

SÄÄTÖTEKNIIKAN LABORATORIO

**KEITTOLIPEÄ- JA MASSA-ANALYYSI
SELLUN KEITOSSA JA PESUSSA**

Jouni Ikäheimonen
Esko Juuso
Kauko Leiviskä
Sakari Murtovaara
Raimo Sutinen

Raportti B No 22, Joulukuu 2000

Oulun yliopisto
Säätötekniikan laboratorio
Raportti B No 22 Joulukuu 2000

KEITTOLIPEÄ- JA MASSA-ANALYYSI SELLUN KEITOSSA JA PESUSSA

Jouni Ikäheimonen, Esko Juuso, Kauko Leiviskä, Sakari Murtovaara
Säätötekniikan laboratorio, Oulun yliopisto,
PL 4300, 90014 Oulun yliopisto

Raimo Sutinen
ABB Industry Oy, Systems Group, Tyrnäväntie 14, 90400 Oulu

Tiivistelmä: Sellun keiton säädön kannalta keittolipeäanalyysi mahdollistaa parhaassa tapauksessa ligniinin erotuksen seurannan ja siihen liittyvän säädön halutun kapan aikaansaamiseksi. Vuokeitossa viive keittovyöhykkeen ja puskun välillä vaikeuttaa osaltaan säätöä. Lisäksi puskukapan mittausrvirheet häiritsevät säätöä. ABB:n keittolipeäanalyysaattori mittaa keittolipeästä alkaliväkevyyden johtokykymittauksella, ligniinipitoisuuden UV-absorptiolla ja kiintoainepitoisuuden taitekertoimen perusteella. Analysaattori kalibroidaan kullekin keittimelle erikseen noin kahden viikon koejakson perusteella. Analysaattorin kiintoainemäärityksellä voidaan edelleen kalibroida sen johtokykymitausta. Keiton H-tekijämallia voidaan korjata alkali- eli johtokykymäärityksellä epälineaariseksi. Analysaattorimääritysten toistettavuudet ovat hyviä, koska eri määritysten vaihtelut liukuvan keskiarvon ympärillä ovat alle 2...3,5 %.

Puskukapan mittaus on-line -analysaattorilla voidaan tehdä noin 6 minuutin välein ja kappa-analysaattoria käytetään nykyään yleisesti keittimen ja koko kuitulinjan säädöissä. Kappa-analysaattorin antama lukema poikkeaa laboratoriotapasta, koska massan kuituuntuminen alentaa analysaattorikappaa. Erot laboratorio- ja analysaattorikappojen välillä voivat olla useita kappayksikköjä. Myös muita keittoprosessin säätöä parantavia mittauksia ja laskelmia on esitetty lyhyesti ja luettelomaisesti. Eri mittauksille ja keiton H-tekijälle on käytettävissä erilaisia korjaavia tekijöitä. Lisäksi tässä tarkastelussa korostui mittausten kalibrointi ja liitännät muihin prosessin osiin hakesyötön ja pesujen kautta. Vuokeiton analysoinnissa on myös tärkeää käsitellä oikein materiaalin liike keittimessä.

Avainsanat: mustalipeä, keittolipeä, massa, kappa ja ligniini.

ISBN 951-42-5876-2
ISSN 1238-9390
ISBN 951-42-7531-4 (PDF)

Oulun yliopisto
Säätötekniikan laboratorio
Prosessi- ja ympäristötekniikan osasto
PL 4300
90014 Oulun yliopisto

SISÄLLYSLUETTELO

1	JOHDANTO.....	1
2	CLA 2000 MITTAUSTEN KÄYTTÖ KEITON SÄÄDÖSSÄ	2
2.1	Mittausten luotettavuus ja käytettävyys.....	2
2.2	Alkalimittaus.....	3
2.2.1	Alkalimittauksen kiintoainekorjaus.....	3
2.2.2	Sulfiditeetin vaikutus.....	3
2.2.3	Häiriö jäännösalkalissa – hakelaadun vaihtelu.....	4
2.2.4	H-tekijän alkalikorjaus	4
3	DELIGNIFIOINNIN ENNUSTAMINEN KINEETTISEN MALLIN AVULLA..	5
3.1	Imeytysvaihe	5
3.2	Bulkkivaihe	5
3.3	Kokonaiskiintoaine ja ligniini.....	9
3.4	CLA-mittausten käyttö.....	9
4	KAPPAMITTAUKSEN LUOTETTAVUUS JA KÄYTETTÄVYYS.....	13
4.1	Optisen on-line analysaattorin ja laboratorioanalyysin vertailu	13
4.1.1	Pesun lämpötilan vaikutus.....	13
4.1.2	Kuidutuksen vaikutus analysaattori- ja laboratoriokappoihin.....	14
4.1.3	Laimennusveden lämpötilan vaikutus.....	14
4.2	Optisen on-line kappamäärityksen luotettavuus ja käytettävyys	14
5	TÄYDENTÄVÄT MITTAUKSET JA LASKENNAT KEITON SÄÄDÖSSÄ ..	15
6	YHTEENVETO.....	16
	LÄHDELUETTELO.....	17
	LIITE: Delignifioinnin malli.....	18

1 JOHDANTO

Sellun keitossa on tavoitteena irrottaa puukuidut toisistaan poistamalla niitä yhteen sitovaa ligniiniä. Sulfaattimenetelmä perustuu vahvasti alkalisen keittonesteen, natriumhydroksidin ja natriumsulfidin liuoksen eli valkolipeän käyttöön. Ligniinin ohella keitossa liukenee myös kiintoainetta. Keittolipeäanalyysi kertoo paljon keittoprosessin etenemisestä. Keskeistä on kuitenkin selvittää, miten analyysituloksia voidaan tulkita. Tässä tutkimuksessa on tarkasteltu CLA 2000-analysaattoria, jolla voidaan mitata keittolipeän alkaliväkevyys johtokykymittauksena, ligniinipitoisuus UV-absorptiolla sekä kokonaiskiintoaine taitekertoimen (RI) perusteella.

Keiton etenemisen seurannan perusta on keiton mallinnuksessa. Keiton lopetusaika eräkeitossa ja lämpötila- ja alkaliprofiilit vuokeitossa tulisi suhteuttaa keiton etenemisen kinetiikkaan. Keiton säädön toimivuutta parantaisi edelleen, jos mallien ja jatkuvan analysoinnin välillä olisi selvä yhteys.

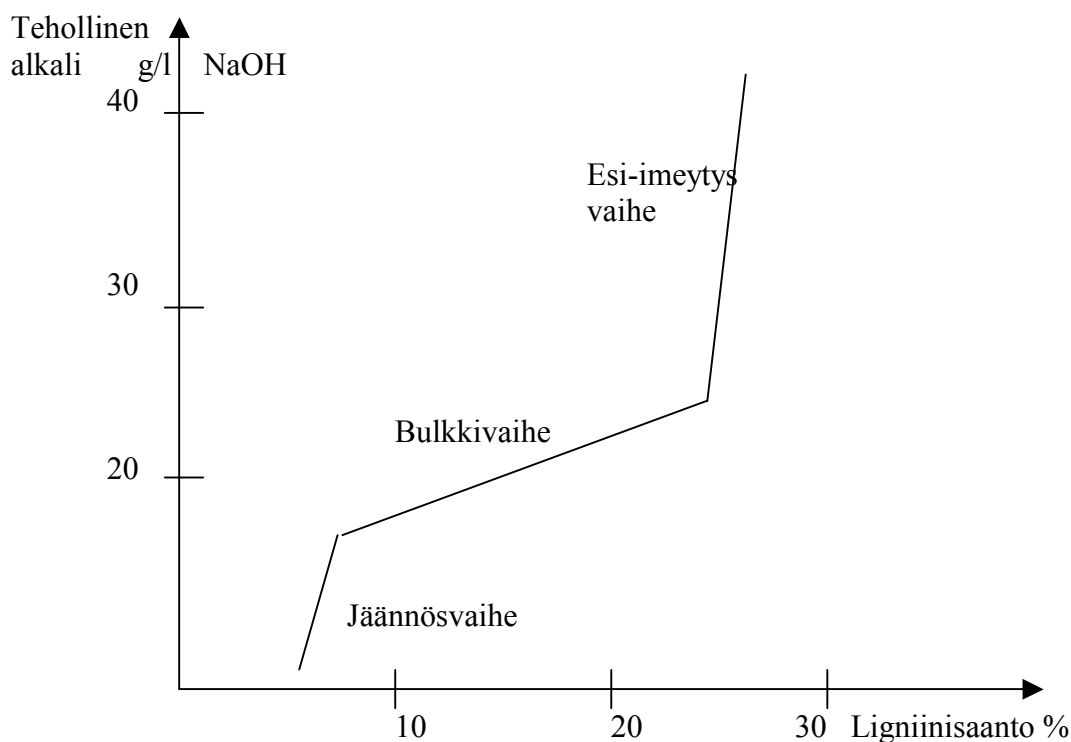
Tuotettavan massan laatu pyritään pitämään mahdollisimman hyvänä ja tasaisena. Tavallisin massan laadun seuraamisessa käytettävä suure on kappa, koska siihen on käytettävissä sekä on-line analysaattoreita että vakiintuneita laboratoriomenetelmiä. Kappamittaus on tärkein takaisinkytkentätieto keittoprosessissa. Keiton säädön täydentämiseksi on esitetty monia erilaisia lisämittauksia ja laskennallisia menetelmiä.

Puun ominaisuudet ja hakkeen laatu vaikuttavat keskeisesti keiton etenemiseen, energiankulutukseen ja tuotettavan sellun saantoon ja laatuun. Tämä on hyvin laaja ja monimutkainen kokonaisuus. Puulajikohtaiset erot on otettava huomioon etenkin puulajin vaihtojen yhteydessä. Esimerkiksi massakerroksen vajoamisnopeuden tulisi olla sopusoinnussa puun ominaisuuksien ja hakkeen laadun kanssa.

Tässä raportissa tarkastellaan CLA 2000-analysaattorin mittauksia sekä niiden tulkintaa ja käytettävyyttä keittoprosessin ohjauksessa. Tarkastelu rajoittuu vuokeittoon. Tässä yhteydessä käsitellään myös näiden mittausten ja keittoprosessin kineettisen mallin välisiä yhteyksiä. Yksinkertaisen kineettisen mallin pohjalta tarkastellaan ligniinipitoisuuden muuttumista keiton aikana. Edelleen raportissa käsitellään optisen kappa-analysaattorin tarkkuuteen vaikuttavia tekijöitä ja vertaillaan on-line analysaattoria ja laboratoriomäärittystä. Muita keittoprosessin säätöä parantavia mittauksia ja laskelmia esitellään lyhyesti ja luettelomaisesti.

2 CLA 2000 MITTAUSTEN KÄYTTÖ KEITON SÄÄDÖSSÄ

CLA-mittaukset kuvaavat keiton edistymistä eri näkökulmista. Alkalimittaus antaa periaatteessa kuvan ligniinisäonnästä, mikäli myös sulfidi-ionikonsentraatio ja lämpötila tunnetaan [5]. Bulkkivaiheessa jäännösalkalilla ja ligniinisäonnalla on lineaarinen riippuvuus (Kuva 1). Ligniinin UV-mittauksella voidaan ainakin todeta, onko ligniinisäön ajo-ohjelman ja mallin mukainen. Ellei ole, voidaan tehdä tarvittavat säätötoimet. Kokonaiskiintoaineen perusteella voidaan päätellä, onko keitto tehty loppuun saakka. Jos kokonaiskiintoaine kasvaa, vaikka ligniinin määrä keittoli-
peässä ei enää kasva, se on usein merkki siitä, että keitto on mennyt pitkäksi. Bulkkivaiheen jälkeen ligniiniä liukenee hitaammin puuaineksesta, eikä kaikkea sitä ole tarkoitus erottaa keitossa. Pitkissä keitoissa massan saanto heikkenee ja keitto kannattaa viedä tällöin päätökseen mahdollisimman nopeasti.



Kuva 1. Tehollisen alkalin pitoisuus ligniinisäön funktiona männyn sulfaattikeitossa [3].

2.1 Mittausten luotettavuus ja käytettävyys

CLA-mittausten luotettavuuden ja käyttömahdollisuuksien tarkastelussa tulee ottaa huomioon seuraavat asiat:

- Myös kiintoaineen muutos vaikuttaa alkalimittauksen tarkkuuteen ja käyttömahdollisuuksiin. Alkalimittaus voidaan kalibroida kiintoaineen perusteella tarkemmaksi (kiintoainekompensointi).

- Lineaarista bulkkivaiheen H-tekijää voidaan tarkentaa alkalikorjauksella.
- Bulkkivaiheen aloitushetken määrittäminen on vaikeaa.
- Jos vuokeittimen täyttövaiheen ohjaus tasainen, H-tekijämalli toimii yksinkin. H-tekijän laskenta aloitetaan bulkkivaiheesta. Yleensä H-tekijälaskenta on vuokeittämöllä kuitenkin huomattavasti epävarmempaa kuin eräkeittämöllä.
- Jäännösalkalin mittaaminen bulkkivaiheen alussa ja imeytyksen lopussa (yläkierto) parantaa ohjausta, jos täytössä on häiriöitä, ts. imeytyksen jälkeen jäännösalkali vaihtelee hakelaadun vaihteluiden vuoksi. Keittovaiheen lämpötila säädetään niin, että häiriöt kompensoituvat.
- Ligniinin erotuksen kinetiikka muuttuu merkittävästi bulkkivaiheen molemmiin puoliin: bulkkivaiheen alku ja eteneminen voidaan mahdollisesti mitata ja määrittää UV:llä ja päivittää H-tekijämalli tämän perusteella.
- UV-, taitekerroin- ja johtokykyymittausten toistettavuus on hyvä tai erinomainen. Toistettavuus on nykyisellä laitteella korkea (UV \pm 3.5% vaihtelu liukuvan keskiarvon ympärillä, RI & CD \pm 2% vaihtelu keskiarvon ympärillä).

CLA 2000-analysaattorin näytteenotto on jatkuvaa. Näytettä mitataan esimerkiksi 10 minuutin jaksoissa jatkuvasta näytevirtauksesta noin 9 minuuttia. Näytelinjojen pesuun ja vastapainehuuhteluun korkealla paineella kuluu 1 minuutti. Analysaattori kalibroidaan kullekin keittimelle erikseen noin kahden viikon koejakson perusteella /1/.

2.2 Alkalimittaus

CLA määrittää keittolipeän alkalipitoisuuden johtokykyymittauksen avulla. Hydroksyyli-ioni-konsentraatio (OH^-) vaikuttaa merkittävästi johtokykyyn ja vetysulfidi-ionikonsentraatio (HS^-) on vähemmän merkitsevä. Alkalimittaus kalibroidaan laboratorioanalyysien perusteella lineaarisella regressiolla /1/ ja sitä voidaan tarkentaa erilaisten kiintoaine- ja sulfiditeettikorjausten avulla. Hakelaadun muuttuminen voi aiheuttaa alkalipitoisuuden vaihtelua. Säättöä puolestaan voitaisiin tarkentaa korjaamalla H-tekijää alkalipitoisuuden perusteella.

2.2.1 Alkalimittauksen kiintoainekorjaus

Kiintoainepitoisuuden kasvu keittolipeässä todennäköisesti pienentää veden osuutta CLA-näytteessäkin. Toisin sanoen näytteen laimennussuhde veden osalta muuttuu. Alkalimittauksen kiintoainekorjaus voi perustua CLA:n kiintoainemittaukseen (total dissolved solids). Ainakin korkeiden ja matalien kiintoainepitoisuuksien vaikutus alkalimittaukseen kannattaa ottaa kalibroinnissa huomioon.

2.2.2 Sulfiditeetin vaikutus

Sulfiditeetti vaikuttaa myös lipeän johtokykyyn /3/. Mikäli keitintä ajetaan aina samalla sulfiditeetilla, johtokykyymittausta ei silloin ole tarvetta kalibroida sulfiditeetin perusteella. Samoin kuin kiintoainekorjaus, sulfiditeetin huomioiminen voisi tapahtua ottamalla ainakin korkeiden ja matalien sulfiditeettien vaikutus huomioon. Sulfiditeetti on kuitenkin vaikea määrittää nopeasti keittolipeästä, vaan se tapahtuu laboratoriossa. Tällöin sulfiditeettikorjauskin voi tapahtua vain suhteellisen harvoin suurempien tasonmuutosten yhteydessä.

2.2.3 Häiriö jäännösalkalissa – hakelaadun vaihtelu

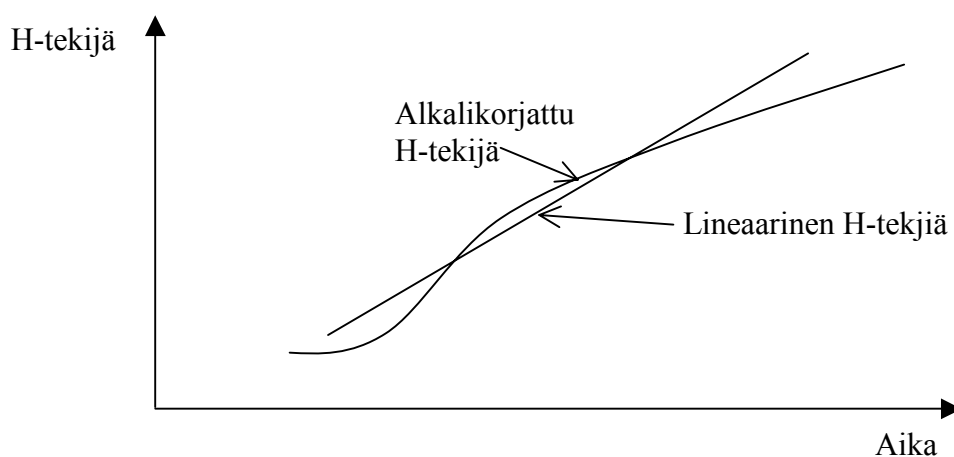
CLA:n alkalimittaus tehdään Kamyri-keittimessä tyypillisesti ylä- ja alakeittokierroista sekä paisunnasta. Yläkeittokierron alkalipitoisuuden vaihtelu silloin, kun kemikaalien annostelu on tasainen, tarkoittaa suurella todennäköisyydellä hakelaadun vaihtelua. Tätä häiriötä voidaan kompensoida muuttamalla keittolämpötilojen asetuksia seuraavissa keittovaiheissa. Mikäli kemikaaliannostelussa on häiriöitä, myös ne pyritään kompensoimaan myöhemmissä vaiheissa CLA:n alkalimittaukseen perustuen.

Keittolipeän jäännösalkalin ja ligniinisäannon välinen korrelaatio on voimakas. Keittimen säätöä pystytään parantamaan jäännösalkalimittauksella, varsinkin jos hakelaadussa tai kemikaalien annostelussa on häiriöitä /3/. Hakelaadun tai kemikaalien annostelun häiriöt aiheuttavat vaihteluita jäännösalkalissa myös eräkeitossa.

2.2.4 H-tekijän alkalikorjaus

Keiton ohjaus perustuu useimmiten H-tekijään, joka lasketaan keittoajan ja lämpötilan perusteella. Alkalipitoisuuden vaihtelu keiton eri vaiheissa vaikuttaa myös ligniinin liukenemiseen ja sen vuoksi H-tekijää kannattaa korjata alkalipitoisuuden perusteella. Tällä tavalla laskettu korjattu H-tekijä käyttäytyy kuvan 2 mukaisesti.

Kuva 2 esittää H-tekijän muodostumista parhaiten panosprosessissa ts. eräkeittimessä. Vuokeittimeen lisätään alkalia jatkuvasti ja alkalipitoisuus lienee tasaisessa ajossa vakio kussakin korkeusasemassa, mutta vuokeittimen keittovyöhykkeessä alkalipitoisuus muuttuu korkeussuunnassa joko suuremmaksi tai pienemmäksi laiteratkaisusta riippuen. H-tekijän alkalikorjaus lienee paikallaan sekä erä- että vuokeitossa.



Kuva 2. Alkalikorjattu H-tekijä ja lineaarinen H-tekijä /4/.

3 DELIGNIFIOINNIN ENNUSTAMINEN KINEETTISEN MALLIN AVULLA

Sulfaattikeiton ligniininpoistossa on kolme vaihetta: alkalinen diffuusio puuainekseen *imeytysvaiheessa* (initial phase), *bulkkivaihe* (bulk phase) ja *jäännösvaihe* (residual phase). Imeytysvaiheessa ligniini alkaa jo erottua puuaineksesta ja alkalia kuluu samalla merkittävä määrä sen imeytymisestä johtuen. Bulkkivaiheessa erottuu suurin osa ligniinistä ja ligniininpoistuminen riippuu lineaarisesti alkalien kulutuksesta. Mikäli keittoa jatketaan bulkkivaiheen yli ns. jäännösvaiheeseen, ligniinin erotus hidastuu merkittävästi.

Keiton alussa puu sisältää noin 30% ligniiniä ja imeytysvaiheessa ligniininipitoisuus laskee 20%:iin. Bulkkivaiheessa ligniininipitoisuus laskee noin 20%:sta noin 5%:iin. Jäännösvaiheessa ligniiniä on jäljellä alle 5%.

3.1 Imeytysvaihe

Imeytysvaiheen delignifiointinopeus ei riipu alkalikonsentraatiosta tai sulfiditeetista. Se riippuu vain kemikaalien diffuusiosta puuainekseen, joka riippuu puolestaan lämpötilasta, kun pH on yli 12. Imeytysvaiheen delignifioinnille voidaan kirjoittaa seuraava yhtälö /5/:

$$\frac{dL}{dt} = A\sqrt{T}e^{-E/(RT)}L \quad (1)$$

missä L on ligniininipitoisuus, % puusta,
 T on lämpötila, K,
 t on aika, min,
 A on vakio, $A = 40$, ja
 E/R on aktivaatioenergia/ kaasuvakio, $E/R = 4807$.

3.2 Bulkkivaihe

Bulkkivaiheen delignifiointinopeus riippuu ligniininipitoisuudesta puuaineksessa, alkalikonsentraatiosta, sulfiditeetista ja lämpötilasta. Bulkkivaiheen voi olettaa alkavan, kun puuaineksessa on noin 20% ligniiniä jäljellä. Yhtälö 2 esittää bulkkivaiheen ligniinin poistumista /5/:

$$\begin{aligned} \frac{dL}{dt} &= kL \\ \ln(L) &= kt \end{aligned} \quad (2)$$

missä k on vakio, joka riippuu lämpötilasta, alkalipitoisuudesta ja sulfidi-ionikonsentraatiosta.

Bulkkivaiheen delignifiointinopeus riippuu myös hydroksyyli- ja sulfidi-ionien konsentraatioista /5/:

$$\frac{dL}{dt} = Ae^{-E/(RT)}(OH^-)^a(HS^-)^b L \quad (3)$$

missä A on taajuustekijä, $A=7,49 \cdot 10^{13}$,
 E on aktivaatioenergia, $E=29863$ cal/mol,
 R on kaasuvakio, $8,314 \cdot 4,185$ cal/(mol·K),
 T on lämpötila, K,
 (OH^-) on hydroksyylikonsentraatio, mol/l,
 (HS^-) on vetysulfidikonsentraatio, mol/l, sekä
 a ja b ovat vakioita, $a = 0,5$ ja $b = 0,6$.

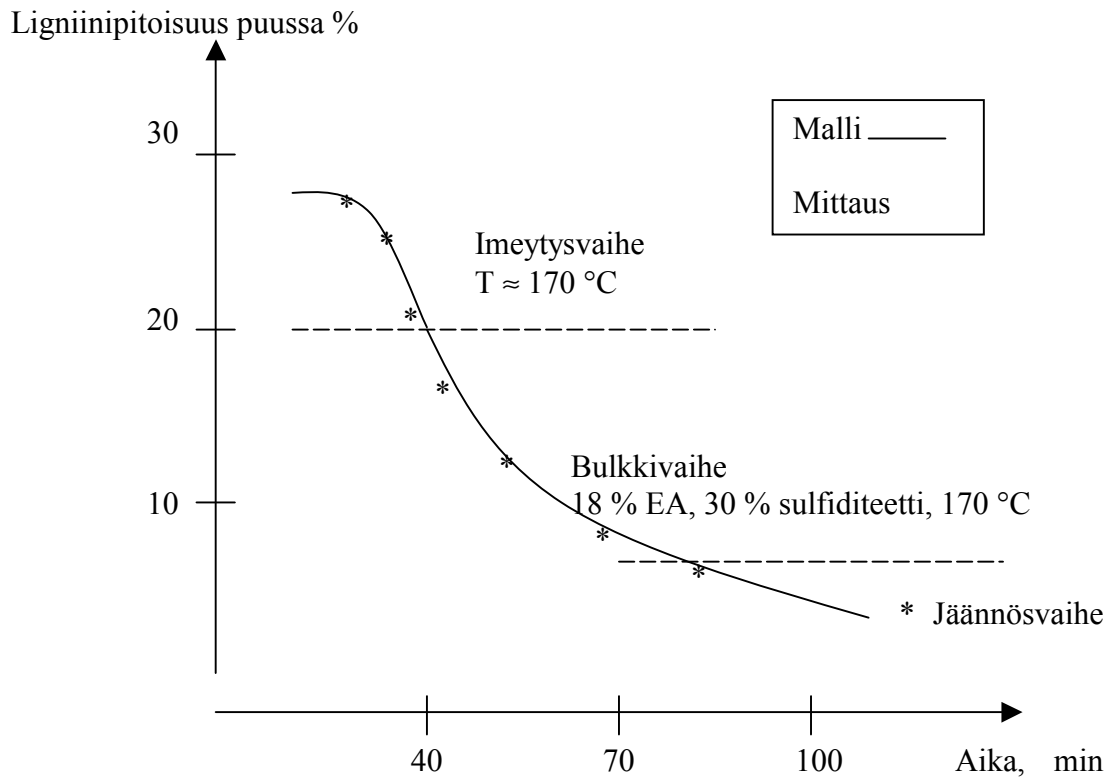
Edellä olevien yhtälöiden 1 ja 3 avulla voidaan ennustaa keiton etenemistä. Yhtälöissä on tehty seuraavia oletuksia /5/:

- keittolipeä on pseudotasapainossa hakkeen kanssa,
- kaikki Na_2S hydrolysoituu $NaOH$:ksi ja HS^- :ksi ja
- reaktiot ovat irreversiibeilejä.

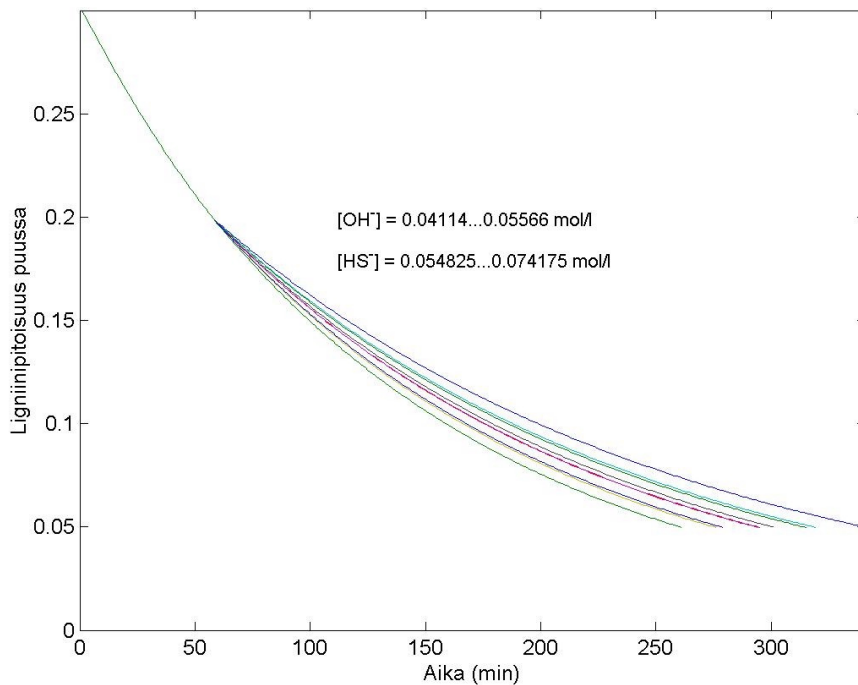
Yhtälöillä 1 ja 3 on ennustettu menestyksellä sellaisiakin keittoja, jotka eivät olleet mallin teossa mukana /5/. Kuvassa 3 on verrattu massassa jäljellä olevalle ligniinille tällä mallilla laskettuja arvoja mittauksin todettuihin massan jäännösligniinin arvoihin.

Delignifioinnin alussa puu sisältää ligniiniä noin 30% ja keittoa ei tulisi jatkaa paljon alle 5% jäännösligniinipitoisuuteen. Periaatteessa on mahdollista laskea yhtälöllä 1 imeytysvaiheen kulku ligniinipitoisuusvälillä 30–20%. Sitten yhtälöllä 3 lasketaan ligniinipitoisuusvälillä 20–5% bulkkivaiheen kulku. Malliyhtälöillä voidaan tällöin ennustaa ainakin eräkeitossa, mitä lämpötilan tai keittoajan tai alkaliannostuksen muuttaminen vaikuttaisivat. Vuokeitossa yhtälöt 1 ja 3 pitäisi täydentää ottamalla niihin mukaan tuotannon ja viipymääjan muutokset. Lisäksi yhtälöt olettavat lämpötilan vakioksi ja tästä syystä ne eivät sovi sellaisenaan vuokeittoon. Isotermisessä vuokeitossa lämpötilamuutoksia ei tarvitse periaatteessa huomioida.

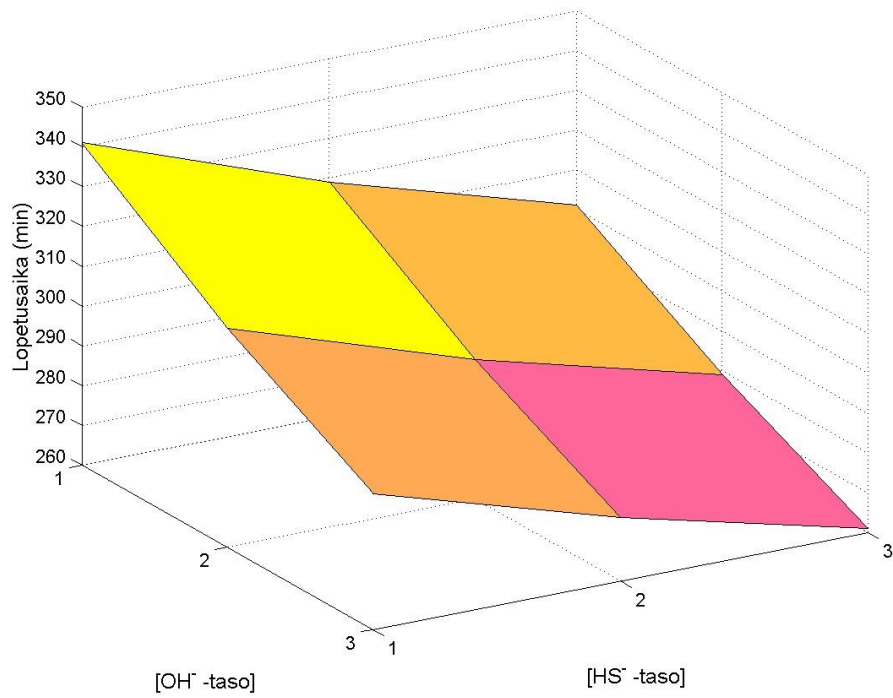
Edellä kuvatun mallin *Matlab*-koodi on esitetty Liitteessä 1. Mallin avulla on verrattu erilaisten OH^- - ja HS^- -pitoisuuksien vaikutusta delignifioitumiseen (Kuva 4) ja keiton lopetusaikaan (Kuva 5). Korkeilla pitoisuuksilla delignifioituminen tapahtuu nopeammin. Liitteen 2 koodia mukailleen on verrattu myös imeytymis- ja keittolämpötilojen vaikutusta (Kuvat 6 ja 7). Keittolämpötila vaikuttaa hyvin voimakkaasti, mutta myös imeytyslämpötilalla on vaikutus.



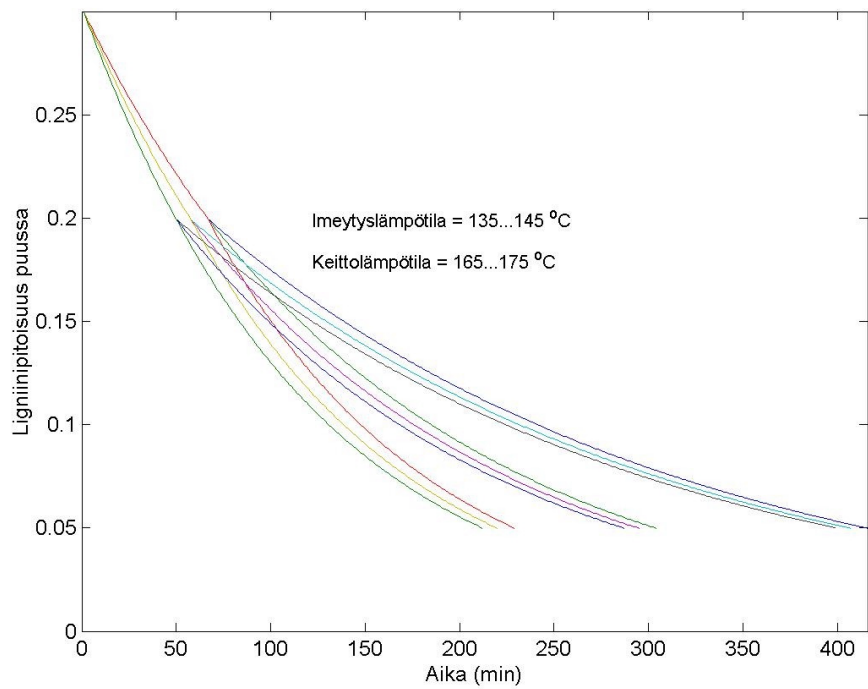
Kuva 3. Mallin avulla ennustettu ja mitattu data imeytys- ja bulkkivaiheen delignifioinnille (EA on tehollinen alkali) /5/.



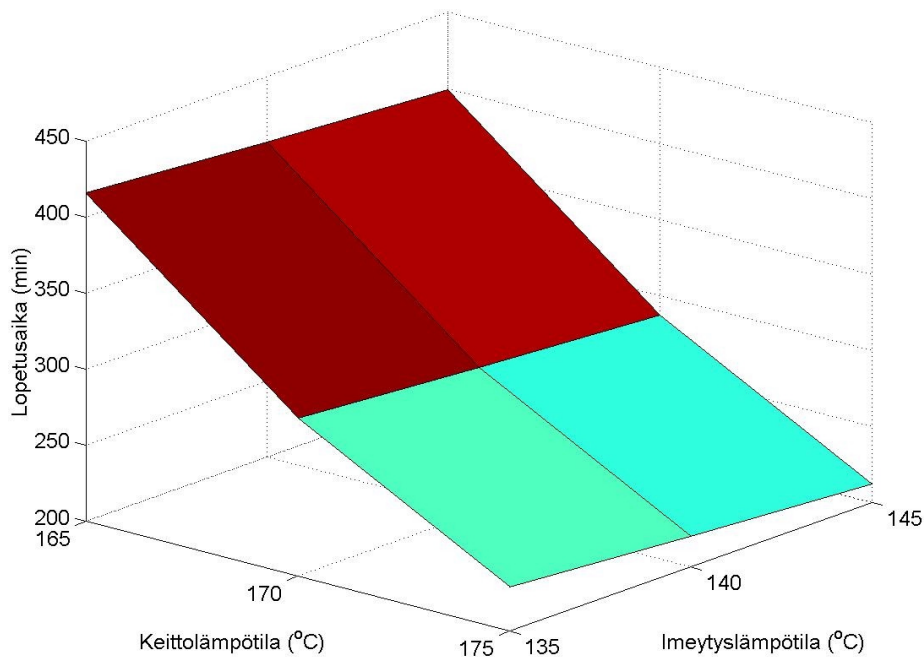
Kuva 4. Ligniiniipitoisuuden muuttuminen erilaisilla *OH*⁻- ja *HS*⁻-pitoisuuksilla.



Kuva 5. Keiton lopetusaika erilaisilla *OH*⁻- ja *HS*⁻-pitoisuuksilla.



Kuva 6. Ligniiniipitoisuuden muuttuminen erilaisissa imeytys- ja keittolämpötiloissa.



Kuva 7. Keiton lopetusaika erilaisilla erilaisissa imeytys- ja keittolämpötiloissa.

3.3 Kokonaiskiintoaine ja ligniini

Keittolipeän kokonaiskiintoaineen avulla voidaan päätellä missä vaiheessa keitto on. Yhdistämällä tämä tieto ligniinipitoisuuteen voidaan päätellä, onko massaa keitetty liikaa. Mikäli ligniinipitoisuus ei enää kasva ja kuitenkin kokonaiskiintoaine keittolipeässä kasvaa, se on usein merkki liiasta keittämisestä. Ylikeitoissa jäännösligniini erottuu hitaasti ja keitto pilkkoo puukuituja nopeammin kuin bulkkivaiheessa. Tämän seurauksena massan saanto ja lujuusominaisuudet heikkenevät.

3.4 CLA-mittausten käyttö

Sellun keiton säädön kannalta keittolipeäanalyysi mahdollistaa ligniinin erotuksen seurannan ja siihen liittyvän säädön halutun kappan aikaansaamiseksi. Vuokeitossa viive keittovyöhykkeen ja puskun välillä vaikeuttaa osaltaan keiton säätöä. Lisäksi puskukappan mittausvirheet häiritsevät säätöä. Keiton H-tekijämallia voidaan korjata alkali- eli johtokykyjärityksellä epälineaariseksi.

CLA 2000-analysaattorilla voidaan mitata malliyhtälöiden 1 ja 3 keittolipeän alkali- ja ligniinikonsentraatioita. Ligniinikonsentraatiot eivät ole kuitenkaan suoraan verrattavissa toisiinsa, sillä CLA mittaa ligniinipitoisuutta keittolipeästä ja yhtälöt 1 ja 3 ilmaisevat puuaineessa jäljellä olevaa ligniiniä. Toisin sanoen samalla kun puuaineksen ligniinipitoisuus laskee, niin keittolipeän ja CLA:n mittaaman ligniinin pitoisuus kasvaa. CLA-mittauksilla voidaan periaatteessa ennustaa keittoa eteenpäin valmiin mallin mukaan. Ennustuksessa yhtälöiden 1 ja 3 ligniinipitoisuus pitäisi tulkita eri etumerkillä CLA:ssa ja sen vahvistus olisi määritettävä CLA:ta vastaavaksi. Toisaalta voi olla

mahdollista laskea ligniini suoraan yhtälöistä 1 ja 3, jolloin CLA-ligniininimäätitys ohitetaan ja tyydytään ennustamaan puuaineessa olevaa ligniiniä.

Seuraavassa on esimerkki CLA-johtokykymittauksen muuntamisesta OH^- - ja HS^- -pitoisuuksiksi. Esimerkkiin kannattaa suhtautua erittäin kriittisesti, koska mm. reaktioyhtälöt ja niissä olevat kertoimet on haettu ainoastaan siten, että aine- ja varaustase ovat tasapainossa. Jos tästäkin huolimatta esimerkin avulla voidaan CLA-johtokyky lausua muuntokertoimien avulla OH^- - ja HS^- -pitoisuuksina, niin keiton seuranta yhtälöillä 1 ja 3 voi onnistua.

CLA:n johtokyky kalibroidaan määrittämään joko aktiivista tai tehollista alkalia. Tavallisesti CLA:n johtokyky antaa tehollisen alkalin. Alkalimäärittämisessä käytetään referenssinä Na_2O :a tai $NaOH$:a. Seuraavassa on laskettu CLA:n johtokyky, reaktioyhtälöiden ja reaktioyhtälöiden stokiometristen kertoimien avulla CLA:n johtokyky-määrittämiselle muuntokertoimet määritettäessä OH^- - ja HS^- -pitoisuuksia. CLA:n johtokyky-määrittämisessä yksikkö on (g/l Na_2O) tai (g/l $NaOH$). Muuntokertoimet riippuvat myös käytetystä CLA:n yksiköstä eli onko referenssinä Na_2O vai $NaOH$. Saatujen muuntokertoimien avulla voidaan parhaassa tapauksessa laskea suoraan OH^- - ja HS^- -pitoisuudet keitossa ja käyttää näitä pitoisuuksia delignifiointinopeuden ennustamisessa yhtälössä 3.

Rikki esiintyy sulfaattikeitossa HS^- -ioneina pH-alueella 7–13. Bulkkivaiheen delignifioinnissa pH on noin 10 eli rikki on pääasiassa HS^- -ioneina. Sulfidi-ioni dissosioituu vedessä seuraavasti:



eli sulfidi-ionit kasvattavat keiton OH^- -ionipitoisuutta. Dissosioituminen on Na_2S :llä täydellistä eli reaktion tasapaino on kokonaan oikealla. Tästä syystä rikkilisäystä vastaava ainemäärä voidaan kokonaisuudessaan lisätä OH^- -ionien ainemäärään. Alkaliannostusta kuvataan pääasiassa aktiivisena tai tehollisena alkalina.

Aktiivinen alkali (AA) määritellään yhtälöllä:



ja tehollinen alkali (EA) yhtälöllä:



Aktiivisen alkalin molekyylipaino on:

$$M_{AA} = 23 + 16 + 1 + 2 \cdot 23 + 32 \text{ g/mol} = 40 + 78 \text{ g/mol} = 118 \text{ g/mol}$$

Tehollisen alkalin molekyylipaino on:

$$M_{EA} = M_{AA} - 78/2 \text{ g/mol} = 118 - 39 \text{ g/mol} = 79 \text{ g/mol}$$

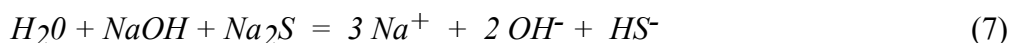
Na₂O:n molekyylipaino on :

$$M_{Na_2O} = 2 * 23 + 16 \text{ g/mol} = 46 + 16 \text{ g/mol} = 62 \text{ g/mol}$$

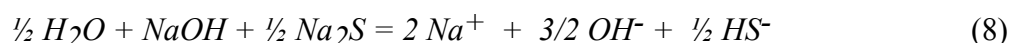
NaOH:n molekyylipaino on:

$$M_{NaOH} = 23 + 16 + 1 \text{ g/mol} = 40 \text{ g/mol}$$

Aktiivisen alkalien stokiometrinen hajoamisreaktio on:



Tehollisen alkalien stokiometrinen hajoamisreaktio on:



Massan, moolimassan ja ainemäärän välille voidaan kirjoittaa riippuvuus:

$$\begin{aligned} m &= M * n \\ \Leftrightarrow n &= m / M \end{aligned} \quad (9)$$

jossa *m* on massa,
M on moolimassa, ja
n on ainemäärä.

Yhtälön 9 ja referenssin (Na₂O tai NaOH) molekyylipainon avulla saadaan CLA:n johtokyky muutettua aktiiviseksi alkaliksi:

$$m_{AA}(Na_2O-ref.) = CLA \text{ g/l} * M_{AA} / M_{Na_2O} = CLA \text{ g/l} * 118 / 62 = CLA \text{ g/l} * 59 / 31 \quad (10)$$

$$m_{AA}(NaOH-ref.) = CLA \text{ g/l} * M_{AA} / M_{NaOH} = CLA \text{ g/l} * 118 / 40 = CLA \text{ g/l} * 59 / 20 \quad (11)$$

jossa CLA on johtokykymäärityksen lukuarvo yksikössä g/l.

Samoin tehollinen alkali voidaan laskea kuten aktiivinen alkali edellä:

$$m_{EA}(Na_2O-ref.) = CLA \text{ g/l} * M_{EA} / M_{Na_2O} = CLA \text{ g/l} * 79 / 62 \quad (12)$$

$$m_{EA}(NaOH-ref.) = CLA \text{ g/l} * M_{EA} / M_{NaOH} = CLA \text{ g/l} * 79 / 40 \quad (13)$$

Nyt aktiivisen alkalien ainemäärä saadaan yhtälöstä 9:

$$n_{AA}(Na_2O-ref.) = m_{AA} / M_{AA} = CLA * (118 / 62) / 118 \text{ mol/l} = CLA * 1 / 62 \text{ mol/l} \quad (14)$$

tai

$$n_{AA}(\text{NaOH-ref.}) = m_{AA} / M_{AA} = \text{CLA} * (118/40) / 118 \text{ mol/l} = \text{CLA} * 1/40 \text{ mol/l} \quad (15)$$

Samoin tehollisen alkalin ainemäärä voidaan laskea yhtälöstä 9:

$$n_{EA}(\text{Na}_2\text{O-ref.}) = m_{EA} / M_{EA} = \text{CLA} * (79/62) / 79 \text{ mol/l} = \text{CLA} * 1/62 \text{ mol/l} \quad (16)$$

tai

$$n_{EA}(\text{NaOH-ref.}) = m_{EA} / M_{EA} = \text{CLA} * (79/40) / 79 \text{ mol/l} = \text{CLA} * 1/40 \text{ mol/l} \quad (17)$$

Reaktioyhtälön 7 kertoimista voidaan määrittää OH^- - ja HS^- -pitoisuudet yksikössä mol/l, kun CLA:n johtokyky määrittää aktiivisen alkalin yksikössä g/l:

$$[\text{OH}^-]_{AA} = 2 * n_{AA}(\text{Na}_2\text{O-ref.}) = 2 * \text{CLA} * 1/62 \text{ mol/l} = \text{CLA} * 1/31 \text{ mol/l} \quad (18)$$

tai

$$[\text{OH}^-]_{AA} = 2 * n_{AA}(\text{NaOH-ref.}) = 2 * \text{CLA} * 1/40 \text{ mol/l} = \text{CLA} * 1/20 \text{ mol/l} \quad (19)$$

ja

$$[\text{HS}^-]_{AA} = 1 * n_{AA}(\text{Na}_2\text{O-ref.}) = \text{CLA} * 1/62 \text{ mol/l} \quad (20)$$

tai

$$[\text{HS}^-]_{AA} = 1 * n_{AA}(\text{NaOH-ref.}) = \text{CLA} * 1/40 \text{ mol/l}. \quad (21)$$

Reaktioyhtälön 8 kertoimista voidaan määrittää OH^- - ja HS^- -pitoisuudet yksikössä mol/l, kun CLA:n johtokyky määrittää tehollisen alkalin yksikössä g/l:

$$[\text{OH}^-]_{EA} = 3/2 * n_{EA}(\text{Na}_2\text{O-ref.}) = \text{CLA} * 3/124 \text{ mol/l} \quad (22)$$

tai

$$[\text{OH}^-]_{EA} = 3/2 * n_{EA}(\text{NaOH-ref.}) = \text{CLA} * 3/80 \text{ mol/l} \quad (23)$$

ja

$$[\text{HS}^-]_{EA} = 1/2 * n_{EA}(\text{Na}_2\text{O-ref.}) = \text{CLA} * 1/124 \text{ mol/l} \quad (24)$$

tai

$$[\text{HS}^-]_{EA} = 1/2 * n_{EA}(\text{NaOH-ref.}) = \text{CLA} * 1/80 \text{ mol/l}. \quad (25)$$

CLA-mittausten avulla on ennustettu tuotetun massan kappalukua perinteisessä vuokeitossa /6, 7/.

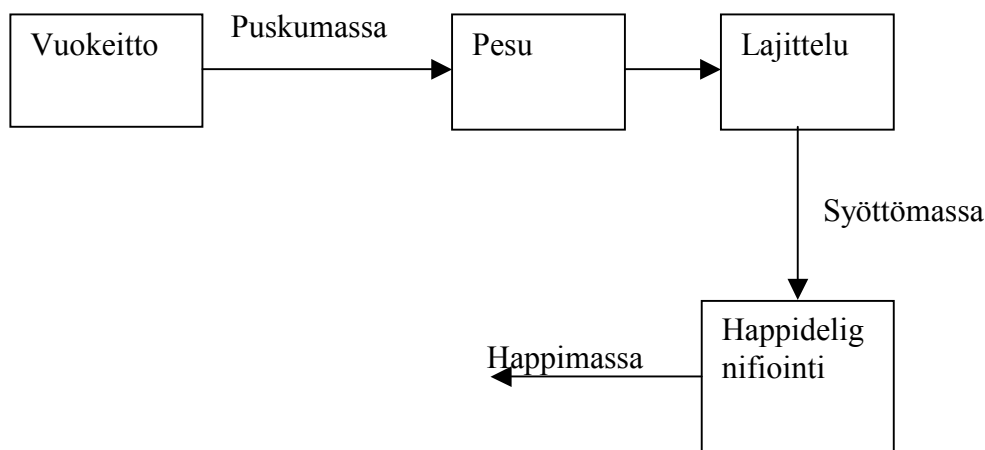
4 KAPPAMITTAUKSEN LUOTETTAVUUS JA KÄYTETTÄVYYS

Kappa voidaan määrittää joko laboratorioanalyysin tai on-line mittauksen avulla:

- *Kapan laboratoriomääritys* on periaatteessa tarkka, noin kahden tunnin välein tehtävä, valmis standardi, mutta sitä ei voi käyttää pitkän viiveen vuoksi suoraan säädössä. Yleisimmin käytetty perinteinen menetelmä on mallireferenssisäätö, johon liittyvät ongelmat ovat lähinnä työläs viritys ja mallin pitkän aikavälin ylläpidettävyys.
- *Optinen kappamittaus* on oikein toteutettuna tarkka – periaatteessa tarkempi kuin laboratorionalyysi. Ongelmia voi olla lähinnä edustavuudessa (mittauspaikka yms.). Lisäksi viime aikoina on tullut esille eräitä erityiskysymyksiä. Luotettavuusvertailussa voisi katsoa datan perusteella hajonnat ja verrata laboratoriokappoihin, jos löytyy sopivaa dataa.

4.1 Optisen on-line analysaattorin ja laboratorioanalyysin vertailu

Seuraavassa on referoitu viitteessä /8/ esitettyjä tuloksia optisen on-line-kappamittarin ja laboratoriomääritysten vertailusta. Viitteessä on rajoitettu tutkimaan massan laadun ja ajotavan, ts. pesulämpötilan, kuidutusajan ja laimennuslämpötilan vaikutuksia /8/. Kappamittauksia tarkasteltiin kolmesta prosessipaikasta, joiden massoista käytettiin seuraavia nimityksiä (Kuva 8): puskumassa, syöttömassa ja happimassa.



Kuva 8. Prosessikuvaus on-line analysaattorilla ja laboratoriomäärityksellä suoritettujen kappalukujen vertailussa /8/.

4.1.1 Pesun lämpötilan vaikutus

Massan pesussa käytettävän pesuveden lämpötilalla ei ole suurta merkitystä kappamäärityksiin 60°C alemmissa lämpötiloissa. Lämpötilavälillä 20–60°C lämpötilan vaikutus on mäännällä noin yhden ja koivulla noin puoli kappayksikköä. Yli 70°C:n lämpötilassa tapahtuvassa pesussa ligniinin diffuusionopeus riippuu lämpötilasta enemmän. On-line analysaattorin tapauksessa lämpötilalla ei havaittu olevan vaikutusta kappalukuun pesuveden lämpötila-alueella 50–60°C /8/.

4.1.2 Kuidutuksen vaikutus analysaattori- ja laboratoriokappoihin

Kuidutus laskee analysaattorin määrittämää kappalukua puskumassalla neljästä viiteen kappayksikköä, syöttö- ja happimassalla muutos on pienempi /8/. Koivulla muutos tapahtuu heti kuidutuksen alkaessa ja männyllä muutos on sitä suurempi, mitä enemmän kuidutetaan. Analysaattorikappaluvun lasku massaa kuidutettaessa johtuu mekaanisen työn aiheuttamasta pesutoimintojen tehostumisesta. Mekaaninen työ hajottaa kuitukimppuja ja edistää ligniinin aineensiirtoa lumenista pesunesteeseen. Koivulle riittää rakenteensa vuoksi pienikin kuidutus rikkomaan suuren määrän kuitukimppuja, mutta männyn kuituuntuminen kuidutusajan suhteen sen sijaan on koivua tasaisempaa.

Laboratoriomäärittelyissä mäntymassan kappaluku sen sijaan kasvaa kuidutuksessa siitä syystä, että kuidutus hajottaa kuitukimppuja ja tikkuja. Tämän seurauksena kaliumpermanganaatti ja ligniini reagoivat enemmän ja kappaluku kasvaa. Laboratoriomäärittelyssä kuidutuksen kappalukua kasvattava vaikutus on ilmeisesti suurempi kuin analysaattorilla näkyvä kappaluvun pieneneminen. Koivun laboratoriomäärittelyksillä kuidutuksen vaikutusta ei voitu tutkia tarkemmin, koska koivumassa kuituuntuu jo määrittelyksen yhteydessä merkittävästi /8/.

4.1.3 Laimennusveden lämpötilan vaikutus

Kappanäytteen laimennuksessa käytettävän veden lämpötilalla ei ole vaikutusta analysaattorimäärittelykseen tyypillisissä käyttölämpötiloissa. Laboratoriomäärittelyksissä voidaan havaita kappaluvun alenevan käytettäessä kuumia laimennusvesiä. Lämpötilavälillä 20–50°C kappaluku ei riipu merkittävästi näytteensiirtoveden lämpötilasta /8/.

4.2 Optisen on-line kappamäärittelyksen luotettavuus ja käytettävyys

Optinen on-line kappamäärittely eli analysaattorikappamääritys riippuu voimakkaasti massan kuituuntumisesta. Puskumassassa (Kuva 8) kuituuntumisella on analysaattorikappamääritykseen suurempi merkitys kuin happivaiheeseen menevässä syöttömassassa ja siitä lähtevässä happimassassa. Mikäli kuituuntumisen olisi aina samanlaista eri prosessivaiheissa, ei on-line analysaattoria välttämättä tarvitsisi virittää sen mukaan.

Käytännössä analysaattorimäärittely korjattaisiin lisäämällä neljästä viiteen kappayksikköä niihin määrittelyksiin, joissa kuituuntuminen on merkittävää. Koivulla kuituuntumisen eteneminen on erilainen mäntyyn verrattuna. Koivu kuituuntuu merkittävästi jo vähäisellä mekaanisella työllä, mänty taas kuituuntuu mekaanisen työn kasvun myötä.

Optinen on-line kappamäärittely on luotettava, jos se huomioi massan kuituuntumisen eikä pesemöllä käytettävän pesunesteen lämpötila vaihtele paljon eikä pesunesteen lämpötila ole yli 70°C /8/. On-line kappamääritystä voidaan käyttää prosessin säädössä sekä keittämöllä että pesemöllä, mikäli se toimii luotettavasti. Sellutehtailla on käytäntönä tehdä laboratoriomäärittelyksiä on-line määrittelysten rinnalla, koska näin saadaan ainakin yksi vertailukohta on-line kappamääritykselle.

5 TÄYDENTÄVÄT MITTAUKSET JA LASKENNAT KEITON SÄÄDÖSSÄ

Keiton säätöä on esitetty täydennettävän monilla erilaisilla lisämittauksilla ja laskennallisilla menetelmillä:

- Hakesyötön parempi määrittely, johon sisältyy kosteus, palakoko, pakkaustiheys pasutusastiassa, pasutusaika ja pasutuslämpötila. Tämä on vaikeaa eikä oikein onnistu ainakaan nyky menetelmillä. Hakkeen laatusuureiden määrittely on “ikuisuus kysymys”.
 - Tarkempi H-tekijän laskenta imeytys-, lämmitys-, keitto- ja pesuvaiheissa sekä tarkempi keittovaiheen viipymääjän laskenta, jos H-tekijään lasketaan vain keittovaihe.
 - H-tekijän alkalikorjaus on varsinkin eräkeittämöillä jo yleisesti käytössä.
 - Keittovaihetta seuraavan pesun parempi hallinta, jolloin seurataan pesunesteen sisältämän kiintoaineen pitoisuutta esimerkiksi heikkomustalipeässä, laimennussuhdetta ja pesunesteen lämpötilaa.
 - Puulajikohtaiset hakepinnan korkeus – tuotanto – viipymäaika mallit ovat tarpeen, koska eri puulajella on erilainen tiheys ja siksi ne vajoavat eritavoin vuokeittimessä. Puulajin vaihto vuokeitossa tiheämpään nopeuttaa kevyemmän massakerroksen vajoamista ja aiheuttaa näin pienemmän viipymääjän, joka tulisi ottaa huomioon /9/. Tähän tarvittavat tiedot saadaan yleensä laitevalmistajilta.
 - Optisen on-line kappa-analysointin virittäminen massan kuituuntumisen mukaan /8/ (H-tekijä, hakkeen palakoko, ...)
 - takaisinkytkentätieto luotettavammaksi,
 - suuremmalla taajuudella, esimerkiksi 1 minuutin välein, tapahtuva puskukapan mittaus ja sen takaisinkytkentä vuokeittimen keittolämpötilan säädölle, lisäksi Smith-prediktorilla kompensoitu kuollut aika ja kappamallin päivitys.
- Kuitenkin yhden minuutin näyteväli kappamittauksessa näyttää mahdottomalta saavuttaa. Myös mallin ryömimisen on todettu olevan ongelma.
- Lämpötilamittausten kalibrointi vähintäänkin anturin vaihtuessa on välttämätöntä. Kalibroinnit tulisi saada kuntoon myös muilla mittauksilla (takometrit, johtokyky, virtaus, sakeus, kosteus, UV-absorptio, taitekerroin, ...).

6 YHTEENVETO

Raportissa tarkasteltiin kirjallisuuden ja aikaisempien selvitysten pohjalta CLA 2000 keittolipeäanalyysointilaitteen mittauksien tulkintaa ja luotettavuutta sekä niiden käyttökelpoisuutta keittämön säädössä. Laitteella voidaan mitata keittolipeän alkaliväkevyyden johtokykyä mittauksena, keittolipeän ligniinipitoisuus UV-absorptiolla sekä kokonaiskiintoaine taitekertoimen perusteella.

Raportissa tarkasteltiin keiton etenemistä myös delignifointia kuvaavan kineettisen mallin avulla. Kineettisen mallin ja CLA 2000 analyysointilaitteen mittausten vertailun pohjalta johdettiin muuntokertoimet, joiden avulla voidaan laskea CLA-mittauksista OH⁻- ja HS⁻- pitoisuudet keitossa.

Kappamittaus on tärkein takaisinkytkentätieto keittoprosessissa. Raportissa käsiteltiin optisen kappa-analyysointilaitteen tarkkuuteen vaikuttavia tekijöitä sekä vertailtiin on-line kappamittauksen ja laboratoriomääritysten käyttökelpoisuutta. Erot laboratorio- ja analyysointilaitteiden välillä voivat olla useita kappaprosentteja. Myös muita keittoprosessin säätöä parantavia mittauksia ja laskelmia on esitetty lyhyesti ja luettelomaisesti. Eri mittauksille ja keiton H-tekijälle on käytettävissä erilaisia korjaavia tekijöitä. Lisäksi tässä tarkastelussa korostui mittausten kalibrointi ja liitännät muihin prosessin osiin hakesyötön ja pesujen kautta. Vuokeiton analysoinnissa on myös tärkeää käsitellä oikein materiaalin liike keittimessä.

LÄHDELUETTELO

1. Lemmetti A., On-line analysis of kraft cooking liquor with the CLA 2000 – Cooking liquor analyzer, Master's Thesis, Oulu, 1996, University of Oulu, Department of Process Engineering, 66 p.
2. Luukkonen M., CLA 2000:n tehdaskokeet Sunila Oy:ssä, Exéns Development Oy, 1994, 9 s. (julkaisematon)
3. Rekunen S., Jutila E., Lähteenmäki E., Lönnberg B., Virkola N.-E., Examination of reaction kinetics in Kraft cooking, Paperi ja puu, 62(1980)2, s. 80-90.
4. Luukkonen M., CLA 2000 Sunilan testit / K. Haataja, Exéns Development Oy, 1995, 9 s. (julkaisematon)
5. Vanchinathan S., Krishnagopalan G.A., Kraft delignification kinetics based on liquor analysis, Tappi Journal 78(1995)3, pp. 127-132.
6. Lemmetti A., Leiviskä K., Sutinen R., Kappa number prediction based on cooking liquor measurements. Report A No 5, May 1998, Control Engineering Laboratory, University of Oulu, Oulu, 1998, 31 p.
7. Murtovaara S., Juuso E., Sutinen R., Leiviskä K., Modelling of pulp characteristics in kraft cooking. Report A No 9, December 1999. Control Engineering Laboratory, University of Oulu, Oulu, 1999, 20 p.
8. Jämsén J., Keitto-olosuhteiden, massan käsittelyn ja pesun vaikutus massa-analysaattorin optisiin mittausominaisuuksiin, Diplomityö, Kajaani, 1995, Oulun yliopisto, Prosessiteknikan osasto, 105 s.
9. Tikka P.O., Kuusela M. J., Saarenpää M.S., New Methods to Master Continuous Digesters, CPPA Control Systems 88, Preprints, April 1988, Montreal.

LIITE: Delignifioinnin malli

```
%  
% M-file laskee ligniinipitoisuuden johon päädytään,  
mikäli  
% lämpötilaa, keittoaikaa tai alkaliannostusta muutetaan  
% tai vaikka ei muutetakaan. Alussa puuaineen  
ligniinipitoisuus  
% on 30 %. Imeytyksessä ligniinin poistuminen riippuu  
vain lämpötilasta  
% yli 12 pH:ssa. Bulkkivaihe alkaa ligniinipitoisuudesta  
20 %  
% ja se päättyy pitoisuuteen 5 %. Keiton jäännösvaiheessa  
% ligniinipitoisuus on alle 5 % eikä keittoa ole syytä  
jatkaa.  
%  
L0 = 0.30;           % ligniinipitoisuus alussa  
A1 = 40;             % imeytysvaiheen kokeellinen vakio  
yhtälöstä 1  
T1 = 140+273;       % imeytysvaiheen lämpötila (K), 140C  
oletus  
k1 = 4807;          % E/R imeytysvaiheessa yhtälöstä 1  
  
A2 = 7.49e13;        % bulkkivaiheen kokeellinen vakio,  
taajuustekijä,  
E2 = 29863;         % bulkkivaiheen aktivointienergia  
(cal/mol)  
R = 8.314/4.185;    % kaasuvakio (cal/mol/K), 1 cal = 4.185  
J  
T2 = 170+273;       % bulkkivaiheen lämpötila (K), 170C  
oletus  
OHk = 0.0484;       % OH ionipitoisuus bulkkivaiheessa,  
keskiarvo 3g/l  
                    % Na2O = 3/62 mol/l =0.0484 mol/l  
HSk = 0.0645;       % HS ionipitoisuus bulkkivaiheessa,  
keskiarvo 4g/l  
                    % Na2O = 4/62 mol/l =0.0645 mol/l  
q = 0.5;            % OH ionipitoisuuden eksponentti  
bulkkivaiheessa  
b = 0.6;            % HS ionipitoisuuden eksponentti  
bulkkivaiheessa  
  
t = 600;            % maksimikeittoaika (min) imeytys+  
bulkkivaihe  
                    % + jäännösvaihe  
dt = 1;             % aika-askel (1 min)  
i=0; j=0; err=0; tend=0; timp=0; % muuttujien nollaus  
  
imax=ceil(t/dt);    L=zeros(1,imax); % alustetaan  
ligniinipitoisuus  
L(1)=L0;            % annetaan alkuarvo
```

```

c=[.85 1 1.15]; n=0;

for k=1:3
    OH=c(k)*OHk;
    for j=1:3,
        HS=c(j)*HSk; L=NaN*ones(1,imax); L(1)=L0; n=n+1;
        for i=1:imax-1
            % imeytysvaihe, yhtälö 1
            dL(i)=A1*sqrt(T1)*exp(-k1/T1)*L(i)*dt;
            if L(i) < 0.2
                err=0.2-L(i);
                if err < 0.005, timp(k,j)=i; end;
                dL(i)=A2*exp(-E2/R/T2)*OH^q*HS^b*L(i)*dt;
                % bulkkivaihe, yhtälö
3
                end;
                if L(i) < 0.05
                    err=0.05-L(i);
                    if err < 0.001, tend(k,j)=i; break, end;
                end;
                L(i+1)= L(i)-dL(i);
            end
            LL(n,:)=L;
        end
    end;
end;
figure, plot(LL'),
figure, surf(tend),

```

ISBN 951-42-5876-2
ISSN 1238-9404
Oulun yliopisto
Säätötekniikan laboratorio - Sarja B
Toimittaja: Leena Yliniemi

1. **Yliniemi L & Koskinen J**, Rumpukuivaimen sumea säätö. Joulukuu 1995. 17 s. 6 liitettä. ISBN 951-42-4301-3.
2. **Leiviskä K, Rauma T, Ahola T, Juuso E, Myllyneva J & Alahuhta P**, Sumea mallintaminen, viritys ja säätö. Tammikuu 1996. 44 s. ISBN 951-42-4348-X.
3. **Altavilla M, Koskinen J & Yliniemi L**, Rumpukuivaimen säätö neuroverkolla. Tammikuu 1996. 12 s. ISBN 951-42-4373-0.
4. **Myllyneva J, Leiviskä K, Heikkinen M, Kortelainen J & Komulainen K**, Sumean säädön käyttömahdollisuudet hiertämön ohjauksessa. Huhtikuu 1997. 52 s. ISBN 951-42-4647-0.
5. **Leiviskä K & Heikkinen M**, TMP-prosessin mallintaminen ja mallipohjainen säätö. Huhtikuu 1997. 68 s. ISBN 951-42-4646-2.
6. **Jaako J**, Nopeusyhtälön parametrien sovittaminen. Huhtikuu 1998. 25 s. ISBN 951-42-4961-5.
7. **Myllyneva J, Kortelainen J, Latva-Käyrä K, Nystedt H & Leiviskä K**, Hiertämön laatusaadöt. Syyskuu 1998. ISBN 951-42-5023-0.
8. **Lähteenmäki M & Leiviskä K**, Tilastollinen prosessinohjaus: perusteet ja menetelmät. Lokakuu 1998. ISBN 951-42-5064-8.
9. **Tervahartiala P & Leiviskä K**, Tilastollinen prosessinohjaus: ohjelmistovertailu. Elokuu 1999. ISBN 951-42-5343-4.
10. **Jaako J**, Eräitä optimointitehtäviä. Syyskuu 1999. 39 s. ISBN 951-42-5352-3.
11. **Jaako J**, Yksinkertaisia prosessimalleja. Syyskuu 1999. 73 s. ISBN 951-42-5353-1.
12. **Jaako J**, MATLAB-ohjelman käyttö eräissä prosessiteknisissä laskuissa. Syyskuu 1999. 61 s. ISBN 951-42-5354-X.
13. **Jaako J**, Säätötekniikan laboratorion opetuskokeiluja I - Portfoliomuotoisen kurssin toteutus ja tulokset. Helmikuu 2000. 28 s. ISBN 951-42-5544-5.
14. **Ahola T, Ruuska J, Juuso E & Leiviskä K**, Paperikoneen katkoherkkyyssindikaattori. Helmikuu 2000. 33 s. ISBN 951-42-5563-1.
15. **Ylikunnari J**, InTouch valvomo-ohjelmiston implementointi lämmönsiirron identifiointiprosessiin (PS II:n harjoitustyölaiteisto). Maaliskuu 2000. ISBN 951-42-5568-2.
16. **Mäki T & Juuso E**, Tapahtumapohjainen sumea lingvistinen yhtälöjärjestelmä lääkevalmisteiden koostumusten ja valmistusprosessien tutkimuksessa. Kesäkuu 2000. ISBN 951-42-5678-6.
17. **Jaako J**, Säätötekniikan laboratorion opetuskokeiluja II - Apuopettaja opettajan apuna. Elokuu 2000. 22 s. ISBN 951-42-5742-1.
18. **Sivonen J**, Johdatus säätötekniikkaan, opetuslaitteiston suunnittelu ja toteutus. Syyskuu 2000. 20 s. ISBN 951-42-5795-2.
19. **Mutka P.**, Neuraalilaskenta ja epälineaarinen dynamiikka komponenttien kulutus- ja myynti-ennusteiden laatisemisessa. Joulukuu 2000. 49 s. ISBN 951-42-5773-8.
20. **Komulainen K. & Juuso E.**, Vikatietojen hyödyntäminen funktionaalisessa testauksessa. Joulukuu 2000. 22 s. ISBN 951-42-5874-6.
21. **Ikäheimonen J., Juuso E., Leiviskä K. & Murtovaara S.**, Sulfaattisellun vuokeitto – menetelmät, keiton ohjaus ja massan pesu. Joulukuu 2000. 48 s. ISBN 951-42-5875-4.
22. **Ikäheimonen J., Juuso E., Leiviskä K., Murtovaara S. & Sutinen R.**, Keittoliipeä- ja massa-analyysi sellun keitossa ja pesussa. Joulukuu 2000. 19 s. ISBN 951-42-5876-2.

Oulun yliopistopaino

Oulu 2000