitattu 18. kesäkuuta 2025.
- [20] Veli-Pekka Pyrhönen, AUT 110 Automaatio, Luento 1, Tampereen yliopisto, Tampere, 2022, 49 s. Viitattu 11. Elokuuta 2025.
- [21] Veli-Pekka Pyrhönen, AUT 110 Automaatio, Luento 4, Tampereen yliopisto, Tampere, 2022, 37 s. Viitattu 11. Elokuuta 2025.
- [22] Camilla Rööst, Per Larsson, Göran Gellerstedt, Brightness and kappa number – important variables to secure appropriate control of chemical charges in TCF- and ECF-bleaching sequences, Nordic pulp & paper research, Vol.15 (3), 2000, p. 216-220. Saatavissa: <https://doi.org/10.3183/nppri-2000-15-03-p216-220>
- [23] Atalla Sayda, James H. Taylor, Model Predictive Control of a Mechanical Pulp Bleaching Process, IFAC Proceeding Volumes, Vol.36 (19) 2003, p.293-298. Saatavissa: https://www.researchgate.net/publication/228974255_Model_predictive_control_of_a_mechanical_pulp_bleaching_process. Viitattu 18. kesäkuuta 2025.
- [24] Umit Sezgi, Janaina Resende, Lewis Shackford, Jorge L. Colodette, Marcela F. Andrade, Effects of D0-stage temperature, pH, and kappa factor on chlorine dioxide decomposition and D0-(EP)-D1 bleaching performance for eucalypt pulps, Tappi Journal, Vol.15 (4), 2016, p. 285-295. Saatavissa: <https://doi.org/10.32964/TJ15.4.285>
- [25] Douglas C. Silva, Emilio Borges, The Nernst equation: Origins and thermodynamic context, Química nova, Vol.48 (2), Article 20250029, 2025, 9 p. Saatavissa: <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20250029>

- [26] Hans Ulrich Suess, Pulp Bleaching Today, De Gruyter, Inc, 2010, 310 p. Saatavissa: <https://doi.org/10.1515/9783110218244>
- [27] Patrick Tessier, Martin Savoie, A comparison of bleach plant control strategies. Paperi ja puu, Vol. 83 (5), 2001, p. 400-404.
- [28] Patrick Tessier, Martin Savoie, Bleach plant control strategies: a comparative study - The benefits of three control strategies are discussed. Pulp and paper Canada, Vol.103, Iss.7, 2002, 28 p.
- [29] Trimble Wedge, Wedge Process Diagnostics System, Optimize industrial operations with Wedge, 2024, 3 p. Saatavissa: <https://wedge.trimble.com/brochure/>. Viitattu 11. Elokuuta 2025.
- [30] Valmet Automation, Blade Consistency Transmitter – Valmet SP, Asennusohje ja käyttäjän käsikirja K11389 V1.2, 2018, 59 s. Viitattu 18. kesäkuuta 2025.
- [31] Valmet Automation, Cormec5, Operointi ja ylläpito, K05351 V1.6, 2018, 66 s. Viitattu 18. kesäkuuta 2025.
- [32] Valmet Automation, Fiberline Analyzer, Kappamittauksen periaate, 2025, 4 s. Viitattu 18. kesäkuuta 2025.
- [33] Valmet Automation, Fiberline Analyzer, Käyttö ja huoltomanuaali, K22307 V1.1, 2022, 155 s. Viitattu 18. kesäkuuta 2025.
- [34] Valmet Automation, Fiberline Analyzer, Vaaleusmittauksen periaate, 2025, 4 s. Viitattu 18. kesäkuuta 2025.
- [35] Valmet Automation, Kappa Samplers SD501, SD502, SD505, Asennusohje & Käyttäjän käsikirja, K06635 V1.0, 2015, 42 s. Viitattu 18. kesäkuuta 2025.
- [36] Valmet Automation, Microwave Consistency Transmitter – Valmet MCA, Asennusohje ja käyttäjän käsikirja, OUL00298 V2.4, 2016, 74 s. Viitattu 18. kesäkuuta 2025.
- [37] Valmet Automation, Polarox5, Operointi ja ylläpito, K06947 V1.82, 2018, 88 s. Viitattu 18. kesäkuuta 2025.
- [38] Ma Zhichao, Chen Shaoxu, Yin Yongjun, Lu Xiaodan, Zhou Yanying, Lin Tingting, Prediction models of pulp components based on the quality indices in bleaching process, Environment, development and sustainability, Vol.23 (3), 2021, p. 4043-4060. Saatavissa: <https://doi.org/10.1007/s10668-020-00755-5>