

LAPPEENRANNAN TEKNILLINEN YLIOPISTO
LUT School of Engineering Science
Kemiantekniikka

Kiti Pyörre

**ERI MASSASEOSTEN VAIKUTUS RUNKOPAPERIN
IMPREGNOITAVUUTEEN**

Työn tarkastajat: TkT Eeva Jernström
 DI Ilkka Malkki

Työn ohjaajat: TkT Eeva Jernström
 DI Ilkka Malkki

ALKUSANAT

Tämä diplomityö on tehty Kotkamills Oy:n toimeksiannosta syksyn 2016 ja kevään 2017 välillä. Kotkamillsin henkilökunnasta haluan kiittää työni ohjaajaa Ilkka Malkkia, Eveliina Lukkarista sekä esimiestäni Teemu Ukkolaa, jotka kaikki ovat osaltaan osallistuneet työni ohjaamiseen ja suunnitteluun. Erityiskiitokset haluan osoittaa laboratorioinsinööri Anu Weckstenille ja kehityslaborantti Rea Hämäläiselle avusta ja järjestelyistä laboratoriokokeiden suorittamisessa. Suuret kiitokset myös kaikille Kotkamillsin laboratorion laboranteille, teistä oli suuri apu laboratoriokokeiden suorittamisessa. Kiitos myös Mikko Heinämäelle avusta impregnointitehtaan koeajoissa sekä kaikille muille, joilta olen saanut apua ja vastauksia kysymyksiini.

I would like to thank you Verena Heiss and Mailin Pinheiro, the trainees from Germany, for helping me to produce the sheets for the laboratory tests. I wish you all the best.

Kiitos Eeva Jernströmille työnaikaisesta kommentoinnista ja työn tarkastuksesta. Lappeenrannan teknillisen yliopiston puolelta haluan myös erityisesti kiittää Katriina Mielosta ja Teija Laukalaa sekä muuta entisen paperitekniikan puolen henkilökuntaa avusta ja järjestelyistä arkkien kalanteroinnin kanssa. Teidän avullanne ja innoituksellanne olen löytänyt tieni metsäteollisuuden pariin.

Kiitos Joonas, kiitos ystäväni, ilman tukeanne en olisi päässyt näin pitkälle.

Kotkassa 10.6.2017

Kiti Pyörre

TIIVISTELMÄ

Lappeenrannan teknillinen yliopisto
LUT School of Engineering Science
Kemiantekniikka

Kiti Pyörre

Eri massaseosten vaikutus runkopaperin impregnoitavuuteen

Diplomityö

2017

74 sivua, 38 kuvaa, 13 taulukkoa ja 2 liitettä

Tarkastajat: TkT Eeva Jernström

DI Ilkka Malkki

Hakusanat: runkopaperi, absorptio, impregnointi, sahanpurusulfaattisellu

Työssä selvitettiin, miten erilaisilla massaseoksilla pystytään vaikuttamaan Kotkamillsin Absorbex® -runkopaperin absorptio-ominaisuuksiin. Kotkamillsin sulfaattisellusta, RCF:sta ja neljästä eri lisämassistä valmistettiin laboratorioarkkeja, joista mitattiin hartsin imeytymänopeutta ja pisara-absorptiota sekä xyz-suuntaista imeytymää ja hartsinottokykyä. Paperi- ja impregnointikoneilla ajettiin koeajot, joissa sulfaattisellun joukkoon oli lisätty lisämassa 1:stä 10 % kuiva-aineosuudella. Lisäksi paperi- ja impregnointikoneilla ajetuilla koeajoilla selvitettiin, saadaanko sellunkeittoon lisätyllä valkolipeän puruun imeytymistä parantavalla kemikaalilla vähennettyä uuteainekuormaa siten, että runkopaperin absorptiokyky paranisi.

Arkkikokeiden tulosten pohjalta voitiin todeta, että lisämassa 1 paransi runkopaperin absorptio-ominaisuuksia, mutta koeajon perusteella hartsi jäi paperin pintaan eikä absorboitunut kunnolla huokosiin. Tämä saattaa aiheuttaa puristuksessa puristinlevyjen likaantumista. Koeajossa impregnaatin sisälle jäi valkoisia imeytymättömiä kohtia, jotka näkyivät myös valmiin laminaatin halkaisussa.

Lisämassat 2, 3 ja 4 sekä RCF pääasiassa heikensivät hartsinottokykyä, xyz-suuntaista absorptiota ja hartsin imeytymänopeutta. RCF-ärkeilla lisämassat 2,3 ja 4 heikensivät myös pisara-absorptiota. Tämä johtuu todennäköisesti kierrätyskuitujen ominaisuuksista sekä lisämassojen sisältämistä kemikaaleista.

Valkolipeän imeytymistä parantava kemikaali ei vaikuttanut Absorbex® -runkopaperin absorptio-ominaisuuksiin. Kemikaalin käyttöönotto vaatii lisäselvityksiä siitä, kuormittaako se haihduttamaa ja johtuuko tehottomuus muista ongelmista prosessissa. Lisäksi työssä todettiin, että sahanpururaaka-aineessa on huomattavasti vaihtelua varsinkin partikkelikokojakaumassa, mikä aiheuttaa keitossa keittymättömien jakeiden osuuden kasvua ja näin ollen uuteainekuorman kasvamista.

ABSTRACT

Lappeenranta University of Technology
LUT School of Engineering Science
Chemical Engineering

Kiti Pyörre

The impact of different pulp mixtures to the impregnation of core paper

Master's Thesis

2017

74 pages, 38 figures, 13 tables and 2 appendices

Examiners: TkT Eeva Jernström

DI Ilkka Malkki

Keywords: core paper, absorbency, impregnation, sawdust sulfate cellulose

In this study the ways to affect to the absorbency of Kotkamills Absorbex® core paper with different pulp mixtures was examined. Laboratory sheets were made from Kotkamills sulfate cellulose, RCF and from four different additional mass fractions. The absorption rate and drop absorption of resin, absorption in xyz-direction and resin intake were measured. Test drives with the mixture of 10 % of additional mass fraction 1 of the dry weight of sulfate cellulose pulp were made in the paper machine and in the impregnation machine. In accordance, the impact of the surface active chemical which should improve the absorption of white liquor to saw dust was examined with test drives of paper and impregnation machines.

The additional mass fraction 1 improves the absorbency properties of the core paper, but according to the results of the test drive, the resin remains on the surface of the paper and is not absorbed properly to the pores. This may cause fouling problems in the pressing disks. In the test drive there were white unabsorbed spots inside the impregnate and those were shown also in the split laminate.

RCF and the additional mass fractions 2, 3 and 4 mainly decreased the resin intake, xyz-directional absorption and absorption rate. The adding of the fractions 2, 3 and 4 also decreased the drop absorption of the RCF sheets. That is possibly because of the properties of recycled fiber and chemicals in the additional mass fractions.

The chemical which should have improved the absorption of the white liquor did not affect to the absorption properties of the core paper. There is additional research required if the chemical causes harms to the evaporation plant and if the inefficiency is depended on the other problems in the process. It was found that there is considerable variation in the saw dust raw material, especially in the particle size distribution. That increases the amount of uncooked fractions in the pulp production and in that way also the amount of extractives.

SISÄLLYS

| | |
|--|----|
| TYÖSSÄ KÄYTETYT MERKINNÄT JA LYHENTEET | 3 |
| JOHDANTO | 4 |
| TYÖN TAVOITE JA RAJAUS | 5 |
| KIRJALLISUUSOSA | 6 |
| 1 Puun rakenne | 6 |
| 1.1 Selluloosa..... | 7 |
| 1.2 Hemiselluloosa | 8 |
| 1.3 Ligniini | 8 |
| 1.4 Uuteaineet | 10 |
| 2 Puulajit..... | 13 |
| 2.1 Havupuut..... | 13 |
| 2.2 Lehtipuut..... | 14 |
| 2 Massalajit..... | 16 |
| 2.1 Sulfaattisellu eli kraft-sellu | 17 |
| 2.2 RCF-massa..... | 20 |
| 3 Runkopaperin valmistus | 20 |
| 3.1 Runkopaperin valmistusprosessi | 21 |
| 3.2 Runkopaperin laatuvaatimukset..... | 21 |
| 4 Impregnaatin valmistus..... | 21 |
| 4.1 Impregnointiprosessi..... | 23 |
| 4.2 Impregnaatin laatuvaatimukset | 23 |
| 4.3 Fenoliformaldehydihartsit..... | 24 |
| 4.4 Ligniinipohjaiset hartsit | 26 |
| 5 Imeytymäongelmien tutkimukset | 26 |
| 5.1 Pururaaka-aine | 26 |
| 5.2 Uuteaineiden ja kalsiumin aiheuttamat ongelmat..... | 29 |
| 5.3 Märänpään kemia ja pinta-aktiivisten aineiden käyttö | 32 |
| 5.4 Kappatason vaikutus imeytymään | 37 |
| 5.5 Analysointimenetelmät | 37 |
| 6 Kirjallisuusosan yhteenveto..... | 41 |
| KOKEELLINEN OSA | 43 |
| 7 Käytetyt laboratoriomenetelmät | 43 |
| 7.1 Arkkien valmistus | 43 |
| 7.2 Pisara-absorptio | 44 |

| | |
|---|----|
| 7.3 Paperin hartsinottokyky | 44 |
| 7.4 Venetesti | 44 |
| 7.5 Paperin kapillaarinousema Klemmin menetelmän mukaan | 45 |
| 8 Arkkikokeiden tulokset..... | 45 |
| 8.1 Sellu + lisämassa 1 | 48 |
| 8.2 Sellu + lisämassa 2 | 51 |
| 8.3 Sellu + lisämassa 3 | 53 |
| 8.4 Sellu + lisämassa 4 | 56 |
| 8.5 Kuitulinjan vaikutus imeytymään..... | 58 |
| 8.6 Yhteenveto ja johtopäätökset arkkikokeista | 60 |
| 9 Lisämassa 1 lisäys sulfaattiselluun | 61 |
| 9.1 Paperikoneen koeajo | 61 |
| 9.2 Impregnointikoneen koeajo | 62 |
| 9.3 Yhteenveto ja johtopäätökset lisämassa 1 -koeajosta..... | 64 |
| 10 Pinta-aktiivisen aineen vaikutus imeytymään | 64 |
| 10.1 Valkoliipeän imeytymistä parantava kemikaali..... | 64 |
| 10.2 Yhteenveto ja johtopäätökset pinta-aktiivisen aineen koeajoista | 65 |
| 11 Kokeellisen osan yhteenveto | 67 |
| 13 Yhteenveto ja jatkotutkimusehdotukset..... | 69 |
| LÄHDELUETTELO | 70 |
| LIITE I Laboratoriotulokset keiton apukemikaali - ja lisämassa 1 -koeajoista | |
| LIITE II Arkkikokeiden tulokset | |

TYÖSSÄ KÄYTETYT MERKINNÄT JA LYHENTEET

| | |
|---------------------------------|--|
| absorptio | nesteen, kuten hartsin, kyky imeytyä paperiin |
| CaCO ₃ | kalsiumkarbonaatti |
| CaO | kalsiumoksidi |
| CPL | continuous pressed laminate, jatkuvatoimisella puristimella valmistettu laminaatti |
| haihtuvat | valmiin impregnaatin kosteuspitoisuus |
| HPL | high pressure laminate, teollinen korkeapainelaminaatti |
| flow | ts. purse, suure, joka kuvaa hartsin pursuamista impregnaatista impregnaattia puristettaessa |
| impregnaatti | tuote, joka valmistetaan imeyttämällä runkopaperiin hartsia |
| impregnointi | prosessi, jossa runkopaperiin imeytetään hartsia |
| NaOH | natriumhydroksidi |
| Na ₂ CO ₃ | natriumkarbonaatti |
| Na ₂ SO ₄ | natriumsulfaatti |
| Na ₂ S | natriumsulfidi |
| penetraatio | nesteen, kuten hartsin tunkeutuminen paperiin |
| pulpperointi | hylkypaperin tai -kartongin hajotus vedessä |
| RCF | recycled fiber eli kierrätyskuitumassa |
| sulfaattisellu | sulfaattimenetelmällä valmistettu sellu |

JOHDANTO

Runkopaperin tyypillisiä käyttökohteita ovat teolliset korkeapainelaminaatit (HPL). Niitä käytetään erilaisissa rakennusteollisuuden sovellutuksissa sekä huonekalu- ja sisustusmateriaaleissa. (Kotkamills Oy, 2017)

Runkoimpregnaatteja käytetään HPL- ja CPL -laminaateissa ja niiden neliöpaino määräytyy lopputuotteen paksuuden mukaan. Runkoimpregnaattiarkeista puristetaan korkeapainelaminaatteja ja kompaktilaminaatteja staattisilla monivälipuristimilla. Runkoimpregnaattirullista puristetaan jatkuvatoimisella puristimella CPL-laminaatteja. (Kotkamills Oy, 2017 (3))

Runkopaperi käsitellään fenoliformaldehydihartsilla, joka imeytetään paperiin impregnointiprosessissa. Hartsina voidaan käyttää myös fenolittomia hartseja. Imeytymä eli absorptio on olennaisin impregnaatin laatutekijä ja siihen vaikuttavat paperin massakoostumus sekä massan ja paperin fysikaaliset ja kemialliset ominaisuudet. Hartsin on imeydyttävä runkopaperiin impregnointivaiheessa riittävän hyvin, jotta puristettaessa sen flow on tarpeeksi hyvä.

Kuitujen ominaisuudet ja lisäaineet sekä prosessiolosuhteet vaikuttavat paperin kuitujakaumaan, huokoskokojakaumaan ja tiheyteen, jotka ovat olennaisia absorptio-ominaisuuksien kannalta. Kuidun ominaisuuksien kannalta olennaista on kuidun lähde sekä massanvalmistusprosessi.

TYÖN TAVOITE JA RAJAUS

Tämän työn tarkoituksena on selvittää, millä tavoin massaseoksilla ja apukemikaaleilla voidaan vaikuttaa runkopaperin absorptio-ominaisuuksiin. Työn kirjallisessa osassa käsitellään työssä käytettävät massalajit ja niiden valmistusprosessit sekä käydään läpi puukuitujen rakenne ja ominaisuudet. Kirjallisuusosassa kerrotaan myös runkopaperin ja impregnaatin valmistusprosessit pääpiirteineen sekä prosesseihin vaikuttavat tekijät. Kirjallisuusosassa selvitetään myös, mitä aiheesta on jo aikaisemmin saatu selville ja minkälaisia imeytymisen tutkintamenetelmiä on kehitetty.

Kokeellisessa osassa tutkitaan erilaisia keinoja vaikuttaa paperin absorptio-ominaisuuksiin. Runkopaperin pääraaka-aineena on sahanpurusulfaattisellu, jota valmistetaan pääosin kuusi- ja mäntypurusta. Lisäksi sellun sekaan ajetaan paperikoneen hylkyä sekä kierrätyskuitumassaa (RCF). Työssä selvitetään, miten neljän eri lisämäärän lisääminen sellun joukkoon vaikuttaa runkopaperin impregnoitavuuteen.

Lisäksi sellunkeittoon lisätään erästä imeytymää parantavaa apukemikaalia ja sen vaikutus paperin ja impregnaatin ominaisuuksiin selvitetään. Kokeellisessa osassa suoritetaan tehdasmittakaavaiset koeajot paperi- ja impregnointikoneilla.

KIRJALLISUUSOSA

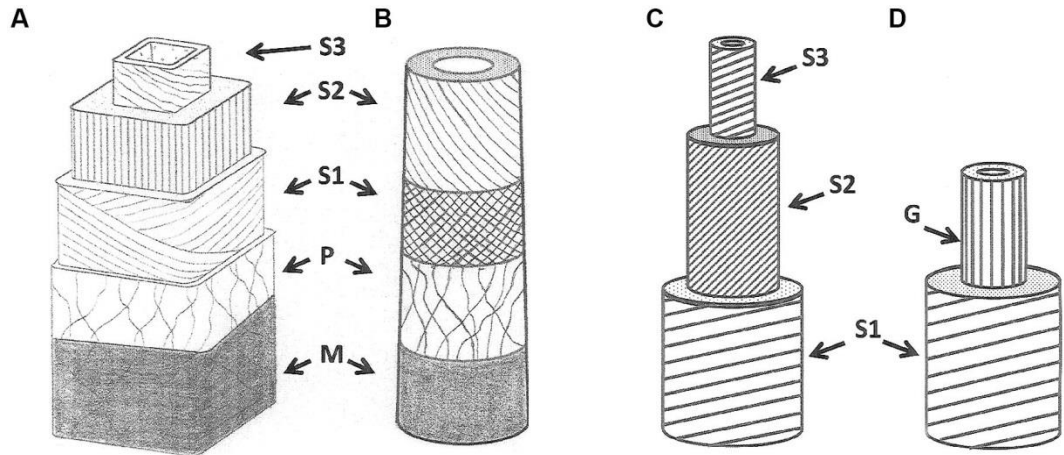
1 Puun rakenne

Puun rakenneaineena toimivat kuidut, jotka koostuvat hiilihydraattiketjuista, selluloosasta ja hemiselluloosasta sekä niitä kasassa pitävästä amorfisesta polymeeristä, ligniinistä. Puun rakenteessa esiintyy myös uuteaineita, vesiliukoisia orgaanisia aineita, kuten sokereita, sekä epäorgaanista ainesta. Näiden aineiden konsentraatio vaihtelee puun eri osissa ja riippuu puulajista sekä puun iästä. (Stenius, 2000, 12-22; Sjöström, 1993, 1-20) Puuraaka-aine ja sen käsittely vaikuttavat sellunkeittoon ja valmiin massan ominaisuuksiin. Taulukossa I on esitetty havu- ja lehtipuiden rakenneainekoostumukset.

Taulukko 1 Havu- ja lehtipuiden koostumus. (Stenius, 2000)

| | Havupuut [%] | Lehtipuut [%] |
|---------------------------|--------------|---------------|
| Selluloosa | 40 | 40 |
| Hemiselluloosa | 25 - 30 | 30 - 35 |
| Ligniini | 25 - 30 | 20 - 25 |
| Muut (pääosin uuteaineet) | < 5 | < 5 |

Kuvassa 1 on esitetty puukuidun rakenne. S3-kerros on sisin kerros ja se sijaitsee soluseinän pinnalla ja muodostuu soluliman jäännöksistä. S2-kerros on paksuin ja se sisältää suurimman osan selluloosasta, hemiselluloosista ja ligniinistä. S2-kerroksen rakenne vaihtelee kevät- ja kesäpuun välillä ja se määrittää koko soluseinän ominaisuudet. Fibrillien orientoitumiskulma vaihtelee eri S-kerroksissa, minkä vuoksi kerrokset vahvistavat toisiaan. Ohut primaariseinä tulee näkyviin kuituja turvottamalla. Se koostuu pääosin ligniinistä ja hemiselluloosista ja sen selluloosapitoisuus on alhainen. Väliamelli liittyy kuitut toisiinsa ja koostuu ligniinistä ja pektiinistä. (Stenius, 2000, 12-22; Jensen, 1977, 21-32)

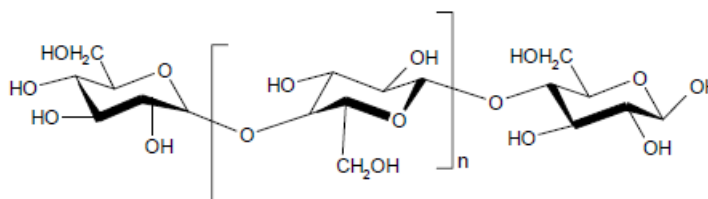


Kuva 1 Puukuidun rakenne. S3 = sekundaariseinän sisäkerros, S2 = sekundaariseinän keskikerros, S1 = sekundaariseinän ulkokerros, P = primaariseinä, ja M = välilamelli. A = havupuun solurakenne, B = kompressiipuun solurakenne, C = lehtipuun solurakenne, ja D = vetopuun solurakenne, jossa G = gelatiinimainen kerros. Ääriviivat kuvaavat fibrillien orientoitumista kuidussa (Badel, Ewers, Cochard & Telewski, 2015).

Reaktiipuun puussa esiintyvää solukkoa, joka on muodostunut oksiiin, taipuneeseen runkoon tai kohtiin, jotka ovat esimerkiksi sääolosuhteiden tai kasvupaikan vuoksi poikenneet normaalista kasvusuunnastaan. Havupuiden reaktiipuun on kompressiipuuta eli lylyä ja lehtipuiden vetopuuta. Kompressiipuusta puuttuu S3-kerros ja sen selluloosapitoisuus on alhaisempi ja ligniinipitoisuus korkeampi kuin normaalissa puussa. Vetopuussa esiintyy normaalista puusta poiketen gelatiinimainen kerros, joka on lähes puhdasta selluloosaa ja sen kiteisyysaste on korkeampi kuin normaalissa puussa. (Jensen, 1977, 63-67)

1.1 Selluloosa

Selluloosa on lineaarinen polymeeri, jonka toistuvat glukoosiyksiköt ovat kiinnittyneenä toisiinsa 1,4-glykosidisilla sidoksilla. Selluloosan rakenteessa toistuva yksikkö on β -D-glukopyranoosi. Selluloosaketjussa on pelkistävä (hemiasetaalinen) ja pelkistynyt (sekundaarinen alkoholi) pää. (Stenius, 2000) Kuvassa 2 on esitetty selluloosaketjun rakenne. Selluloosan polymeroitumisaste luonnossa voi olla jopa lähelle 20 000 (Jensen, 1977, 102).



Kuva 2 Selluloosaketjun rakenne.

Selluloosassa on sekä kiteisiä että amorfisia alueita. Intra- ja intermolekulaaristen vetysidostensa johdosta selluloosamolekyyliniput järjestäytyvät mikrofibrilleiksi, jotka voivat pakkautua hyvin lähelle toisiaan muodostaen kiteistä selluloosaa, joka liukenee huonosti liuottimeihin. (Stenius, 2000, 12-22) Mikrofibrillit liittyvät toisiinsa muodostaen makrofibrillejä, joiden koko ja rakenne riippuvat kuidun jauhatuksesta. Selluloosapitoisuus kesäpuussa on korkeampi kuin kevätpuussa sekä havu- että lehtipuilla. (Jensen, 1977, 29)

1.2 Hemiselluloosa

Hemiselluloosat muodostuvat heteropolysakkarideista ja niiden polymeroitumisaste on huomattavasti selluloosaa pienempi, noin 100 – 200. Niissä ei ole myöskään kiteisiä alueita, kuten selluloosassa, joten ne ovat helpommin käsiteltävissä lämmön ja kemikaalien vaikutuksesta. Osa hemiselluloosista on joko kokonaan tai osittain vesiliukoisia ja ne liukenevat myös emäksiin. Havupuiden hemiselluloosa on pääosin galaktoglukomannaania ja arabinoglukuronoksyylaania. Lehtipuilla hemiselluloosa on pääosin glukomannaania ja glukuronoksyylaania. (Stenius, 2000, 12-22)

Hemiselluloosat helpottavat kuitusidosten syntyä massanvalmistuksessa. Kuitu, joka sisältää paljon hemiselluloosaa, jauhautuu, fibrilloituu ja turpoaa helposti ja nopeasti eikä katkeile helposti. (Jensen, 1977, 138-145)

1.3 Ligniini

Ligniini on fenyylipropaaniyksiköistä koostuva amorfinen polymeeri, jonka rakenne vaihtelee soluseinän eri kerroksissa. Fenyylipropaanimonomeeriyksiköitä on kolme: koniferyylialkoholi, sinapyylialkoholi ja kumaryylialkoholi. (Stenius, 2000; Jääskeläinen et al., 2007)

Havupuissa ligniiniä kutsutaan guajasyyliligniiniksi ja se koostuu pääosin koniferyylialkoholista. Lehtipuiden ligniini on guajasyyli-syringyyliligniiniä, koska se sisältää pääosin koniferyyli- ja sinapyylialkoholia. (Stenius, 2000, 12-22; Jääskeläinen et al, 2007; Sjöström, 1993, 71-89) Lehtipuissa suurin osa ligniinistä sijaitsee välilamellissa, josta se on vaikea erottaa haaroittuneisuutensa ja suuren hiili-hiilisisidoksen vuoksi. Havupuissa ligniinipitoisuus on korkein sekundaarikerroksessa, josta se pilkkoutuu helpommin kuin välilamellista. (Jääskeläinen et al., 2007)

Sellunkeitossa ligniinimonomeerien välisten sidosten laatu on merkittävä tekijä. Eetterisidokset pilkkoutuvat helpommin kuin hiili-hiilisisidokset ja sulfaattikeiton aikana osa α -O-4 –sidoksista ja β -O-4 –sidokset katkeavat. 5-5'-difenyylirakenteet ovat stabiileja ja ne eivät reagoi sellunkeitossa. Lehtipuu delignifioituu helpommin kuin havupuu ja tähän on osittain syynä se, että lehtipuussa on enemmän eetterisidoksia ja vähemmän hiili-hiilisisidoksia. (Jääskeläinen et al., 2007) Ligniini ei liukene liuottimeen (Pizzi, 1983, 105-116).

Ligniinin ominaisuudet ja reaktiivisuus riippuvat paljon ligniinin sisältämistä funktionaalista ryhmistä. Yleisimpiä niistä ovat metoksyyli-, hydroksyyli- ja karbonyyliryhmät. Taulukosta II voidaan havaita, että suurin ero havu- ja lehtipuiden sisältämien ligniinien funktionaalisten ryhmien lukumäärässä on metoksyyliryhmissä, joita on selkeästi enemmän lehtipuuligniinissä. (Alen, 2000)

Taulukko II Havu- ja lehtipuuligniinin funktionaalisten ryhmien lukumäärä sataa fenyylipropaaniyksikköä kohti. (Alen, 2000)

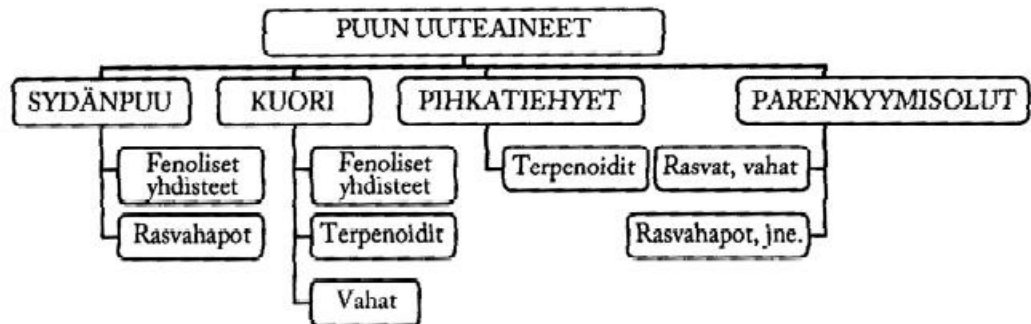
| | Havupuuligniini | Lehtipuuligniini |
|------------------------|-----------------|------------------|
| Fenoliset OH-ryhmät | 20 – 30 | 10 - 20 |
| Alifaattiset OH-ryhmät | 115 – 120 | 110 - 115 |
| Metoksyyliryhmät | 90 - 95 | 140 - 160 |
| Karbonyylit | 20 | 15 |

Ligniinin sidokset selluloosan kanssa ovat harvinaisia ja ligniini onkin pääasiassa sitoutunut hemiselluloosiin. Havupuissa ligniini on sitoutunut sekä arabinoglukuronoksyylaaniin että galaktoglukomannaaniin kun taas lehtipuissa ligniini on sitoutunut ainoastaan glukuronoksyylaaniin. Sellunkeitossa pyritään

katkaisemaan nämä sidokset mahdollisimman selektiivisesti ja välttämään hiilihydraattihäviöitä. (Jääskeläinen et al., 2007)

1.4 Uuteaineet

Puun uuteaineet voidaan luokitella orgaanisiin liuottimiin liukeneviin eli lipofiilisiin ja veteen liukeneviin eli hydrofiilisiin uuteaineisiin. Lipofiilisiä ovat pääasiassa terpeenit, terpenoidit sekä rasvahapot ja niiden esterit ja näitä kutsutaan yleensä pihkaksi. Hydrofiilisiä ovat muut pienimolekyyliset vesiliukoiset yhdisteet, tanniinit ja sokerit. (Stenius, 2000, 12-22) Uuteaineiden määrä ja koostumus vaihtelee puun eri osissa. Puun kuivapainosta tavallisesti alle 10 %:a on uuteaineita, mutta joissakin puissa uuteainepitoisuus voi olla jopa 40 % kuivapainosta. (Sjöström, 1993, 90-92) Kuvassa 3 on esitetty tärkeimmät puun uuteaineryhmät.

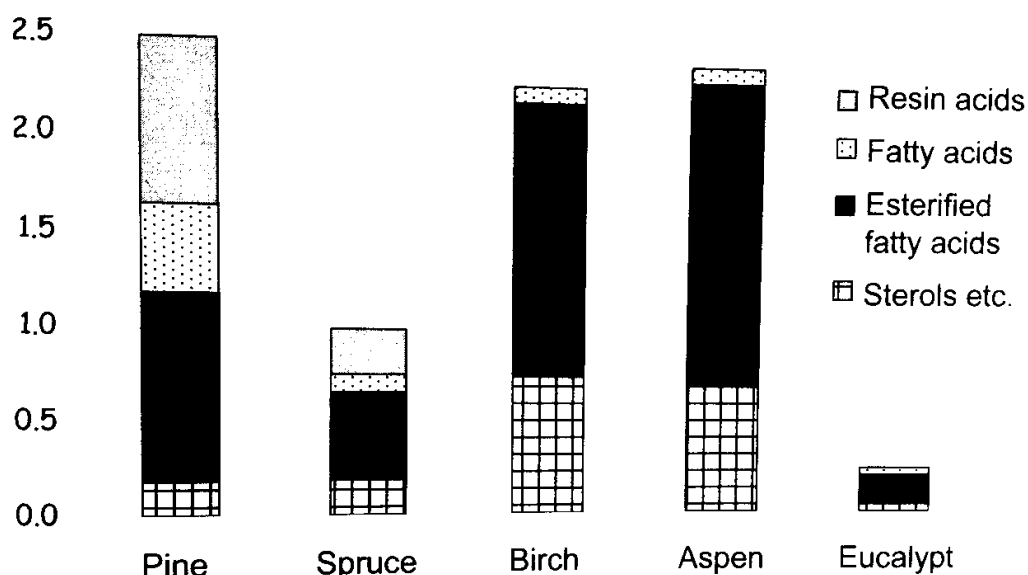


Kuva 3 Puun tärkeimmät uuteaineryhmät ja niiden sijainnit (Jääskeläinen et al., 2007).

Uuteaineiden rasvahappokoostumukseen vaikuttaa suuresti vallitseva ilmasto ja puulaji. Kylmässä ilmastossa puissa on enemmän tyydyttymättömiä, lämpimässä ilmastossa tyydyttyneitä rasvahappoja. Sokerien ja tärkkelyksen esiintyminen riippuu kausittaisesta vaihtelusta ja kevätpuussa niitä esiintyy enemmän. Lipofiilisillä uuteaineilla ei ole todettu merkityksellisiä kausittaisia vaihteluita. (Holmbom, 1999) Puun kuorella uuteaineita voi olla jopa 40 %:a ja kuori muodostaa noin 10 - 15 % puun kokonaispainosta, minkä vuoksi kuoren huolellinen poistaminen ennen massanvalmistusta on tärkeää (Jensen, 1977, 83-89).

Kuvassa 4 on esitetty eri havu- ja lehtipuiden uuteainekoostumuksia. Havupuiden uuteainekoostumuksessa esiintyy hartsihappoja, joita ei ole lehtipuissa ollenkaan (Bergelin, 2008).

% o.d.w.



Kuva 4 Eri puiden uuteainekoostumukset Bergelinin (Bergelin, 2008) mukaan pohjautuen Back ja Björklund-Janssonin (1987) sekä Sitholé et al. (1992) julkaisemattomiin aineistoihin. Pine = mänty, Spruce = kuusi, Birch = koivu, Aspen = haapa, Eucalypt = eucalyptus.

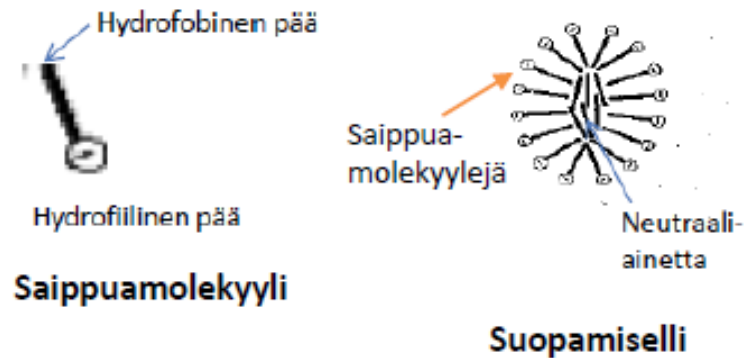
Taulukossa *III* on esitetty lipofiilisten uuteaineiden aiheuttamat ongelmat sellunvalmistuksessa. Hydrofobiset komponentit ja kolloidiset pihkapisarat aiheuttavat ongelmia sekä paperissa että impregnaatissa.

Taulukko III Lipofilisten uuteaineiden haitat sellunvalmistuksessa. (Sjöström & Alén, 1999)

| Komponenttiryhmä | Vaikutus prosessissa |
|--|------------------------------|
| harts- ja rasvahapposaippuat | vaahtoaminen |
| rasvahappojen kalsiumsaippuat, steryyliesterit, hiilivedyt | sakat ja saostumat |
| kaikki hartsiryhmät, erityisesti triglyseridit ja rasvahapot | sakat mekaanisissa massoissa |
| kolloidiset pihkapisarat | märänpään häiriöt |
| hartsihapot, diterpeenialdehydit, alkoholit, sterolit | jätevesien myrkyllisyys |
| | Vaikutus laadussa |
| triglyseridit, rasvahapot | huono lujuus |
| kaikki hydrofobiset komponentit | huono veden imeytyvyys |
| rasvahapot, triglyseridit | huono karheus |
| tyydyttymättömät rasvahapot | maku ja haju |
| hapettuneet hartsihappotuotteet | allergiset reaktiot |

Uuteaineet liukenevat sellunkeitossa keittolipeään ja niiden liukeneminen jatkuu massan pesuvaiheessa (Jensen, 1977, 256-260). Sulfaattikeitossa osa uuteaineista saippuoituu ja kiinnittyy neutraaleihin yhdisteisiin muodostaen misellejä. Misellien avulla neutraaliainetta poistuu suovan mukana pesuvaiheessa. Jos pesuvaihe on epätasainen tai pestävässä massassa on liian vähän saippuoituvaa jaetta, neutraaliainetta saattaa jäädä massaan, mikä voi olla syynä valmiin paperin imeytymäongelmiin. (Tarvo, Enqvist, Tikka & Paltakari, 2016)

Lehtipuumassalla keittoon lisätään usein mäntysuopaa pihkaongelmien vähentämiseksi, koska lehtipuu ei sisällä saippuoituvia hartsihappoja. Koivupuulla neutraaliainetta ovat esimerkiksi betulinaldioli ja betulaprenoli, mäntypuulla sitosteroli. (Sjöström, 1993, 157) Kuvassa 5 on esitetty misellimuodostus.



Kuva 5 Suopamisellinmuodostus (Tarvo, 2016)

Uuteaineiden määrä hakkeessa ja purussa vähenee varastoitaessa. Ensimmäisen varastointikuukauden aikana uuteaineiden määrä jopa puolittuu alkuperäisestä. Varastointiajalla voidaan vähentää pihkaongelmia sulfiittiprosessissa, mutta sulfaattiprosessissa tuoretta haketta ja purua voidaan teoriassa käyttää prosessin häiriintymättä. Pidentynyt varastointiaika ennen sulfaattikeittoa vähentää tärpätin ja mäntyöljyn saantoa. (Stenius, 2000, 62-64) Jos sulfaattikeitossa keittoaika on lyhyt, uuteaineet aiheuttavat heilahtelua massan laadussa eikä tuoretta purua tulisi keitossa käyttää.

2 Puulajit

Puun koostumus ja kuitumorfologia vaihtelee eri puulajeilla. Havupuiden kuidut ovat pidempiä kuin lehtipuiden ja niissä on enemmän huokosia. Myös uuteainekoostumuksessa on merkittäviä eroja.

2.1 Havupuut

Havupuun kuidut ovat keskimäärin 2 – 6 mm pitkiä ja pitkittäis-suuntaisia putkisoluja, trakeideja, joiden rakenne vaihtelee kevät- ja kesäpuussa (Stenius, 2000, 19-20). Kuidut ovat molemmista päistään umpinaisia ja ominaisuuksiltaan lujia ja taipuisia. Havupuun kuitusolujen päät ovat kesäpuussa suippokärkisiä ja kevätpuussa taltanmuotoisia. Kevätpuun kuituseinämät ovat ohutseinäisiä ja kesäpuun paksuseinäisiä. Kevätpuun trakeidit ovat imukykyisiä ja niiden tehtävänä on veden kuljetus. Kesäpuun trakeidit ovat pidempiä kuin kevätpuun ja niiden tehtävänä on tukea runkoa. (Jensen, 1977, 35-36)

Solujen välissä olevien tiehyiden avulla vesi pääsee kulkemaan solujen välillä (Stenius, 2000, 22-24). Kuitujen pituus ja huokosten rakenne vaihtelee eri puulajeilla ja puun eri osissa (Jensen, 1977, 31-34).

Kevätpuussa uuteaineiden konsentraatio on suurempi kuin kesäpuussa (Bertaud & Holmbom, 2004). Kausittaiset vaihtelut voivat johtua puuraaka-aineen kosteudesta ja varastoinnista, ja ne näkyvät sellunkeitossa esimerkiksi keittoajan vaihteluna.

Mäntypuussa on enemmän pihkatiehyitä kuin muissa havupuissa ja tiehyet ovat suurempia. Männyssä suurin pihkakonsentraatio on sydänpuussa ja juurissa, kun taas kuusessa pihka on jakautunut tasaisesti koko puuhun. (Stenius, 2000; Jensen, 1977, 35-42)

Taulukossa IV on esitetty metsämännyn rungon epäorgaanisten aineiden pitoisuuksia. Epäorgaaniset yhdisteet aiheuttavat ongelmia sellunvalmistusprosessissa. Silika kertyy haihduttamolle ja heikentää haihduttimen toimintaa, mangaani, rauta ja kupari saattavat heikentää valkaisua ja kalsium aiheuttaa saostumia. (Stenius, 2000) Kalsiumsaostumien epäillään pääsevän myös valmiiseen paperiin asti, jolloin ne saattavat aiheuttaa muutoksia esimerkiksi imeytymäominaisuuksissa.

Taulukko IV Metsämännyn rungon sisältämien epäorgaanisten aineiden pitoisuuksia. (Ivaska & Harju, 1999) Kalsium ja mangaani ovat suurimmat ongelmien aiheuttajat sulfaattisellusprosessissa.

| Konsentraatio, ppm [mg/kg] | Aineet |
|----------------------------|--|
| 1000 – 100 | Ca, K, Mg |
| 100 -10 | F, Fe, Mn, Na, P, S |
| 10 – 1 | Al, B, Si, Sr, Zn, Ti |
| 1 – 0.1 | Ag, Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Rb, Sn |
| 0.1 – 0.01 | Bi, Br, Ce, Co, I, La, Li, Pb, Se, W |
| 0.1 – 0.001 | As, Eu, Gd, Hf, Hg, Mo, Nd, Pr, Sc, Sb |

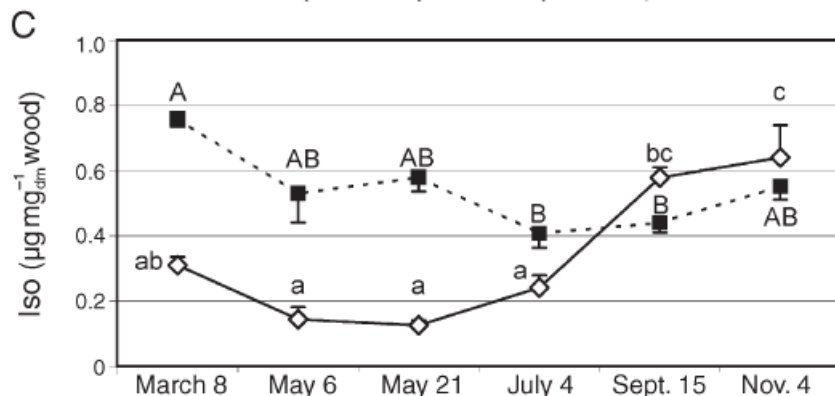
2.2 Lehtipuut

Lehtipuun kuidut ovat lyhyempiä ja ohuempia kuin havupuun kuidut. Niiden rakenne on ontto ja putkilomainen ja niiden päät ovat rei'ittyneitä. Veden siirto on voimakkaampaa kuin havupuun kuiduissa ja uuteaineiden määrä koivupuussa on

suurempi. (Stenius, 2000) Lehtipuissa kuidunpituus vaihtelee vähemmän kuin havupuissa ja lehtipuun kuiduissa on vähemmän huokosia. (Jensen, 1977, 31-34).

Lehtipuiden tiheys on normaalisti suurempi kuin havupuiden ja tämän takia niiden keittotilavuus on pienempi, jolloin keittokemikaaleja ja energiaa ei kulu yhtä paljon kuin havupuumassan valmistuksessa. Yleensä lehtipuumassa kuitenkin suotautuu huonosti, jolloin esimerkiksi pesuvaiheen täytyy olla tehokkaampi. (Jensen, 1977, 225-226)

Koivupuu sisältää vaikeasti massasta poistettavia hydrofobisia betulaprenoleita ja betulinoleita. Betulinoleita on pääasiassa koivun kuoressa, jolloin huonon kuorinnan seurauksena ne saattavat päästä sellunkeittoon. Havupuussa niitä ei ole, vaikka havupuun neulasista ja kuoresta on löydetty niiden kaltaisia rakenteita. (Jääskeläinen & Sunqvist, 2007) Kuvassa 6 on esitetty betulaprenolien kausittainen vaihtelu koivupuussa Piispasen ja Saranpään (Piispanen & Saranpää, 2004) tutkimuksen mukaan.



Kuva 6 Koivupuun betulaprenolien kausittainen vaihtelu Piispasen ja Saranpään tutkimuksen mukaan. Katkoviiva kuvaa betulaprenolien määrää (Piispanen & Saranpää, 2004). Kuvasta voidaan havaita, että kevätpuussa betulaprenolien määrä on suurempi kuin kesäpuussa.

Koivun kuori sisältää paljon kristallisoituneita betulinoleita, jotka saattavat kuorimolla irrota kuoresta ja kiinnittyä jo kuorittuun runkoon. Betulinoli toimii sulfaattiprosessissa hydrofobisena kerääjänä tahmeille aineille ja aiheuttaa niiden kanssa tarttuvia saostumia. Keitossa esiintyvä kalsium kerää betulinolipartikkeleita, jolloin muodostuu kalsiumsaostumia. Saostumat pääsevät

etenemään prosessissa, koska betulinoli ei liukene sulfaattikeitossa. (Bergelin, 2008)

2 Massalajit

Kuitujen ominaisuudet vaikuttavat valmiin paperin ominaisuuksiin. Paperin kuitujakauma määrittää sidosten muodostumisen kuitujen välillä ja kuituraaka-aine määrittää kuitujen rakenteen ja dimensiot, jotka muokkautuvat keittoprosessissa. Kuitudimensiot vaikuttavat paperin kemialliseen rakenteeseen, ja mekaanisiin ominaisuuksiin pystytään vaikuttamaan märkien kuitujen kuivatusvaiheessa. Mekaanisella ja kemiallisella massalla on erilaiset vaikutukset paperin ominaisuuksiin. (Niskanen, Retulainen & Nilsen, 1998) Taulukossa V on vertailtu mekaanisten ja kemiallisten massojen ominaisuuksia.

Taulukko V Mekaanisten ja kemiallisten massojen ominaisuuksia. (Niskanen et al., 1998)

| Ominaisuus | Mekaaniset massat | Kemialliset massat |
|------------------------|--------------------------|---------------------------|
| saanto puusta | korkea | alhainen |
| ligniinin määrä | suuri | pieni |
| hemiselluloosien määrä | suuri | pieni |
| polymeraatioaste | korkea selluloosalla | korkea |
| vesisuspension varaus | enemmän anioninen | vähemmän anioninen |
| veden affiniteetti | enemmän hydrofobinen | enemmän hydrofiilinen |
| pitkät kuidut | vähän | paljon |
| ominaispinta-ala | suuri | pieni |
| hienoainemäärä | suuri | pieni |
| Hienoaines | | |
| rakenne | lamellaarinen | fibrilloitunut |
| sidostenmuodostuskyky | hyvä | erinomainen |
| Kuidut | | |
| rakenne | jäykkä, karhea, suora | siro, kihara |
| muoto | lyhyt ja paksu | pitkä ja ohut |
| taipuisuus | hyvä | huono |
| kokoonpuristuvuus | huono | hyvä |

Mekaanista massaa valmistetaan joko hiomalla pölleistä tai jauhamalla haketta tai purua. Jauhettua massaa voidaan esikäsitellä lämmöllä, jolloin sitä kutsutaan termomekaaniseksi massaksi (TMP) tai lämmöllä ja kemikaalilla, jolloin sitä kutsutaan kemitermohierteeksi (CTMP). Kemikaaleina voidaan käyttää alkali- ja sulfiittipohjaisia yhdisteitä. (Jensen, 1977, 222-225) Kemiallista massaa

valmistetaan pääosin sulfaattikeitolla, mutta joitakin vanhoja sulfiittitehtaita on vielä olemassa.

Mekaanisissa massoissa hienoainemäärä on suurempi kuin kemiallisissa massoissa. Hienoaines on imukykyisempää kuin kuidut, koska pienet partikkelit muodostavat suuren imupinta-alan. Mekaanisen massan suuri hienoainesmäärä vaikuttaa paperin rakenteeseen. Hienoaines sitoutuu kuituihin kuivatusvaiheessa kemiallisissa massoissa melkein kokonaan, mutta mekaanisissa massoissa osa hienoainespinta-alasta jää vapaaksi ja tämä vaikuttaa valmiin tuotteen ominaisuuksiin. (Niskanen et al., 1998) Hienoaines muodostuu, kun primaarikalvon ja sekundaarikalvon uloimman osan kappaleet irtoavat kuidun pinnasta (Jensen, 1977, 222-225).

Kuidutuksessa kuituseinäämä litistyy, jolloin paperin imukyky huononee. Jauhatus lisää litistymistaipumusta, joten mekaanisissa massoissa jauhatuksen laadulla ja tehokkuudella on merkitystä haettaessa valmiille paperille hyvää imukykyä. (Jensen, 1977, 222-225)

2.1 Sulfaattisellu eli kraft-sellu

Sulfaattikeitossa puuaines keitetään noin 150 – 170 celsiusasteessa natriumhydroksidin, NaOH, ja natriumsulfidin, Na₂S, seoksessa, valkolipeässä. Keiton tarkoituksena on liuottaa ligniiniä ja hiilihydraatteja. Hiilihydraattien reaktiot alkavat tapahtua jo matalissa lämpötiloissa. Asetyyliryhmät lohkeavat alle 80 °C:een lämpötilassa, päätepilkkoutumisen vaikutukset alkavat 80 – 100 °C:een lämpötilassa ja keiton maksimilämpötilassa on suurin osa reaktioista tapahtunut. (Jensen, 1977, 256-260; Sjöström, 1974)

Ligniini liukenee keiton alussa hitaasti, mutta noin 140 °C:ssa ligniinin liukeneminen kiihtyy. Nopea liukeneminen jatkuu, kunnes noin 70 – 80 % ligniinistä on poistunut. Lopussa ligniinin liukeneminen hidastuu eikä kaikkea ligniiniä saada keitossa poistettua. Havupuilla suurin osa uuteaineista saippuoituu ja liukenee keittoliuokseen, lehtipuilla neutraalien uuteaineiden liuottaminen on hankalampaa. (Jensen, 1977, 256-260) Taulukossa VI on esitetty sulfaattikeiton reaktiot puun eri komponenteissa.

Taulukko VI Sulfaattikeiton reaktiot puun eri komponenteissa. (Stenius, 2000, 62-64)

| KOMPONENTTI | REAKTIO |
|-------------------------------|---|
| Ligniini | pilkkoutuminen hydrofiilisyyden kasvu, fenoliryhmien vapautuminen liukeneminen valkolipeään |
| Selluloosa ja hemiselluloosat | deasetyloituminen pilkkoutuminen alkalihydrolyysi |
| Uuteaineet | rasvahappojen hydrolyysi haihtuminen → tärpätti ja mäntyöljy |

Keiton jälkeen valkolipeä sisältää liuenneen puuaineksen ja siitä tulee mustalipeää, joka pestään pois massasta. Mustalipeä haihdutetaan haihuttamalla 65 – 80 % kuiva-ainepitoisuuteen ja poltetaan soodakattilassa. Soodakattilan pohjalta valua epäorgaaninen aines eli sula, joka sisältää natriumkarbonaattia, Na_2CO_3 , natriumsulfidia, Na_2S ja pieniä määriä natriumsulfaattia, Na_2SO_4 , liuotetaan veteen, jolloin saadaan viherlapeä. Viherlapeä reagoi kaustistamalla kalsiumoksidin, CaO , kanssa, jolloin natriumkarbonaatti reagoi natriumhydroksidiksi ja muodostuu valkolipeä.

Koska konversio on noin 90 %, muodostuneen valkolipeän joukkoon jää natriumkarbonaattia ja pieniä määriä muita natriumsuoloja (Stenius, 2000, 62-64). Kaustistamolta saatava valkolipeä kierrätetään takaisin keittoon, jolloin keittoon pääsee kalsiumkarbonaattia, joka nopeuttaa puuraaka-aineessa olevan kalsiumin reagoimista valkolipeässä olevan karbonaatin kanssa. Tällöin kalsiumkarbonaatille muodostuu ylikylläinen liuos ja se alkaa saostua aiheuttaen ongelmia prosessissa. (Hernesniemi, 2016)

Valkolipeän natriumhydroksidi pilkkoo ligniiniä ja natriumsulfidi vähentää selluloosan liukenemistä ja nopeuttaa keittoreaktioita. Keitossa poistetaan myös uuteaineita, jotka aiheuttavat laatuongelmia tuotteessa ja vaikuttavat erityisesti paperin imeytymäominaisuuksiin. Ne aiheuttavat myös vaahtoamista ja saostumista prosessissa. Kuitujen on tarkoitus pysyä keitossa mahdollisimman pitkinä, ehjinä ja vahvoina. (Gullichsen & Fogelholm, 1999, 28-32)

Sulfaattikeitossa hiilihydraatit, pääosin hemiselluloosat, pilkkoutuvat peeling-reaktion mukaisesti, mikä heikentää massan laatua ja aiheuttaa saantotappioita. Tässä päätepilkkoutumisessa reaktiotuotteena muodostuu alifaattisia karboksyylihappoja. Päätepilkkoutumista voidaan estää esimerkiksi hapettamalla puuraaka-aine ennen keittoa. (Tuulos-Tikka, 2002)

Jäljellä olevan ligniinin määrää kuiduissa kuvataan kappaluvulla. Valkaisemattoman massan kappaluku voi havu- ja lehtipuilla olla yli 40 ja valkaistun lehtipuulla alle 20 ja havupuulla 20 - 30. Lehtipuun saanto sulfaattikeitossa on noin 50 – 55 % ja havupuulla 45 – 49 %. (Patrick, 2005) Saanto kasvaa, mitä korkeampaan kappalukuun sellu keitetään (Gullichsen & Fogelholm, 1999, 51-54). Alhainen saanto johtuu hiilihydraattien eli selluloosan ja hemiselluloosien hajoamisesta sulfaattikeiton aikana.

Sellunkeitossa tärkeimpiä seurattavia arvoja ovat kokonaisalkali ja jäännösalkali. Kokonaisalkali kertoo keittolipeän kulutuksesta ja jäännösalkalin säätelyllä pystytään vaikuttamaan valmiin massan ominaisuuksiin. Kokonaisalkalilla tarkoitetaan kaikkien natriumsuolojen määrää valkolipeässä. Jäännösalkalilla puolestaan kuvataan alkalimäärää keiton lopussa. Aktiivisen alkalin kulutus sulfaattikeitossa on noin 150 kg NaOH / tonni puuta. (Sjöström, 1993, 140-164) Taulukossa VII on kuvattu sulfaattiprosessin suureet.

Taulukko VII Sulfaattiprosessin tärkeimmät suureet. (Jensen, 1977; Sjöström, 1993)

| Suure | Selitys |
|--------------------------------|---|
| kokonaisalkali | kaikki natriumsuolat |
| titrautuva alkali | $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ |
| aktiivinen (vaikuttava) alkali | $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}$ |
| tehollinen alkali | $\text{NaOH} + \frac{1}{2} \text{Na}_2\text{S}$ |
| jäännösalkali | alkalimäärä keiton lopussa g Na_2O / l |
| kaustisoimisaste | $100 \frac{\text{NaOH}}{\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3} \%$ |
| sulfiditeetti | $100 \frac{\text{Na}_2\text{S}}{\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S}} \%$ |
| reduktioaste | $100 \frac{\text{Na}_2\text{S}}{\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_4} \%$ |

Jos jäännösalkalimäärä on korkea, ongelmina ovat ylikeittyminen, lujuuden menetys sekä huono jauhautuvuus ja saanto. Matalalla jäännösalkalimäärällä

rejektin määrä lisääntyy, valkaistavuus huononee, haihduttimet likaantuvat ja keittimen sisällä esiintyy kappaluvun heittelyä. (Metso Endress + Hauser Oy, 2001) Rejektin määrän lisääntyessä tikkupitoisuus nousee ja kappaluvun heittely aiheuttaa massaan laatuvariaatiota. Haihduttamon likaantuminen huonontaa kemikaalikiertoa, jolloin epäpuhtauksia saattaa päästä sellunkeittoon. Ylikeittyminen aiheuttaa kuitujen katkeilua ja huonoa lujuutta, jolloin paperikoneella esiintyy paljon katkoja, jotka aiheuttavat laatuheittelyä valmiissa tuotteessa. Näillä kaikilla on merkittävä vaikutus myös paperin imeytymään, joten jäännösalkalimäärän optimointi on merkittävä tekijä sulfaattikeitossa.

Havupuusellun kuidut ovat pitkiä, ehjiä, sileitä ja taipuisia. Havupuusellusta valmistetulla massalla on hyvät lujuusominaisuudet, kun taas koivusellumassalla on hyvät pintaominaisuudet sekä optiset ominaisuudet. Sulfaattimenetelmän etuja ovat kaikkien puulajien soveltuvuus raaka-aineeksi, lyhyt keitto, hyvät paperin lujuusominaisuudet, tehokas kemikaalien ja energian talteenotto sekä arvokkaat sivutuotteet, kuten mäntyöljy ja tärpätti. (Jensen, 1977, 256-260)

2.2 RCF-massa

RCF-massassa eli kierrätyskuitumassassa kuituominaisuudet vaihtelevat, koska kierrätetty materiaali on peräisin eri lähteistä. Kierrätettävät kuidut ovat joutuneet erilaisten vanhenemisilmiöiden ja olosuhteiden kuluttamiksi. Kierrätetty kuitu sisältää sekä mekaanista että kemiallista massaa. Mekaanisen massan kuidut ovat vanhenemisilmiöille erityisen herkkiä. Kierrätyskuitut ovat hauraampia, lyhyempiä, jäykempiä ja kihartuneempia kuin neitseelliset kuidut (Niskanen et al., 1998).

Kierrätyskuitumassa valmistetaan pulpperoimalla kierrätyskuitupaaleja. Kierrätyskuitulaitoksella massasta poistetaan epäpuhtaudet ja puhdistettu, kuidutettu massa annostellaan muun massan joukkoon.

3 Runkopaperin valmistus

Runkopaperi valmistetaan joko kokonaan sahanpurusulfaattisellusta tai yhdessä kierrätyskuitumassan (RCF) kanssa. Lisäksi sellun joukkoon voidaan ajaa erilaisia lisämassajakeita.

3.1 Runkopaperin valmistusprosessi

Sulfaattisella pumpataan sakeamassasäiliöstä esikyypiin, johon voidaan pumpata myös pulpperikyypistä kuiduttimien kautta annosteltava RCF-massa sekä hylkymassa. Hylkymassan laatu vaihtelee ja se sisältää yleensä eripituisia kuituja. Hylyn annostelua voidaan normaaleissa ajo-olosuhteissa vaihdella. Esikyypiin voidaan annostella myös erilaisia lisämassoja, kuten ostosellua. Massaseoksen joukkoon lisätään märkälujaliima, täyte- ja retentioainetta sekä väriä. Massan joukkoon voidaan myös annostella erilaisia pinta-aktiivisia aineita ja muita kemikaaleja. Tavoiteltu huokoisuustaso saavutetaan massan jauhatuksella.

Jauhatuksen jälkeen massa annostellaan pyörrepuhdistuksen syöttöpumpulle, jossa se laimennetaan viira-altaan 0-vedellä. Pyörrepuhdistuslaitokselta tuleva aksepti laimennetaan sekoituspumpun imupuolella, josta se pumpataan konesihtien kautta perälaatikolle. Perälaatikosta massa ajetaan viiralle, josta painovoiman ja imun avulla poistetaan vettä. Paperiraina ajetaan puristinosalle, jossa vettä poistetaan huopiin puristamalla paineen ja imun avulla.

Puristinosalta paperiraina ajetaan kuivatusosalle, jossa se kuivatetaan sylintereillä. Paperin paksuus- ja tiheyssäätö tapahtuu välipuristimen ja kalanterin avulla. Paperillaajalla paperi rullataan konerulliksi, jotka leikataan pituusleikkurilla asiakasrulliksi.

3.2 Runkopaperin laatuvaatimukset

Runkopaperin tärkein ominaisuus on sen hyvä imukyky. Siihen liittyviä tärkeitä mitattavia laatuominaisuuksia ovat varsinkin huokoisuus, paksuus, tiheys, karheus ja neliömassaprofiili.

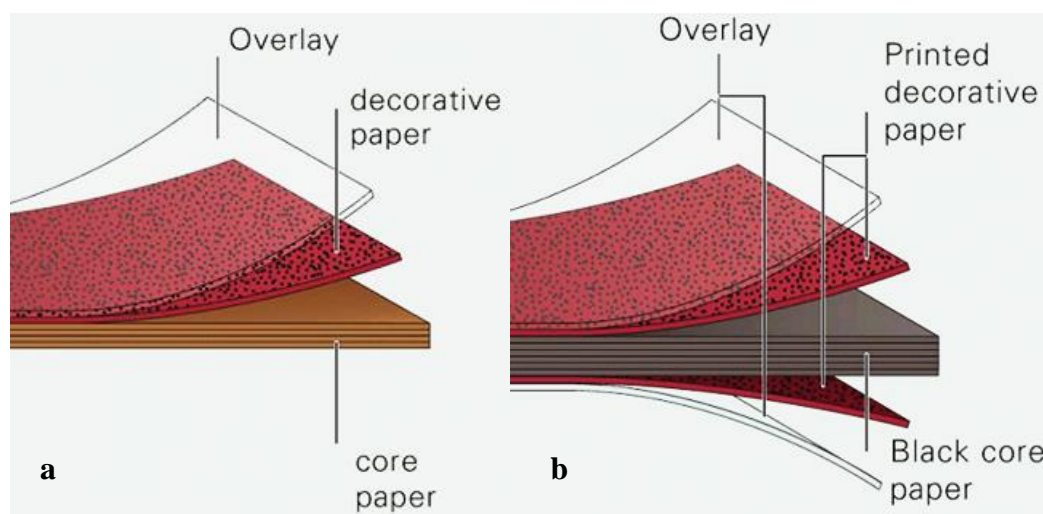
4 Impregnaatin valmistus

Paperin jatkojalostusta, jossa paperi kyllästetään hartsilla, kutsutaan impregnoinniksi (Metsäteollisuuden työnantajaliitto, 1982, 5-6). Impregnoinnilla valmistetaan kalvo- ja runkoimpregnaatteja, joista tehdään vaneripinnoitteita ja teollisia korkeapainelaminaatteja. Impregnointiprosessissa tärkeintä on, että hartsi imeytyy pohjapaperiin kunnolla. Runkoimpregnaateissa pohjapaperi on

tavallisesti paksumpaa kuin kalvoimpregnaateissa ja hartsin osuus on noin 30 % impregnaatin loppupainosta. Kalvoissa hartsin osuus on noin 70 %:a impregnaatin loppupainosta ja niissä käytetään yleensä ohuita pohjapapereita.

Korkeapainelaminaatteja valmistetaan puristamalla lämmön ja korkean paineen avulla yhteen useampia kerroksia runkoimpregnaatteja yhdessä dekoratiivisen kalvon kanssa. Puristimissa on yleensä useita kymmeniä aukkoja. (Metsäteollisuuden työnantajaliitto, 1982, 145-146)

Kuvassa 7a on esitetty teollisen korkeapainelaminaatin rakenne. Pohjalla on runkoimpregnaattia (core paper) ja päällä kalvoimpregnaatti (decorative paper) ja pintakalvo (overlay). Kuvassa 7b on esitetty kompaktilaminaatin rakenne, jossa kalvoimpregnaatti ja pintakalvo on molemmin puolin runkoa.



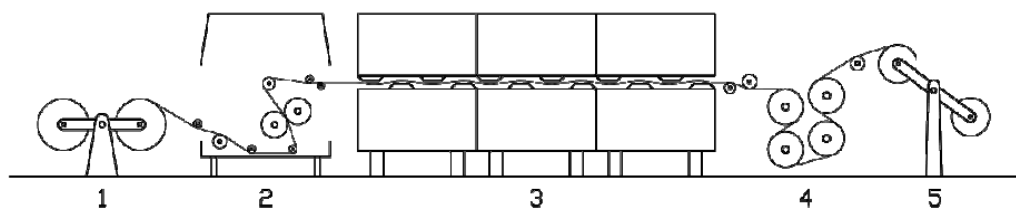
Kuva 7 a) Teollisen korkeapainelaminaatin rakenne. b) Kompaktilaminaatin rakenne. Core paper = runkoimpregnaatti, decorative paper = kalvoimpregnaatti ja overlay = kirkas kalvoimpregnaatti tai muovipinnoite (Kotkamills sisäinen materiaali, 2017).

Kalvoimpregnaateilla pinnoitetaan erilaisia puulevyjä, yleisimmin vanereita. Ne puristetaan yksi- tai moniaukkoisissa pikatahtipuristimissa ja puristusaine on huomattavasti alhaisempi kuin korkeapainelaminaattien valmistuksessa. Kalvot antavat vanerille hyvän lämmön- ja kemikaalikestävyyden ja niitä voidaan valmistaa erivärisinä. Pinnoitelevyjä käytetään esimerkiksi erilaisten kuljetusvälineiden sisäpinnoissa ja huonekaluissa. (Metsäteollisuuden työnantajaliitto, 1982, 143-144)

4.1 Impregnointiprosessi

Impregnointiprosessissa aukirullaimelta syötetään pohjapaperi telojen avulla hartsialtaaseen. Altaan kohdalla pujotustapoja on useita riippuen ajettavasta laadusta. Pohjapaperi saatetaan ensin sivellä hartsilla toiselta puolelta sivelytelan avulla ja upottaa vasta sen jälkeen hartsialtaaseen. Reunakaavarit poistavat altaasta tulevasta paperista ylimääräisen hartsin reunoilta pois. Tällä hallitaan paperin leveyssuuntaista turpoamaa. Reunakaavareiden jälkeen paperi viedään nippitelan läpi leijukuivaimeen. Nippitela poistaa koko paperin leveydeltä liian hartsin pois ja sen huulirakoa säädellään joko manuaalisesti tai automaattisesti impregnaatin loppupainoprofiilin, imeytymän ja flown mukaan.

Leijukuivaimessa paperiradan viipymäaika riippuu ajonopeudesta ja leijukuivaimen lämpötiloista. Leijukuivaimen alussa ja lopussa lämpötila on matalampi kuin sen keskivaiheilla, jotta saataisiin mahdollisimman tasainen kuivatusprosessi. Leijukuivaimen jälkeen impregnaatti jäähdtytetään ja mittalaitte mittaa neliöpainoprofiilia radan leveyssuunnassa. Jäähdytyksen jälkeen impregnaatti ajetaan joko rulliksi kiinnirullaimella tai ajetaan suoraan online-arkkileikkurille ja leikataan asiakasmittaisiksi arkeiksi. Valmiit tuotteet pakataan heti, jotta impregnaatti ei ala kuivumaan, ja viedään varastoitavaksi. Kuvassa 8 on esitetty impregnointiprosessi.



Kuva 8 Impregnointiprosessi. 1. Aukirullain, 2. Impregnointiosa, 3. Leijukuivain, 4. Jäähdytysosa, 5. Kiinnirullain (Takanen, 2010).

4.2 Impregnaatin laatuvaatimukset

Impregnaateissa tärkeimmät ominaisuudet ovat imeytymä, haihtuvat, flow ja hartsimäärä. Imeytymä perustuu silmämääräiseen tarkasteluun impregnaatista xyz-suuntiin repimällä. Haihtuvat lasketaan tuotteen ja uunikuivatun tuotteen massojen erotuksesta. Flow lasketaan impregnaatinäytekiekon halkaisijan avulla

puristamattoman ja puristetun näytekiekon halkaisijoiden suhteesta. Flow kuvaa sitä, kuinka paljon hartsi pursuaa puristettaessa. Impregnaatin vanhentuuessa flow heikkenee. Hartsimäärä lasketaan raakapaperin ja tuotteen neliömassojen erotuksesta. Lisäksi seurataan hartsin viskositeettia ja kuiva-ainepitoisuutta.

Valmista laminaattia käytetään paljon kulutus- ja lämmönkestoa vaativissa kohteissa, kuten lattialaminaateissa. Tämän takia on tärkeää, että valmiin laminaatin rakenne ei muutu esimerkiksi näytepalaa keitetessä tai halkaistaessa. Runkoimpregnaatin väri ei saa tulla läpi päälle tulevasta koristeerroksesta eli dekorista. Hartsin riittävä ja tasainen imeytyminen pohjapaperiin on tärkein edellytys näiden ominaisuuksien saavuttamisessa.

Jotta hartsin imeytyminen paperiin tapahtuisi mahdollisimman hyvin, pohjapaperin tulee olla huokoista. Huokoskokojakauman täytyy olla laaja, sillä imeytymisvaiheessa riittävän, mutta ei liian suuren, hartsimäärän tulee imeytyä paperiin ja puristusvaiheessa pienempien huokosten kautta penetroitua läpi impregnaatin rakenteen. Paperin märkälujuuden täytyy olla tarpeeksi hyvä, jotta sen ajettavuus ei huonone hartsipuotuksen jälkeen. (Metsäteollisuuden työnantajaliitto, 1982)

Hartsin imeytymiseen impregnointiprosessissa vaikuttavat paperin ominaisuuksien lisäksi myös hartsin ominaisuudet, kuten sen viskositeetti, poolisuus ja pintajännitys (Lampinen, 2016). Hartsin lämpötila vaikuttaa sen viskositeettiin, joten lämpötila säädetään prosessissa ajettavan laadun mukaan.

Hartsi voi imeytyä paperissa sekä kuituihin että huokosiin. Kuidut turpoavat kastelun jälkeen, jolloin radan leveys kasvaa. Puristuksessa hartsi penetroituu huokosten kautta. (Lampinen, 2016) Liiallinen imeytyminen kuituihin aiheuttaa turhaa hartsinkulutusta ja lopputuotteessa läpintunkeutumista dekor-kerroksesta. Lisäksi se voi aiheuttaa puristinlevyjen likaantumista.

4.3 Fenoliformaldehydihartsi

Fenoliformaldehydihartsit valmistetaan kondensaatioreaktiolla joko happo- tai emäskatalyyysilla, jossa fenolit tai substituoidut fenolit reagoivat formaldehydin

kanssa. Reaktiovaiheita on kolme: 1. formaldehydin reaktio fenoliin, mistä muodostuu hydroksimetyylifenoleita, jotka 2. kondensoituvat oligomeereiksi, mikä tapahtuu metyleenieetterisiltojen avulla. 3. Metyleenieetterisillat disproportuoituvat metyleenisilloittuneiksi fenoleiksi ja formaldehydiksi. (Pizzi, 1983, 105-116)

Muodostunutta hartsia ”keitetään”, jolloin sen viskositeetti nousee ja lopputuotteesta tulee kumimainen. Lopputuote on liukoinen sekä veteen että alkoholeihin. Jos hartsi lämpenee lisää, esimerkiksi varastoitaessa, sen reaktiot etenevät ja lopulta se kovettuu eikä enää liukene tai sula. Synteesiolosuhteita, kuten keittoaikaa ja -lämpötilaa, katalyyttejä ja niiden määriä sekä lähtöaineiden määrien suhdetta, muuttelemalla pystytään vaikuttamaan hartsin koostumukseen. (Pizzi, 1983, 105-116) Hartsin viskositeetti ja pintajännitys ovat tärkeitä ominaisuuksia impregnoinnissa ja niihin voidaan vaikuttaa hartsin reaktioasteella, lisäaineilla ja kuiva-ainemäärällä (Metsäteollisuuden työnantajaliitto, 1982, 139-140).

Hartsin ominaisuuksien kehittämisessä on kolme vaihetta: hartsikeitto, impregnoitu tuote ja lopputuote. Hartsikeitossa hartsi on lievästi kondensoitunut, liukoinen alkoholeihin ja veteen ja sen viskositeetti on hallittu. Impregnoitussa tuotteessa hartsi on esikondensoitunut ja impregnaatti on itseensä tarttumaton. Hartsi sulaa vasta puristusvaiheessa, jolloin lopputuotteesta siitä tulee kondensoitunut liukenematon kertamuovi. (Metsäteollisuuden työnantajaliitto, 1982, 140)

Useimmat impregnoinnissa käytetyt hartsit eivät säily pitkään, koska niiden reaktiot jatkuvat varastoinnin aikana. Kovettuminen kiihtyy etenkin lämmön vaikutuksesta. Laimentaminen vedellä ja metanolilla muuttaa hartsin käyttäytymistä prosessissa. (Marra, 1992, 76-80) Näiden takia hartsit pyritään käyttämään mahdollisimman pian niiden keittämisen jälkeen. Myös vallitsevat sääolosuhteet vaikuttavat hartseihin, koska niiden varastointi tapahtuu ulkosäiliöissä. Kesäaikana vaarana on hartsienvärisen säiliöihin, jos varastointiaika on liian pitkä.

Hartsien varastointi vaikuttaa hartsin kykyyn imeytyä runkopaperiin. Jos varastointi on pitkittynyt, hartsi ei liukene enää kunnolla impregnointiprosessissa laimentimena käytettävään veteen tai metanoliin. Tämän seurauksena hartsi ei imeydy paperiin kunnolla ja impregnaatista tulee huonolaatuista, esimerkiksi läikikästä. Imeytymäongelma ilmenee runkoimpregnaateilla repäisytestillä, jossa silminnähdessä havaitaan impregnaatissa valkoisia imeytymättömiä kohtia, kalvoimpregnaateilla esimerkiksi kuplimisena puristeessa.

4.4 Ligniipohjaiset hartsit

Ligniinin polyfenolisen rakenteen vuoksi sitä pystytään käyttämään hartsina kuten fenoliformaldehydihartsiakin. Sen kondensaatioreaktiot eivät kuitenkaan ole yhtä tehokkaita. (Pizzi, 1983, 105-116) Ligniipohjaisten hartsien käyttö impregnointikoneilla on tutkimuksen alla.

5 Imeytymäongelmien tutkimukset

Imeytymäongelmiin syynä voivat olla raaka-aine, sellunkeitossa muodostuvat yhdisteet tai keiton ongelmat sekä pesemöllä, rejektinkäsittelyssä, kemikaalikierrrossa tai paperikoneella ilmenevät ongelmat. Raaka-aineena käytettävä puru, prosessissa esiintyvät yhdisteet, kuten kalsiumkarbonaatti, ja kemikaalien annostelu vaikuttavat ongelmien kehittymiseen.

5.1 Pururaaka-aine

Keittoprosessissa purun laadulla on merkittävä vaikutus. Varastoitaessa kasassa, purussa tapahtuu mikrobiologisia reaktioita, jotka laskevat purun uuteainepitoisuutta ja aiheuttavat purun epäselektiivistä esidelignifioitumista. Keiton saanto huononee, kun purun joukossa on paljon uuteaineita ja kuorta. Uuteaineet liukenevat alkaliin lisäten sen kulutusta. Kuori sisältää epäorgaanisia alkaliin liukenemattomia aineita. Kuoren rakenteen vuoksi kuori ei keity, jolloin keittymätöntä jaetta jää paljon. (Strengell, 1991)

Hienolla purulla saanto paranee, mutta liian hienot partikkelit huonontavat keiton homogeenisuutta ja kasvattavat alkalinkulutusta sekä lisäävät höyrynkulutusta. (Strengell, 1991) Suuret partikkelikoot aiheuttavat massan joukkoon enemmän

keittymättämiä jakeita, tikkuja. Liian pienet partikkelit aiheuttavat pesussa holvaantumista. (Metsäteollisuuden työnantajaliitto, 1981, 9)

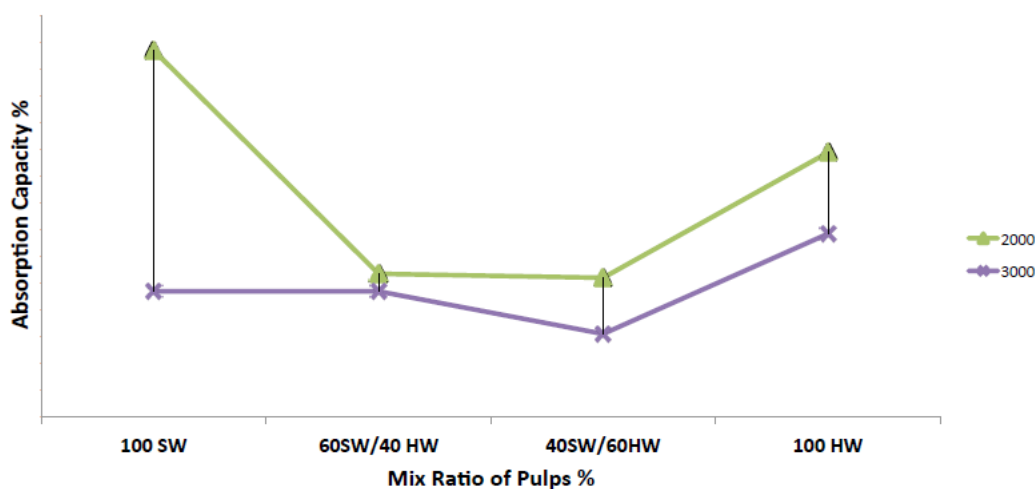
Purupartikkeleiden koon on todettu vaikuttavan sellunkeittoon huomattavasti. Geffertin, Geffertovan ja Semanin tutkimuksessa (Geffert, Geffertova & Seman, 2016) jo 1 – 2 mm partikkelikoon kasvulla oli negatiivinen vaikutus sulfaattikeiton saantoon, Kappa-lukuun ja rejektin määrään. Korkea kuiva-ainepitoisuus vaikutti myös negatiivisesti delignifioitumiseen. Tutkimuksessa myös sillä oli merkitystä, mistä osasta puuta puujakeet olivat. Ennen keittoa puuaines täytyisi esihöyrystää, jolloin keittoliuoksen penetroituminen parantuisi. (Geffert, Geffertova & Seman, 2016)

Geffert et al. tutkimustulokset puoltavat sitä, että Kotkan tehtaalla purun partikkelikoon kasvaminen kuluneen vuosikymmenen aikana on aiheuttanut sellun laadun heikkenemistä ja keiton hallittavuuden muutoksia. Myös tikkujen osuus on lisääntynyt. Tämä vaikuttaa sellunkeitossa etenkin rejektin osuuteen, joka on kasvanut. Mäntypurun joukossa saattaa olla kuusipurua ja kuusipurun joukossa puolestaan mäntypurua. Tämä vaikeuttaa mänty/kuusipurusuhteen hallittavuutta.

Kotkamillsin hakekentällä varastoidaan sekä kartonkikoneelle ajettavaa kuusi- ja mäntyhaketta että paperikoneelle ajettavaa kuusi- ja mäntypurua. Kun hakkeen kulutus on vähäistä, tilanpuute kentällä aiheuttaa ongelmia. Tällöin kasoja joudutaan yhdistelemään, jolloin etenkin mänty/kuusipurusuhteen hallittavuus heikkenee. Lisäksi vaarana on suurempien partikkelikokojen joutuminen purun joukkoon, mikä lisää rejektin määrää.

Pururaaka-ainetta pyritään normaalisti käyttämään siten, että uuteainetasot ehtivät laskea varastoinnin aikana eli tuoreen purun annostelua pyritään välttämään. Kun hakekenttä on täynnä, tuoretta purua joutuu helposti prosessiin, jolloin keiton hallittavuus kärsii ja valmis massa ei ole tasalaatuista. Jos puuraaka-ainetta varastoidaan pitkään, mäntyöljyn ja tämpälin saanto laskee ja polysakkaridit saattavat joutua alttiiksi mikro-organismeille, jolloin sellun saanto ja laatu huononevat (Sjöström, 1993, 140-164).

Kuvassa 9 on esitetty havu/lehtipuuosuuden vaikutus pehmopaperin imeytymäominaisuuksiin. Tuloksia voidaan soveltaa myös runkopaperin valmistukseen, jolloin puhtaan havupuusellun voidaan todeta olevan paras vaihtoehto runkopaperin raaka-aineeksi. Satunnaista lehtipuujakeen esiintyvyyttä purun joukossa ei voida estää, mutta suuria määriä lehtipuupurua ei kannattaisi runkopaperin valmistuksessa käyttää.



Kuva 9 Havu/lehtipuuosuuden vaikutus pehmopaperin imeytymäominaisuuksiin kahdella eri sekoituskierrösmäärällä käsiarkeilla Anil & Karayigenin tutkimuksen mukaan. Sekä laboratorio- että tehdaskokeiden perusteella puhtaalla havupuusellun saatiin paras absorptiokapasiteetti. HW = lehtipuu, SW = havupuu (Anil & Karayigen, 2014).

Keittimen hallittavuutta voidaan parantaa pururaaka-aineen esikäsitteilyllä, jossa voidaan poistaa ligniiniä ja uuteaineita sekä homogenisoida keittimeen menevää syöttöä. Esimerkiksi happiesikäsitteilyllä keittoaikaa voitaisiin lyhentää ja keiton hallittavuus paransi (Alhoniemi, 1998).

Tuulos-Tikan tutkimuksessa (Tuulos-Tikka, 2002) puuhakkeen esikäsitteilymenetelmillä pystyttiin vaikuttamaan koivu- ja havuhakkeen kemialliseen koostumukseen ja keitettävyyteen. Menetelmällä saatiin poistettua hakkeessa olevia uuteaineita ja ligniiniä. Hakkeeseen jäävä ligniini muokkautui menetelmän johdosta kemiallisesti sellaiseen muotoon, että se poistui helpommin sulfaattikeitossa. Tutkimuksessa käytetty happi-etanolinatriumhydroksidiesikäsitteilymenetelmä nopeutti sekä havu- että koivusellun

keittymistä, helpotti uuteaineiden poistumista keitossa ja paransi saantoa. Tutkimuksen mukaan menetelmä soveltui etenkin koivuraaka-aineelle. (Tuulos-Tikka, 2002)

Myös purun esikäsitelyä mustalipeällä on tutkittu. Korpisen (Korpinen, 2010) tutkimuksessa mustalipeän imeytys puruun ennen sulfaattikeittoa paransi keiton saantoa ja vähensi ligniinipitoisuutta valmiissa massassa. Imeytyksellä pystyttiin vaikuttamaan sellun fysikaalisiin ominaisuuksiin. (Korpinen, 2010) Lehdon ja Alénin (Lehto & Alén, 2016) tutkimuksessa testattiin happi-alkalikeiton kuusipururaaka-aineen esikäsitelyä kuumalla vedellä, mutta se ei antanut merkittäviä tuloksia.

Valmiiseen massaan jää aina pieniä pitoisuuksia epäorgaanista ainesta, joka on peräisin puuraaka-aineesta (Sjöström, 1993, 107). Tämän vuoksi onkin tärkeää, että puuraaka-aineen joukossa ei ole mukana kuoren palasia, neulasia eikä lehtiä. Purun esikäsitelyä tehostamalla voitaisiin vähentää ongelmia myöhemmissä prosessivaiheissa.

5.2 Uuteaineiden ja kalsiumin aiheuttamat ongelmat

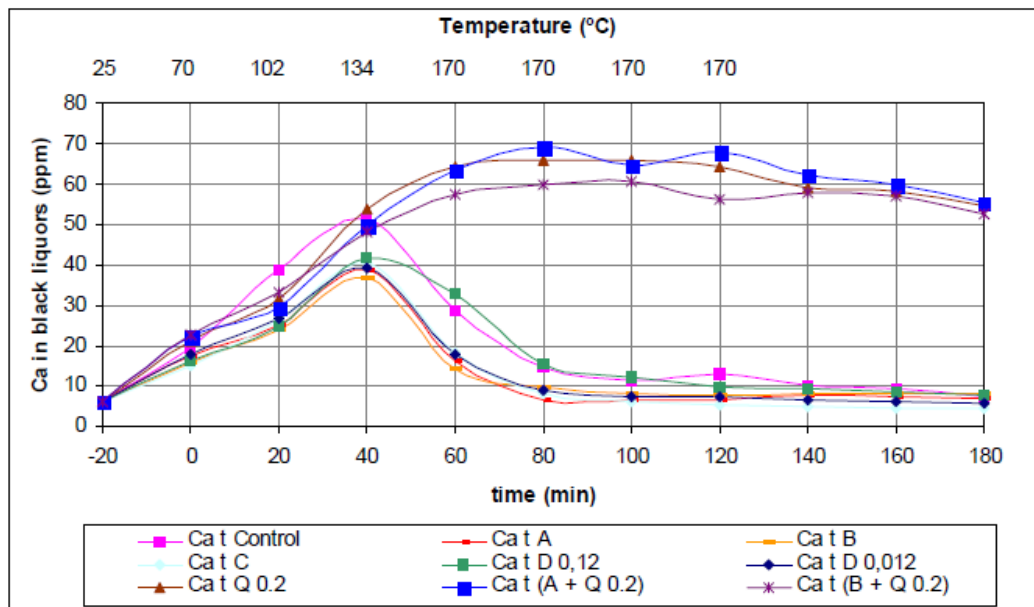
Kalsiumionit pääsevät sulfaattiprosessiin pääosin purun mukana. Pohjoismaisissa puulajeissa kalsiumia on noin 0,5 – 1 kg tuotettua tonnia kohden ja kuoressa jopa noin kymmenkertainen määrä. Pieniä määriä kalsiumia saattaa päästä prosessiin myös raakaveden mukana ja kaustistamolta. (Ulmgren, 2005)

Sulfaattiprosessissa yksi tyypillisimmistä ongelmista on kalsiumin kerääntyminen kalsiumkarbonaattina kuumille pinnoille keittimissä ja haihduttamalla. Kalsiumkarbonaatti imeytyy huonosti keittolipeään sekä mustalipeään. Kalsiumin kertyminen lämmönvaihtimien pinnoille nostaa höyrynkulutusta keittimessä ja heikentää haihduttimen toimintaa. Kalsiumin irtoilu pinnoilta vaikuttaa lipeän virtaukseen ja aiheuttaa kappaluvun heittelyä. Koska keittimen pesutehokkuus kärsii kalsiumin takia, keittokemikaalijäännöksiä jää helpommin lipeään. (Ulmgren, 2005)

Kappaluvun heittäminen aiheuttaa muutoksia valmiin massan ligniinipitoisuuteen ja ligniini heikentää paperin imeytymäominaisuuksia. Puun uuteaineet saattavat sitoutua kalsiumkarbonaattiin ja kulkeutua prosessissa eteenpäin aiheuttaen ongelmia esimerkiksi pesemöllä.

Prosessissa ongelmia aiheuttava kalsium tulee pääosin purun mukana. Kalsiumia tulee eniten puun kuoren mukana, joten purun seassa olevat kuorenpalat tulisi saada lajiteltua pois syötöstä. Kalsiumin vapautuminen tapahtuu keitossa korkeassa lämpötilassa ($> 120\text{ °C}$), kun orgaaninen aines hajoaa. (Clay, 2008)

Kalsiumin kertymistä prosessiin voidaan hidastaa inhibiittorilla, joka estää kalsiumin reagoitua karbonaatti-ionin kanssa. Felissian, Arean, Barbozan ja Bengoechean tutkimuksessa (Felissia, Area, Barboza & Bengoechea, 2007) kalsium saatiin pidettyä liukoisessa muodossa keiton aikana fosfonaattien avulla. Käytettäessä vain DTPMPA:ta (dietyleenitriamiinipentametyleenifosforihappo) kalsium jäi sellun joukkoon, mutta DTPMPA yhdistettynä muiden työssä käytettyjen polymeerien kanssa toimi kalsiumin uutossa sellusta. Mangaanin määrää saatiin vähennettyä huomattavasti kelaatin avulla. (Felissia, Area, Barboza & Bengoechea, 2007) Kuvassa 10 on esitetty kalsiumin kokonaismäärän muutos mustalipeässä käytettäessä DTPMPA:ta ja polymeerejä Felissia et al. tutkimuksessa.



Kuva 10 Kalsiumin kokonaismäärän muutos mustalipeässä eri DTPMPA- ja -polymeerisuhteilla sulfaattikeiton aikana Felissia et al. tutkimuksessa (Felissia et al., 2007).

Kuten kuvasta 10 havaitaan, tutkimuksessa saatiin kaksi erilaista mallia kalsiumin kertymiseen mustalipeässä. Ylemmät käyrät, joissa kaikissa oli mukana DTPMPA:ta, kuvaavat kalsiumin pysymistä liukoisena mustalipeän joukossa koko keiton ajan, jolloin kalsiumin poisto tapahtuu pesuvaiheessa. Alempien käyrien tapauksessa, joissa ei ollut DTPMPA:ta, kalsium joko uudelleensaostui puuraaka-aineeseen tai kerääntyi keittimen pinnoille. 135 °C:ssa kalsiumkarbonaatille muodostui ylikylläinen liuos ja sen jälkeen se alkoi saostua. (Felissia et al., 2007)

Jäännösalkalitaso ja keittolämpötila vaikuttivat Colodetten, Gomiden, Girardin, Jääskeläisen ja Argyropoulosin tutkimuksessa (Colodette, Gomide, Girard, Jääskeläinen & Argyropoulos, 2002) kalsiumin määrään. Alhaiseen jäännösalkalitasoon ja matalammassa lämpötilassa keitetessä kalsiumin määrä nousi. Taulukossa VIII on esitetty Colodette et al. tutkimuksen mukaiset sellun metallikonsentraatiot eri keittolämpötiloissa ja jäännösalkalitasoissa.

Taulukko VIII Colodette et al. tutkimuksen mukaiset sellun metallikonsentraatiot eri keittolämpötiloissa ja jäännösalkalitasossa (JA). (Colodette et al., 2002)

| Metalli [mg/kg sellua] | E1 (170 °C, JA 18 g/L) | E2 (170 °C, JA 3.6 g/L) | E3 (160 °C, JA 14.3 g/L) | E4 (160 °C, JA 3 g/L) |
|---------------------------|---------------------------|----------------------------|-----------------------------|--------------------------|
| Mg | 423 | 496 | 441 | 525 |
| Ca | 2444 | 3200 | 2736 | 3303 |
| Cu | 8.3 | 8.5 | 6.7 | 6.8 |
| Mn | 2.7 | 3.6 | 4.1 | 3.4 |
| Fe | 10.9 | 8.3 | 10.6 | 10.8 |

Matalalla jäännösalkalitasolla pystytään parantamaan sellun saantoa ja laatua (Colodette et al., 2002), mutta jäännösalkalitason laskiessa metallien aiheuttamat ongelmat lisääntyvät.

Uuteainejäännökset valmiissa paperissa haittaavat imeytymä-, lujuus- sekä maku- ja hajuominaisuuksia (Bergelin, 2008). Gutiérrezin, del Ríon, Rencoretin, Ibarran ja Martínezin tutkimuksen (Gutiérrez, del Río, Rencoret, Ibarra & Martínez, 2006) mukaan puun lipofiilisiä uuteaineita voidaan poistaa lakkaasinvälittäjämenetelmällä (laccase-mediator system). Tutkimuksessa käytettiin eukalyptusta sulfaattikeitossa, mäntyä hiertämisessä ja pellavaa sooda-antrakinonikeitossa. Lakkaasinvälittäjämenetelmä toimi kaikissa käytetyissä tekniikoissa uuteaineiden poistossa. (Gutiérrez et al., 2006) Menetelmä perustuu siihen, että lakkaasi katalysoi happimolekyylien pelkistymistä veteen ohittamalla vetyperoksidin muodostumisen (Morozova, Shumakovich, Shleev & Yaropolov, 2007).

DAF (dissolved air flotation) -prosessin ja erilaisten kemikaalien yhdistelmiä uuteaineiden poistossa prosessivesistä on tutkittu. Menetelmällä on saatu hyviä tuloksia uutteenpoistossa sekä esimerkiksi kalsiumin vähentämisessä, mutta sen on havaittu poistavan myös osan hemiselluloosista. Valitulla kemikaalilla ja pH:lla on merkittävä vaikutus menetelmän tehokkuudessa. (Strand, 2013)

5.3 Märänpään kemia ja pinta-aktiivisten aineiden käyttö

Paperin kemiallisia ominaisuuksia voidaan muunnella erilaisin orgaanisin ja epäorgaanisin lisäainein, kuten kemikaalien ja mineraalien avulla. Massakomponenttien valinta ja massan jauhatus vaikuttavat

sidostenmuodostukseen. Modifioituilla tärkkelyksillä voidaan vaikuttaa paperin absorptio-ominaisuuksiin. Lisäaineiden ja kemikaalien vaikutuksesta absorptio-ominaisuudet voivat muuttua kuituverkoston kemiallisten ominaisuuksien tai fysikaalisen huokosrakenteen muutosten johdosta. (Lampinen, 2016)

Paperikoneen märässä päässä retentio, vedenpoisto ja formaatio ovat tärkeimmät ja haasteellisimmat hallittavat tekijät, joiden keskinäistä tasapainoa pystytään säätämään erilaisilla kemikaaleilla. Paperikoneiden nopeuksien kasvun myötä vaahtoa muodostuu prosessiin helposti ja kemikaalien avulla myös sitä pystytään hillitsemään. (Thorn & Au, 2009, 3-6)

Täyteaineilla kasvatetaan kuidun pinta-alaa valmiissa paperissa. Aikaisemmin niiden tehtävä oli vain korvata kuituja valmiissa paperissa muuttamatta sen ominaisuuksia, mutta nykyään täyteaineilla saadaan aikaiseksi muutoksia esimerkiksi kemikaalikulutukseen, formaatioon ja kuivatukseen sekä optisiin ominaisuuksiin. Täyteaineina voidaan prosessista ja paperin loppukäytöstä riippuen käyttää esimerkiksi kaoliinia, kalsiumkarbonaattia, talkkia, saostettua silikaa tai titaanidioksidia. (Thorn & Au, 2009, 3-6)

Märkälujaliimaa lisätään massaan, jotta valmiilla paperilla olisi hyvä lujuus, kun se kastuu. Tämä on tärkeä ominaisuus impregnointiprosessissa, jossa paperirata kastuu hartsialtaalla. Kuivalujaliimat puolestaan kasvattavat kuitujen välisiä sidoksia. Tärkkelystä käytetään paperin lujuuden kasvattamiseksi, retention parantamiseksi silikan kanssa sekä AKD- (alkyl keten dimer) ja ASA- (alkenyl succinic anhybride) liimojen kanssa sidos- ja lujuusominaisuuksien parantamiseen. Lisäksi märässä päässä massan joukkoon voidaan lisätä väriaineita. (Thorn & Au, 2009, 3-6)

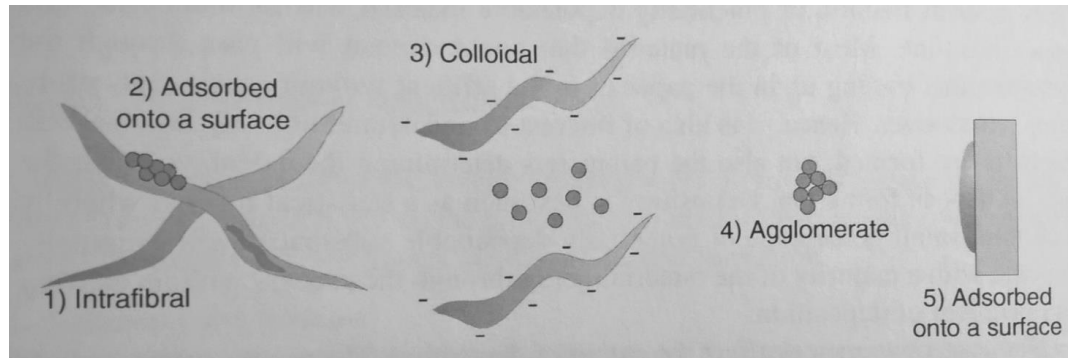
Pehmentimien toiminta perustuu kuitujen pinnan voiteluun, jolloin kitka pienenee ja paperin pinnasta tulee pehmeämpi. Pehmentimiä voidaan lisätä märkään päähän tai suoraan paperin pintaan. Myös absorption parannuskemikaaleja voidaan lisätä märässä päässä, mutta hyvän kontaktin saamiseksi kuidun kanssa ne yleensä vaativat pitkän viipymääjan. Lisäksi ne heikentävät märkälujuuden kehittymistä. (Crisp & Riehle, 2009, 160-161)

PAE (polyamidiamiinieklorohydrini)- hartsit, joita käytetään märkälajuuden parantamiseen, heikentävät paperin absorptiota, mutta niiden sijasta voidaan käyttää GPAM (glyoksyloitu polyakryyliamidi)- hartseja. GPAM-hartsit eivät haittaa absorptiota kuten PAE-hartsit parantaen kuitenkin märkälajuutta. PVAm (polyvinyyliamiini)-hartsit eivät sovellu imukykyisen paperin valmistukseen, koska paperin absorptio huononee niiden käytön seurauksena. (Crisp & Riehle, 2009, 168)

Yksi merkittävistä prosessiongelmiä aiheuttajista on pintojen likaantuminen. Märässä päässä pintoja likaavia tekijöitä ovat mikrobiologiset, orgaaniset ja epäorgaaniset kerrostumat sekä orgaanisten aineiden saostumat. Näitä pystytään ennaltaehkäisemään kemikaalien ja säännöllisten pesujen avulla. (Hassler, 2009, 7-10)

Puuraaka-aineen mukana prosessiin joutuneet lipofiiliset uuteaineet ja pihkakomponentit kerääntyvät prosessiin helposti. Kierrätyskuidun mukana tulevat orgaaniset yhdisteet, kuten liimat, ja lisäaineet, kuten vaahdonestoaineet, voivat lisätä kerrostumien muodostumista prosessiin. Valkaisemattomassa kemiallisessa massassa sekä mekaanisessa massassa uuteaineiden määrä on suurempi kuin valkaistussa kemiallisessa massassa. Osa lipofiilisista uuteaineista voi valkaisussa kuitenkin reagoida valkaisukemikaalien kanssa muodostaen entistäkin monimutkaisempia yhdisteitä. (Hassler, 2009, 21-22)

Kerrostumat voivat jäädä myös kuitujen pintaan, kuten luonnolliset hartsihapot ja orgaaniset aineet (Hassler, 2009, 24-25). Näiden kerääntyminen aiheuttaa ongelmia imeytymäominaisuuksien kanssa, koska ne tukkivat paperin huokosia ja estävät esimerkiksi hartsin pääsyn kosketuksiin kuitujen kanssa. Kuvassa 11 on esitetty orgaanisten kerrostumien muodostuminen kuitujen sisään, niiden pinnalle, kolloidisiksi partikkeleiksi, kerrostumiksi ja adsorboituneena pinnoille.



Kuva 11 1) Orgaanisten saostumien muodostuminen kuitujen sisään ja 2) niiden pinnalle sekä 3) kolloidisiksi partikkeleiksi. Ne voivat myös 4) kasautua tai 5) adsorboitua pinnoille prosessissa (Hassler, 2009, 26).

Kerrostumien syntyyn vaikuttavat esimerkiksi lämpötila, pH, suljettu kierto, kuituraaka-aine ja sen ikä. Kemiallisessa massassa on vähemmän kolloidisia partikkeleita kuin mekaanisessa massassa ja kierrätyskuidussa. Puuraaka-aineen ikääntyminen ennen keittoa vähentää pihkaongelmia prosessissa, koska uuteaineita ehtii haihtua varastoinnin aikana. (Hassler, 2009, 25-27)

Yksi syy kerrostumien muodostumiseen on prosessin suljettu vesikierto. Prosessivedessä olevat partikkelit eivät poistu vaan ne rikastuvat kiertoön prosessissa ja kerääntyvät isommiksi muodostumiksi. Alumiinisulfaattia voidaan käyttää pihkaongelmien poistamisessa siten, että se kerää pihkakomponentit prosessista kuitujen pintaan ja ne poistuvat kuitujen mukana. Lisäksi voidaan käyttää erilaisia vesiliukoisia kationisia polymeereja sitomaan kerrostumat paremmin kuituihin, jolloin ne poistuvat valmiin paperin mukana. Täyte- ja retentioaineiden sisältämät yhdisteet saattavat toimia kuten nämä kationiset polymeerit. (Hassler, 2009, 27-29)

Toisaalta valmiin paperin sisältämät orgaaniset yhdisteet saattavat osaltaan haitata paperin imeytymäominaisuuksia tukkimalla huokosia. Tämän vuoksi lisäaineiden käytön tulee olla kohtuullista ja annostelumäärien oikeita, ja annostelukohdan sijoittelu oikea (Hassler, 2009, 30-31).

Veden kovuuden ja pH:n kasvu lisäävät rasvahappojen reagoimista metallien kanssa, jolloin ne muodostavat saippuoita. Näistä yleisimpiä ovat

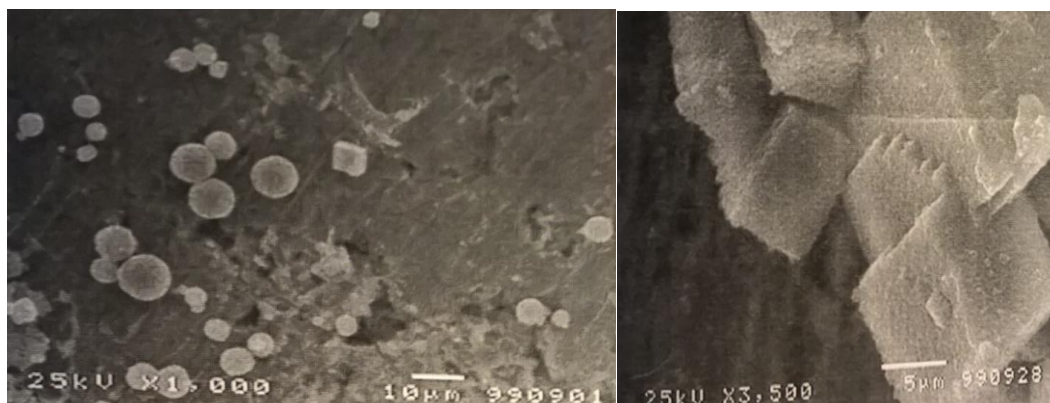
kalsiumsaippuat. Saippuoiden muodostuminen lisää orgaanista kuormaa prosessissa. (Hassler, 2009, 27-29)

Kierrätyskuidun mukana tulee paljon erilaisia orgaanisia aineita, kuten liimoja, ja näiden aineiden orgaanista kuormaa voidaan vähentää synteettisten stabiloimisaineiden avulla. Näiden aineiden on kuitenkin sovelluttava muiden lisäaineiden kanssa. (Hassler, 2009, 30-31)

Epäorgaanisten yhdisteiden muodostamat kerrostumat ovat yleensä saostumia pinnoilla tai paperikoneen huovissa. Ne voivat myös tarttua orgaaniseen tai mikrobiologiseen kerrostumaan. Saostumia muodostavat esimerkiksi kalsiumkarbonaatti, kalsiumsulfaatti, bariumsulfaatti, alumiinihydroksidi ja kalsiumoksalaatti. Kalsiumkarbonaatti on yleisin ja sen määrä kasvaa veden kovuuden ja lämpötilan kasvaessa. (Hassler, 2009, 31-37)

Epäorgaanisia saostumia voidaan puhdistaa ja ehkäistä sekä mekaanisesti että kemiallisesti. Kelaatteja, kuten EDTA:ta ja DTPA:ta, voidaan periaatteessa hyödyntää saostumien ehkäisyssä, mutta käytännössä niiden käyttäminen ei ole kovin kannattavaa. EDTA ja DTPA kiihdyttävät kiteytymisen kemiallista reaktiota siihen suuntaan, että kationit ja anionit eivät muodosta saostumaa, mutta koska metalli-ionien konsentraatio prosessissa on suuri, kelanttia tarvittaisiin suuri määrä eikä sen käyttö olisi enää kustannustehokasta. (Hassler, 2009, 31-37)

Fosfonaatteja ja joitakin matalamoolimassaisia polymeerejä voidaan käyttää kiteytymisen estämiseksi. Nämä yhdisteet toimivat reaktiossa inhibiittoreina estäen saostuman muodostumisen. Kalsiumsaostumien ehkäisyyn tarvittava polymeerin tai fosfonaatin määrä on yleensä hyvin pieni, tuhannesosien luokkaa. Annostelun tulee olla jatkuvatoimista. (Hassler, 2009, 31-37) Kuvassa 12 on esitetty inhibiittorin toiminta saostuman ehkäisyssä.



Kuva 12 Vasemmalla olevassa kuvassa inhibiittori estää saostuman muodostumista, oikealla olevassa kuvassa ei ole inhibiittoria, joka estäisi saostuman muodostumisen (Hassler, 2009, 35).

Vesiliukoisten eli hydrofiilisten komponenttien poistaminen onnistuu parhaiten pesuilla. Näiden komponenttien osuus huonosti pestyissä massoissa on suuri. Märkälujaliimat voivat polymeroitua huopien pinnalle huonontaan niiden vedenläpäisykykyä. Tämän takia prosessin pH:n säätö on erityisen tärkeää. (Hassler, 2009, 31-37)

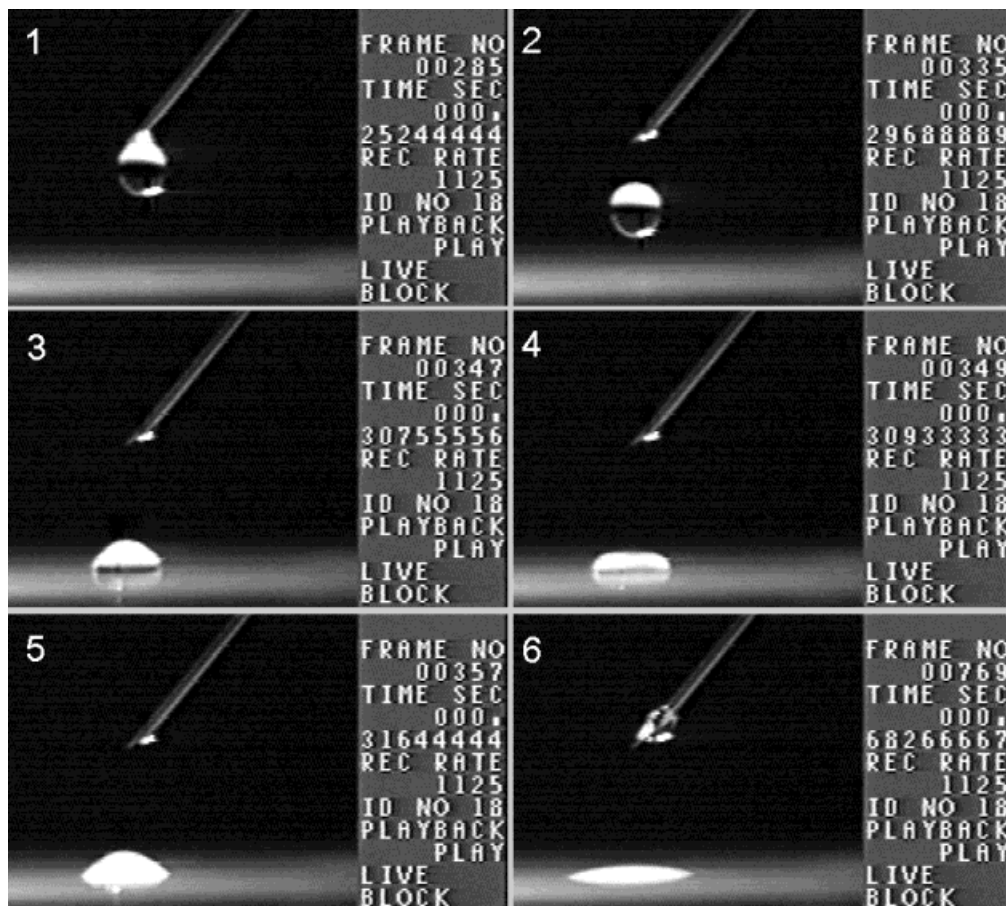
5.4 Kappatason vaikutus imeytymään

Kappatason säädöllä voidaan vaikuttaa valmiin paperin absorptio-ominaisuuksiin, koska matalampaan kappatasoon ajettu sellu on tasalaatuisempaa. Valkaisemattoman massan tikkupitoisuus kasvaa kappapitoisuuden noustessa (Sepsilva Ltd Oy, 1999).

5.5 Analysointimenetelmät

Absorptiota pystytään tutkimaan myös erilaisin analyysimenetelmin. Näitä ovat esimerkiksi suurnopeuskameran hyödyntäminen sekä kontaktikulman ja paperin pintaenergian mittaukset.

Nesteen ja paperin törmäyshetkeä pystytään havainnoillistamaan suurnopeuskameran avulla. Kuvassa 13 on esitetty Lampisen (Lampinen, 2016) tutkimuksessa kuvattu suurnopeuskamerakuvasarja mineraaliöljypisaran irtoamisesta neulankärjestä ja tipahtamisesta paperin pinnalle.

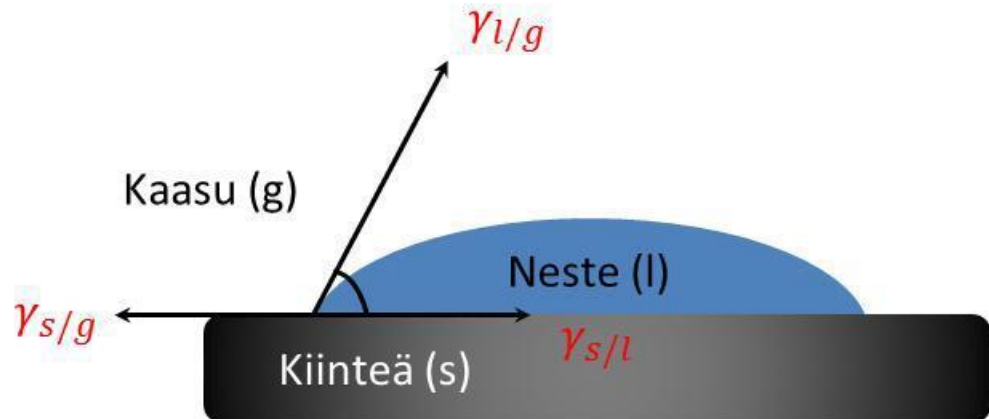


Kuva 13 Kuvasarja mineraaliöljypisaran irtoamisesta neulankärjestä ja tipahtamisesta paperin pinnalle suurnopeuskameralla kuvattuna Lampisen (Lampinen, 2016) mukaan.

Nesteen ja paperin välinen vuorovaikutus alkaa, kun nestepisara iskeytyy paperin pintaan. Suurnopeuskamerakuvien perusteella voidaan päästä käsiksi nesteen ja paperin pintaenergiasuhteisiin ja vuorovaikutukseen. (Lampinen, 2016)

Pintaenergia on työ, joka vaaditaan vapaan pinnan muodostamiseksi, ja se kuvaa paperin pinnan vuorovaikutusvoimia. Tätä pintaenergiaa ei voida mitata suoraan vaan se voidaan määrittää paperin pinnan ja nesteen vuorovaikutusten perusteella. Vuorovaikutusta saadaan mitattua kontaktikulmamittauksella. (Lampinen, 2016)

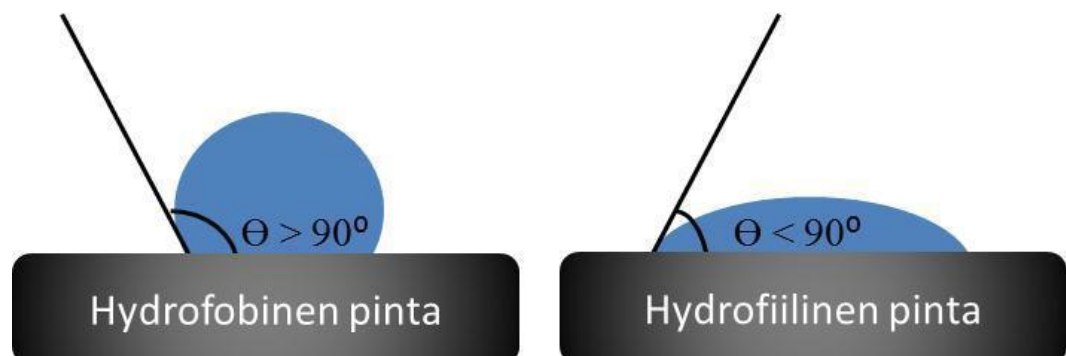
Kontaktikulmamittaus perustuu nesteen kosketuskulmaan paperin pinnassa. Kosketuskulma määräytyy vapaiden energioiden vuorovaikutuksista kolmessa rajapinnassa: kiinteä/kaasu, kiinteä/neste ja neste/kaasu. (Lampinen, 2016) Kuvassa 14 on esitetty nesteen kosketuskulma paperin pinnassa Lampisen (Lampinen, 2016) mukaan.



Kuva 14 Nesteen kosketuskulma paperin pinnassa Lampisen (Lampinen, 2016) mukaan.

Kontaktikulma kuvaa pinnan kastumista ja sen avulla voidaan määrittää vapaa pintaenergia. Vapaan pintaenergian laskemiseen voidaan käyttää erilaisia matemaattisia malleja, joista osa ottaa huomioon myös pinnan karheuden. (Lampinen, 2016; Ylinen, 2003)

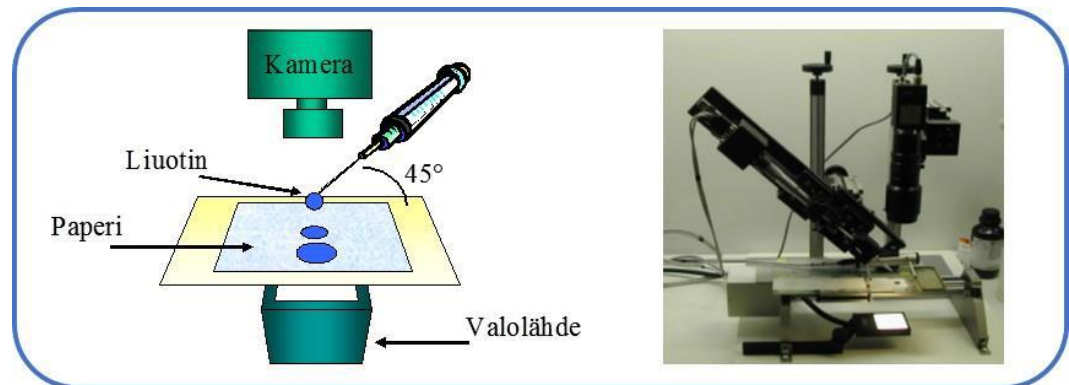
Pintaenergian avulla voidaan kuvata paperin kastuvuutta. Paperin pintaenergia pyrkii kumoamaan nestepisaran pintajännityksen. Nestepisara leviää sitä laajemmalle alueelle mitä suurempi paperin pinnan pintaenergia on. (Lampinen, 2016) Kuvassa 15 on esitetty vesipisaran käyttäytyminen hydrofobisella ja hydrofiilisellä pinnalla Lampisen (Lampinen, 2016) mukaan.



Kuva 15 Vesipisaran käyttäytyminen hydrofobisella ja hydrofiilisellä pinnalla Lampisen (Lampinen, 2016) mukaan.

Paperin pinnan ja nestepisaran välille voi jäädä ilmaa, minkä vuoksi paperin pintaenergian on oltava riittävän suuri läpäistäkseen ilmakerroksen. Ilmakerros heikentää nesteen penetroitumista paperiin. Pinnan karheus ja kontaktikulman nousu vastustavat nestepisaran leviämistä. Kun paperin huokoisuus kasvaa, absorptioaika pienenee. (Lampinen, 2016; Ylinen, 2003; Wågberg & Westerlund, 2000)

Lampisen (Lampinen, 2016) tulosten perusteella pinnan hydrofiilisyydestä ja hydrofobisuudesta eli lähinnä adheesioluonteesta kertoivat kontaktikulma ja pintaenergia, kun taas absorptiion mittaustuloksiin vaikuttivat paperin fysikaaliset ominaisuudet, kuten huokoisuus ja huokoskokojakauma. Absorptiomittauksessa Lampinen käytti kuvan 16 mukaista laitteistoa. Laitteiston ottamien kuvasarjojen perusteella laskettiin absorptiota kuvaavia tunnuslukuja, joista saatiin selville absorptiionopeus, penetraatio ja pisaran leviäminen. (Lampinen, 2016)



Kuva 16 Kaaviokuva (vasemmalla) ja valokuva (oikealla) Lampisen (Lampinen, 2016) absorptiomittauksiin käyttämästä mittalaitteesta.

Myös paineenalaista absorptiota voidaan mitata. Sen mittaaminen perustuu tutkittavan näytteen kapasitanssin mittaamiseen sähköä johtavassa liuoksessa. (Lampinen, 2016)

6 Kirjallisuusosan yhteenveto

Runkopaperiin imeytetään impregnointiprosessissa hartsia, jolloin saadaan runkoimpregnaatteja. Runkoimpregnaatteja käytetään esimerkiksi teollisten korkeapainelaminaattien valmistuksessa. Hartsina käytetään yleensä fenoliformaldehydihartsia, mutta esimerkiksi ligniinipohjaisten hartsien käyttöä impregnointiprosessissa tutkitaan.

Hartsin täytyy absorboitua runkopaperiin tasaisesti, jotta puristusvaiheessa hartsi penetroituu erikokoisten huokosten kautta muodostaen kestävästä rakenteesta. Absorboitumisen tulee tapahtua sekä kuituihin että huokosiin, mutta liiallinen imeytyminen kuituihin aiheuttaa turhaa hartsinkulutusta ja puristinlevyjen likaantumista.

Kuitujen ominaisuudet ja lisäaineet sekä prosessiolosuhteet vaikuttavat paperin kuitu- ja huokoskokojakaumaan sekä tiheyteen, jotka ovat olennaisia paperin absorptio-ominaisuuksien kannalta. Kuidun ominaisuuksien kannalta olennaista on kuidun lähde sekä massanvalmistusprosessi.

Kotkamillsin tehtaalla purun kasvanut partikkelikoko aiheuttaa keittymättömien jakeiden osuuden kasvua. Purun esikäsitteilyllä voitaisiin pienentää purun laadun vaikutuksia sellunkeittoon saamalla vähennettyä uuteainekuormaa. Lisäksi seulontaa tulisi tehostaa ja seulalta hylätyt partikkelit hylätä prosessista kokonaan. Jos sellunkeiton rejekti kierrätetään uudelleen keittoon, se tulisi käsitellä siten, että se ei heikennä keittimen toimintaa. Purun saatavuus on tällä hetkellä hyvä, joten purun toimittajien kanssa tulisi tehdä yhteistyötä ja kilpailutusta oikeankokoisen purun toimituksen takaamiseksi.

Uuteaineet ja kalsium saattavat aiheuttaa ongelmia sekä prosessissa että valmiissa paperissa. Uuteaineiden määrä purussa vähenee varastointiajan kasvaessa. Kalsium saostuu korkeissa keittolämpötiloissa kuituihin ja saattaa sitoa itseensä uuteaineita. Jos pesuvaiheessa pesuveden lämpötila ei ole tarpeeksi korkea, kuitujen pintaan saattaa jäädä absorptiota heikentävä neutraaliainekerros. Kalsiumin liukoisuutta voidaan nostaa massanpesuvaiheessa syöttämällä

prosessiin hiilidioksidia. Sellunkeitossa kalsiumsaostumia voidaan yrittää ehkäistä kalsiumin ja karbonaatin sidosta inhibitoivilla kemikaaleilla, kuten DTPMPA:lla.

Jäännösalkalitasolla pystytään säätämään massan laatua. Matalalla jäännösalkalitasolla sellun saanto ja laatu ovat paremmat, mutta metallien aiheuttamat ongelmat tyypillisesti lisääntyvät. Matalampaan kappalukuun ajettaessa keittymättömän jakeen määrä pienenee ja uuteainekuorman pitäisi näin ollen vähentyä.

Paperikoneen märkápäähän voidaan annostella erilaisia kemikaaleja, kuten liimoja ja pehmentimiä. Näillä voidaan vaikuttaa absorptio-ominaisuuksien kehittymiseen. Lisäaineiden ja kemikaalien vaikutuksesta absorptio-ominaisuudet voivat muuttua kuituverkoston kemiallisten ominaisuuksien tai fysikaalisen huokosrakenteen muutosten johdosta.

Paperin absorptio-ominaisuuksia voidaan mitata esimerkiksi nesteen kontaktikulmaa mittaamalla ja määrittämällä paperin pintaenergiaa. Paperin pinnan mittausten avulla saadaan tutkittua, onko pintaan jäänyt esimerkiksi jotakin ainesta, jonka epäillään aiheutuvan ongelmista prosessissa. Tällaiset tutkimusmenetelmät eivät kuitenkaan kuulu normaaliin laaduntarkkailuun.

KOKEELLINEN OSA

7 Käytetyt laboratoriomenetelmät

Laboratoriossa valmistettiin käsiarkkeja, joista mitattiin imeytymäominaisuuksia pisara-absorptio-, vene-, hartsinottokyky- ja Klemm -testeillä sekä mitattiin Gurley-huokoisuus ja Bendtsen-karheus. Impregnointitehtaalla ajetuista koeajoista otettiin näytteet, joista tehtiin laboratoriossa puristeita ja laminaatteja. Taulukossa IX on esitetty käytetyt laboratoriomenetelmät ja standardit, joihin ne perustuvat.

Taulukko IX Työssä käytetyt laboratoriomenetelmät.

| Mittausmenetelmä | Standardiviite | Mitattava suure | Mittaus-tarkkuus |
|-------------------|-------------------------------|---|------------------|
| Gurley huokoisuus | ISO 5636-1:1984 SCAN 19:78 | ilmanläpäisevyys | s/ml ilmaa |
| Bendtsen karheus | ISO 8791-2:1990 | se ilmamäärä aikayksikköä kohden, joka virtaa määrättyjen painerojen vallitessa paperin pinnan ja sen päälle asetetun tasaisen, määrätyn painoisen metallirenkaan välissä | ml/min |
| Pisara-absorptio | TAPPI T 432 om-94 | pisara-absorptio | s |
| Venetesti | Sisäinen ohje | aika, joka kuluu nesteen imeytymiseen paperin läpi | s |
| Hartsinottokyky | Sisäinen ohje | hartsinottokyky | % |
| Klemm -testi | ISO 8787:1986 | veden kapillaarinousema paperissa | mm |

7.1 Arkkien valmistus

Laboratorioarkit valmistettiin Kotkamillsin sellusta ja kierrätyskuitulaitoksen massasta (RCF) sekä neljästä eri lisämassajakeesta. Lisämassa 1 saatiin valmiina massana. Lisämassanäytteet 2, 3 ja 4 sulputtiin Oy Lorentzen & Wettre Ab:n hajottajalla 1000 kierroksella. Massat laimennettiin ja niistä tehtiin seokset, joista mitattiin noin 150 g/m² kuivapainoa vastaavat määrät liuosta arkkia kohden. Arkit valmistettiin Kotkamillsin laboratoriossa Oy E.Sarlin Ab:n arkkimuotilla ja märkäpuristettiin kaksi minuuttia kahden bar:n paineessa. Arkit kuivattiin Oy Lorentzen & Wettre Ab:n rumpukuivaimella 120 °C:ssa 2,5 tunnin ajan.

Valmiit kuivatut arkit kalanteroitiin Lappeenrannan teknillisen yliopiston laboratoriossa DT Paper Science Finlandin laboratoriokalanterilla noin 20 bar:n paineessa yhdellä nipillä nippikuorman arvolla 28,76 kN/m ja alatelan lämpötilasäädöllä 80 – 90 °C. Ennen laboratoriomittauksia arkit ilmastoitiin vakiokosteushuoneessa lämpötilassa 23 ± 1 °C ja suhteellisessa kosteudessa 50 % \pm 2 % vähintään neljä tuntia.

7.2 Pisara-absorptio

Pisara-absorptio on aika, joka kuluu, kun paperille pipetoitu vesi- tai hartsipisara imeytyy paperiin. Tässä työssä määrittäisiin käytettiin runkohartsia.. Pipetoidun hartsipisaran koko oli 10 μ l ja työ tehtiin standardia Tappi T 432 m - 45 mukailleen.

7.3 Paperin hartsinottokyky

Paperin hartsinottokyky kuvaa sitä, kuinka suuren hartsimäärän paperi imee itseensä tietyssä ajassa. Punnittu näyteliуска, 100 x 15 mm, upotettiin runkohartsiin 15 sekunnin ajaksi, kuivattiin suodatinpaperien välissä 750 g painon alla 15 sekuntia ja punnittiin. Hartsinottokyky laskettiin kaavalla (1).

$$\text{Hartsinottokyky (\%)} = \frac{B-A}{A} \times 100 \%, \quad (1)$$

jossa *A* näyteliuskan paino, g
 B kyllästetyn näyteliuskan paino, g.

7.4 Venetesti

Venetestissä määritetään aika, joka kuluu nesteen, tässä työssä runkohartsin, imeytymiseen paperin läpi. 15x15 mm kokoinen testipala pudotettiin runkohartsiin testattava puoli alaspäin ja mitattiin aika, joka kului hartsin imeytymiseen paperin läpi. Ajanotto pysäytettiin, kun hartsi oli imeytynyt 99 - prosenttisesti testikappaleen läpi.

7.5 Paperin kapillaarinousema Klemmin menetelmän mukaan

Paperin kapillaarinousema on se korkeus, jolle vesi nousee alareunastaan veteen upotettua pystysuoraa paperiliuskaa pitkin. Näyteliuskat leikattiin 15 mm levyisiksi ja upotettiin 15 mm syvyyteen alareunastaan ionivaihdettuun veteen, jonka lämpötila oli 23 ± 1 °C, 10 minuutin ajaksi. Kapillaarinousema mitattiin alareunasta mitatusta 15 mm korkeudesta kosteusrajaan. Klemmin menetelmän mukainen kapillaari-imukyky kuvaa paperin imukykyä xy-tasossa ja testimenetelmä pohjautuu standardiin ISO 8787:1986.

8 Arkkikokeiden tulokset

Taulukossa X on esitetty valmistettujen laboratorioarkkien koepisteet. Koepisteitä oli 18. Jokaista koepistettä kohden valmistettiin noin 15 arkkia, joista mittaukset tehtiin. Arkkien valmistuksessa käytettiin Kotkamillsin paperikoneen sellua, kierrätyskuitulaitoksen RCF-massaa sekä tietyillä kuivapaino-osuuksilla neljää eri lisämassajaetta.

Taulukko X Laboratorioarkkien koepisteet.

| Koe-piste | Sellu [%] | RCF [%] | Lisämassa 1 [%] | Lisämassa 2 [%] | Lisämassa 3 [%] | Lisämassa 4 [%] |
|-----------|-----------|---------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 1 | 100 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 2 | 90 | 0 | 10 | 0 | 0 | 0 |
| 3 | 80 | 0 | 20 | 0 | 0 | 0 |
| 4 | 90 | 0 | 0 | 10 | 0 | 0 |
| 5 | 80 | 0 | 0 | 20 | 0 | 0 |
| 6 | 90 | 0 | 0 | 0 | 10 | 0 |
| 7 | 80 | 0 | 0 | 0 | 20 | 0 |
| 8 | 90 | 0 | 0 | 0 | 0 | 10 |
| 9 | 80 | 0 | 0 | 0 | 0 | 20 |
| 10 | 80 | 20 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 11 | 70 | 20 | 10 | 0 | 0 | 0 |
| 12 | 60 | 20 | 20 | 0 | 0 | 0 |
| 13 | 70 | 20 | 0 | 10 | 0 | 0 |
| 14 | 60 | 20 | 0 | 20 | 0 | 0 |
| 15 | 70 | 20 | 0 | 0 | 10 | 0 |
| 16 | 60 | 20 | 0 | 0 | 20 | 0 |
| 17 | 70 | 20 | 0 | 0 | 0 | 10 |
| 18 | 60 | 20 | 0 | 0 | 0 | 20 |

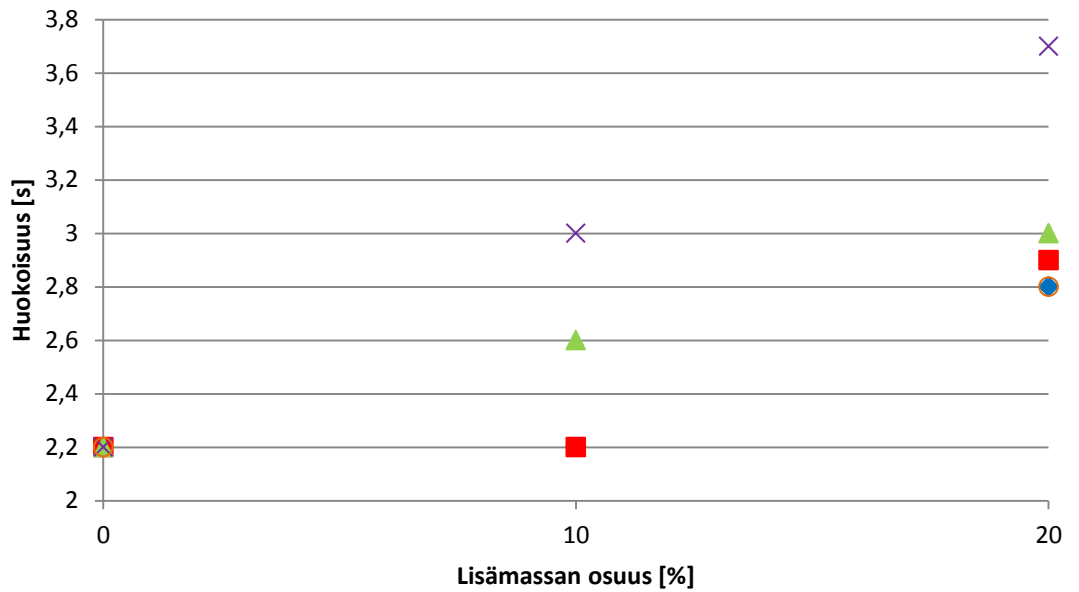
Arkeista laskettiin tiheys mitatun paksuuden avulla ja mitattiin Gurley huokoisuus ja Bendtsen karheus. Kapillaari-imeytymä (Klemm) ja hartsinottokyky mitattiin

neljästä arkista koepistettä kohden ja imeytymänopeus (venetesti) sekä pisara-absorptio viidestä. Pisara-absorptio ja imeytymänopeus mitattiin molemmin puolin testiarkkia ja laskettiin tulosten keskiarvo. Mittaustulosten keskiarvot jokaista koepistettä kohden on esitetty taulukossa XI.

Taulukko XI Laboratorioarkkien jokaista koepistettä kohden lasketut keskiarvot mitatusta neliömassasta, tiheydestä, huokoisuudesta, karheudesta, kapillaari-imeytymästä (Klemm), imeytymänopeudesta (venetesti), hartsinottokyvystä ja pisara-absorptiosta.

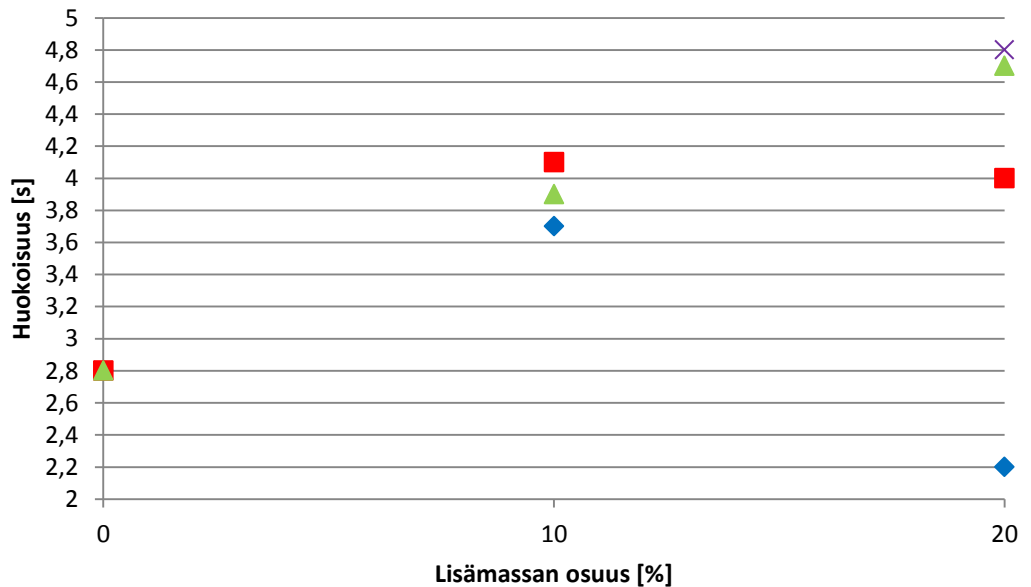
| | Neliö- massa [g/m²] | Tiheys [g/cm³] | Gurley huokoisuus [s] | Bendtsen karheus [ml/min] | Klemm [mm] | Vene- testi [s] | Hartsin- ottokyky [%] | Pisara- absorptio [s] |
|----|---|--------------------------------------|--------------------------------------|--|-----------------------|--------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| 1 | 168 | 514 | 2,2 | 696 | 114 | 3 | 286 | 9 |
| 2 | 174 | 480 | 2,2 | 819 | 113 | 3 | 296 | 8 |
| 3 | 171 | 486 | 2,8 | 720 | 119 | 3 | 300 | 8 |
| 4 | 178 | 469 | 2,2 | 928 | 94 | 4 | 273 | 7 |
| 5 | 177 | 488 | 2,9 | 804 | 67 | 5 | 251 | 9 |
| 6 | 175 | 511 | 2,6 | 670 | 87 | 4 | 266 | 8 |
| 7 | 173 | 512 | 3,0 | 675 | 102 | 4 | 266 | 8 |
| 8 | 176 | 523 | 3,0 | 625 | 91 | 4 | 265 | 8 |
| 9 | 173 | 536 | 3,7 | 597 | 73 | 6 | 249 | 9 |
| 10 | 162 | 519 | 2,8 | 564 | 93 | 5 | 261 | 9 |
| 11 | 161 | 521 | 3,7 | 567 | 100 | 6 | 270 | 9 |
| 12 | 172 | 496 | 2,2 | 604 | 97 | 7 | 281 | 8 |
| 13 | 166 | 489 | 4,1 | 510 | 73 | 7 | 246 | 11 |
| 14 | 164 | 541 | 4,0 | 466 | 28 | 10 | 231 | 14 |
| 15 | 161 | 538 | 3,9 | 571 | 90 | 6 | 246 | 10 |
| 16 | 158 | 545 | 4,7 | 542 | 82 | 7 | 241 | 12 |
| 17 | 164 | 543 | 4,1 | 515 | 75 | 6 | 234 | 11 |
| 18 | 159 | 556 | 4,8 | 470 | 63 | 7 | 223 | 13 |

Lisämassat nostivat selluarkkien Gurley-arvoa eli niiden lisäys heikentää huokoisuutta. Tähän voivat olla syynä hienoaineksen suurempi määrä lisämassassa sekä niiden sisältämät lisäaineet. Myös kalanterointi vaikuttaa arkkiin eri tavalla, kun massakoostumus muuttuu. Kuvassa 17 on esitetty selluarkkien huokoisuuden kehitys lisättäessä joukkoon RCF:a ja neljää eri lisämassajaetta.



Kuva 17 Selluarkkien huokoisuuden kehitys lisättäessä joukkoon RCF:a ja neljää eri lisämässää. ◇ = sellu + lisämässä 1, ■ = sellu + lisämässä 2, ▲ = sellu + lisämässä 3, × = sellu + lisämässä 4 ja ○ = sellu + RCF.

Kuvassa 18 on esitetty sellu + RCF -arkkien huokoisuuden kehitys lisättäessä joukkoon neljää eri lisämässäajetta.



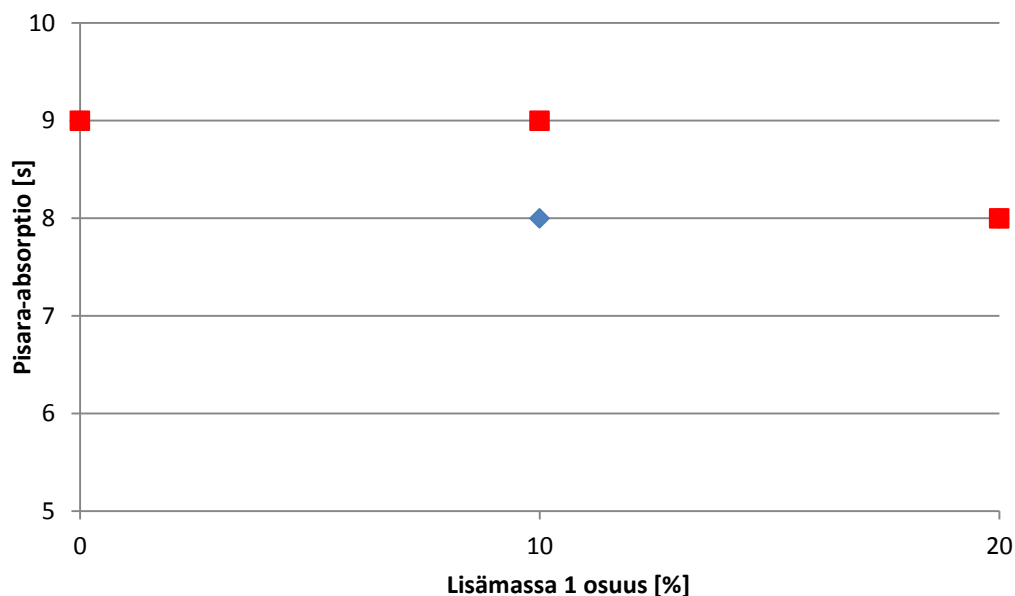
Kuva 18 Sellu + RCF -arkkien huokoisuuden kehitys lisättäessä joukkoon RCF:a ja neljää eri lisämässää. ◇ = sellu + lisämässä 1, ■ = sellu + lisämässä 2, ▲ = sellu + lisämässä 3, × = sellu + lisämässä 4 ja ○ = sellu + RCF. 0-piste tarkoittaa sellu + RCF -arkkeja.

Sellu + RCF -arkeilla lisämassa 1:den ja lisämassa 2:den osuuden kasvaminen 10 kuiva-aine - %:iin heikensi huokoisuutta, mutta tämän jälkeen lisämassa 2:den määrän kasvattaminen ei enää juurikaan vaikuttanut huokoisuuteen. Lisämassa 1:den määrän kasvattaminen yli 10 kuiva-aine - %:n vaikuttaisi parantavan huokoisuutta kierrätyskuidun ollessa mukana massaseoksessa. Lisämassa 3:en ja 4:än lisääminen heikensi huomattavasti huokoisuutta.

8.1 Sellu + lisämassa 1

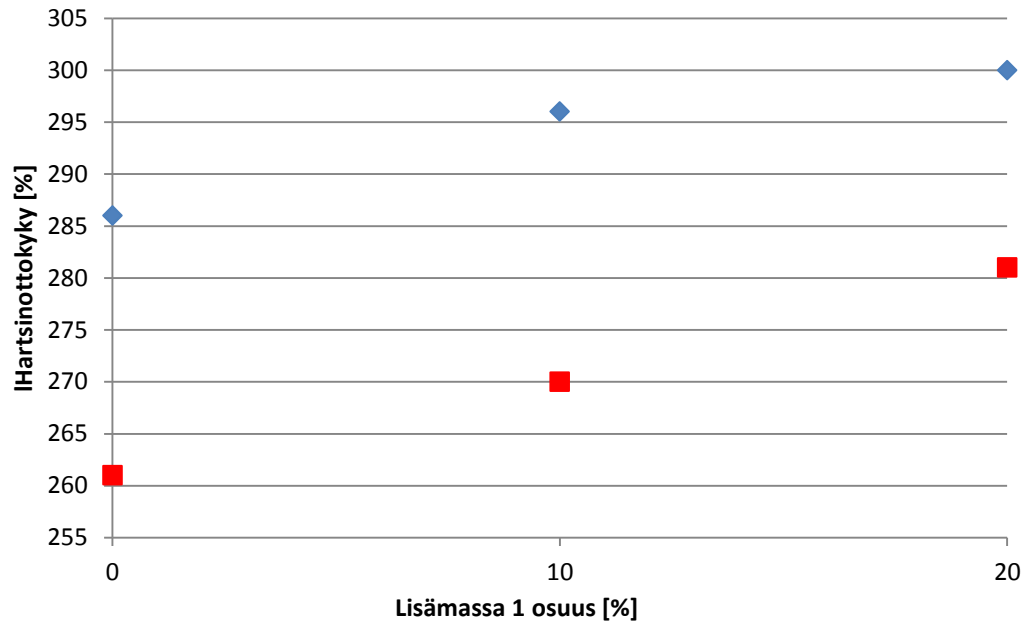
Lisämassa 1:den vaikutusta runkopaperin imeytymäominaisuuksiin testattiin 10 ja 20 % kuiva-aineosuuksilla. Arkkeja valmistettiin sellusta ja lisämassa 1:stä sekä sellusta, lisämassa 1:stä ja RCF:stä. RCF-arkeissa RCF:n kuiva-aineosuus oli kaikissa 20 % kuiva-aineesta. Selluarkeilla referenssinä käytettiin 100 % selluarkkeja ja RCF-arkeissa sellu + 20 % RCF -arkkeja. Lisämassa 1:tä sisältävät arkit vastasivat ulkonäöltään referenssiarkkejaan.

Pisara-absorptiossa merkittävää eroa referenssiarkkien ja lisämassa 1 -arkkien välillä ei havaittu. Kuvassa 19 on esitetty pisara-absorptio eri lisämassa 1 -osuuksilla sellu- ja sellu + RCF -arkeilla.



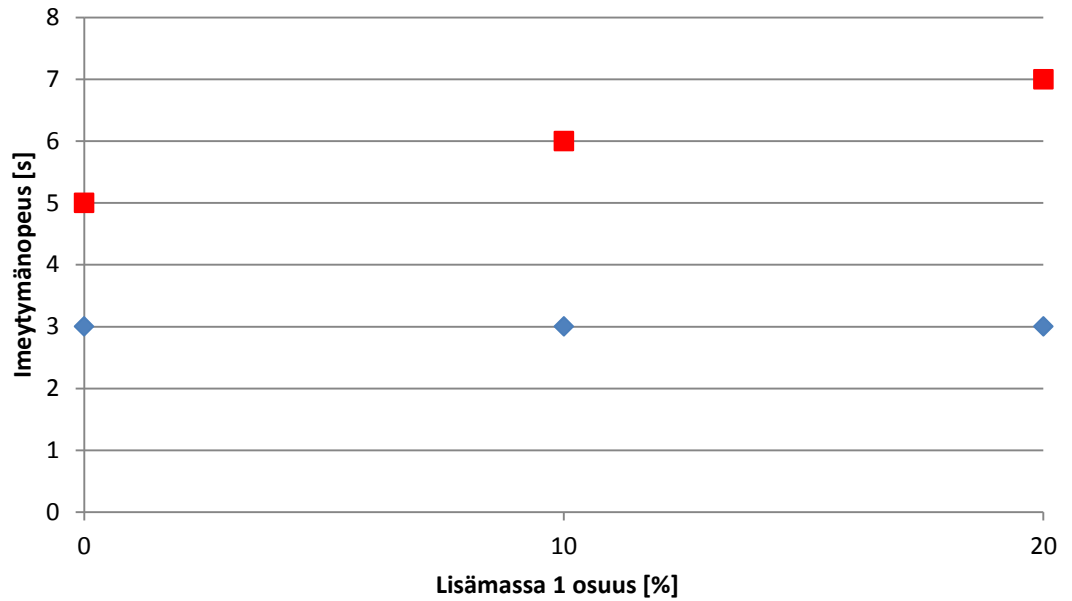
Kuva 19 Pisara-absorptio eri lisämassa 1 -osuuksilla. ♦ = sellu + lisämassa 1 ja ■ = sellu + RCF + lisämassa 1.

Hartsinottokyky arkeilla parani, kun lisämassa 1 -osuus kasvoi. Selluarkeilla hartsinottokyky oli huomattavasti parempi kuin RCF-arkeilla. Kuvassa 20 on esitetty hartsinottokyky eri lisämassa 1 -osuuksilla sellu- ja RCF-arkeilla.



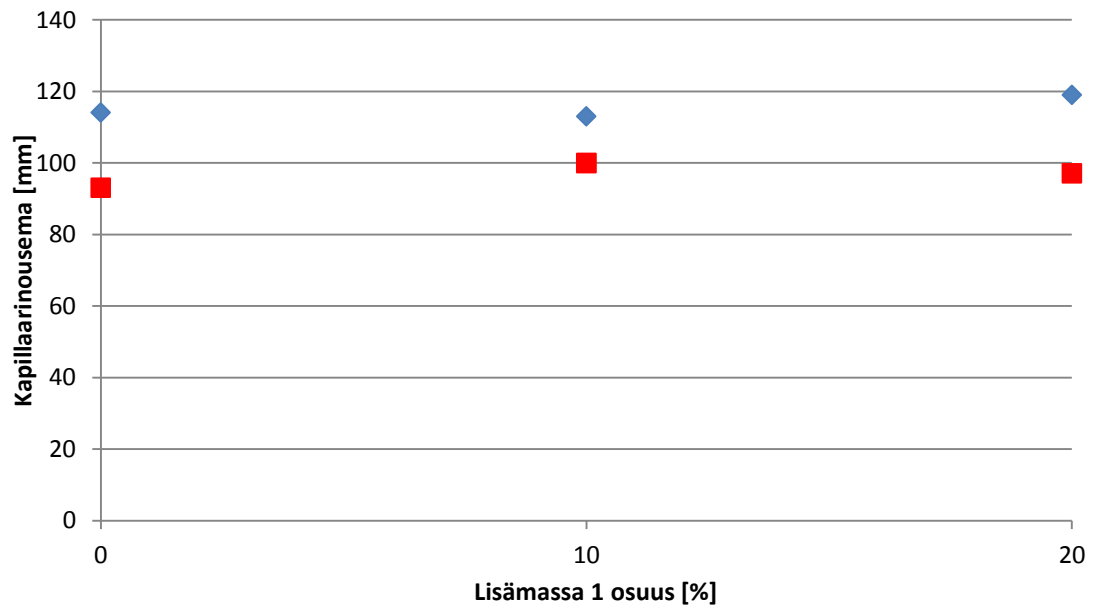
Kuva 20 Hartsinottokyky eri lisämassa 1 -osuuksilla. ♦ = sellu + lisämassa 1 ja ■ = sellu + RCF + lisämassa 1.

Hartsin imeytymänopeudessa ei ollut muutoksia selluarkeilla, mutta RCF -arkeilla hartsin imeytymänopeus laski, kun lisämassa 1 -osuus kasvoi. RCF -arkit imivät hartsia hitaammin kuin vastaavat selluarkit. Kuvassa 21 on esitetty hartsin imeytymänopeus venetestillä mitattuna.



Kuva 21 Hartsin imeytymänopeus venetestillä mitattuna eri lisämassa 1 -osuuksilla. \blacklozenge = sellu + lisämassa 1 ja \blacksquare = sellu + RCF + lisämassa 1.

Veden kapillaarinousema Klemmin menetelmän mukaan kasvoi vähän lisämassa 1 -osuuden kasvaessa. RCF -arkkien xy-tasoinen imeytymä oli huonompi kuin selluarkkien. Kuvassa 22 on esitetty veden kapillaarinousema sellu- ja RCF- arkeilla lisämassa 1 -osuuden kasvaessa.

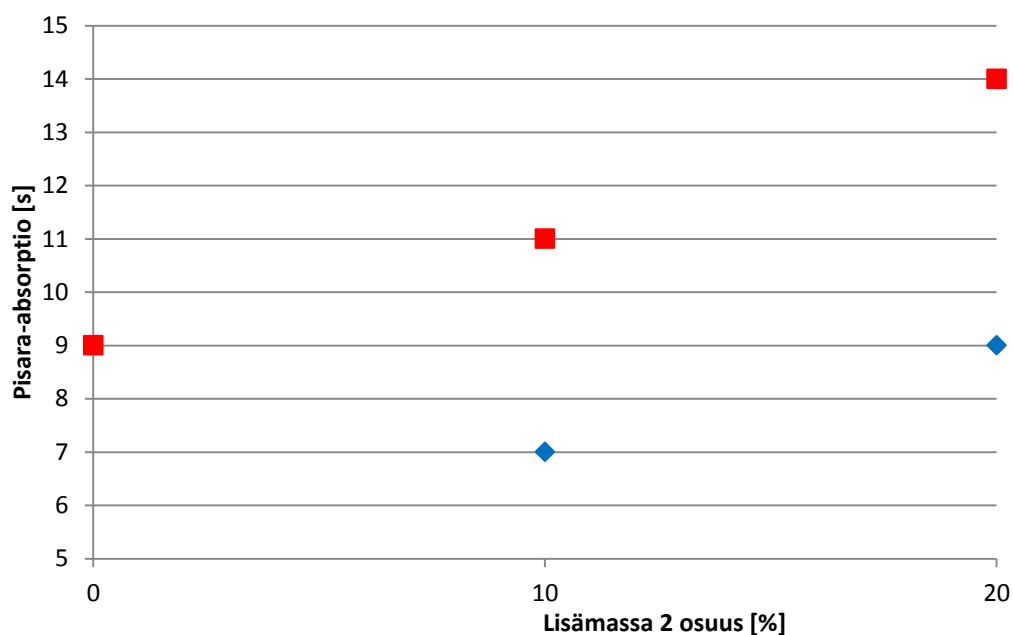


Kuva 22 Veden kapillaarinousema Klemmin menetelmällä eri lisämassa 1 -osuuksilla. \blacklozenge = sellu + lisämassa 1 ja \blacksquare = sellu + RCF + lisämassa 1.

8.2 Sellu + lisämassa 2

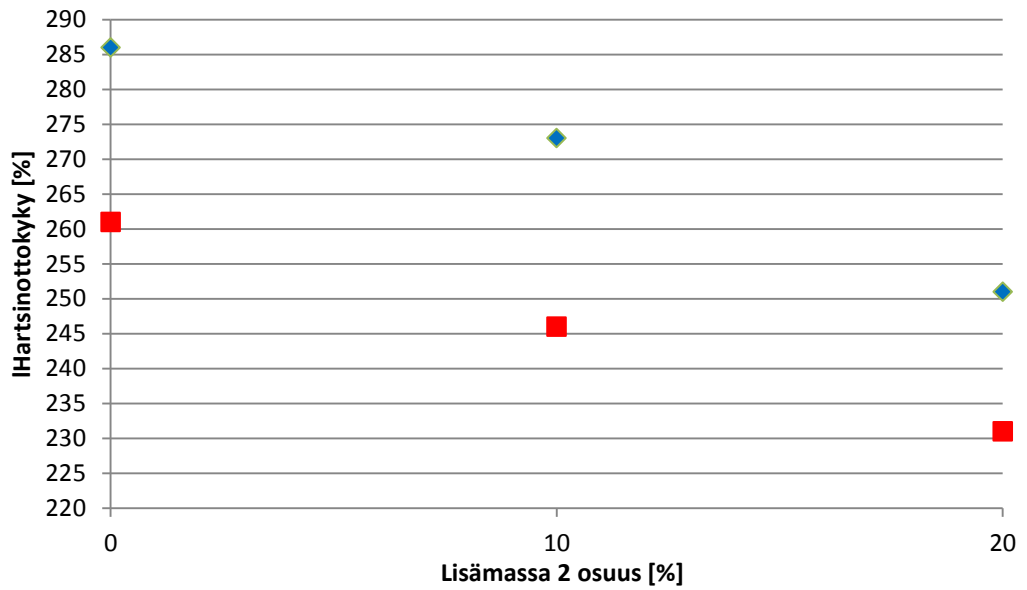
Lisämassa 2:den vaikutusta selluarkkien ominaisuuksiin mitattiin 10 ja 20 % kuiva-aineosuuksilla. Lisämassaa 2 lisättiin sellu- ja sellu + RCF -arkkeihin.

Pisara-absorptio alkoi lisämassa 2 -osuuden kasvaessa huonontua huomattavasti etenkin RCF -arkeilla. Kuvassa 23 on esitetty pisara-absorptio muutos sellu- ja RCF -arkeilla lisämassa 2:den osuuden kasvaessa.



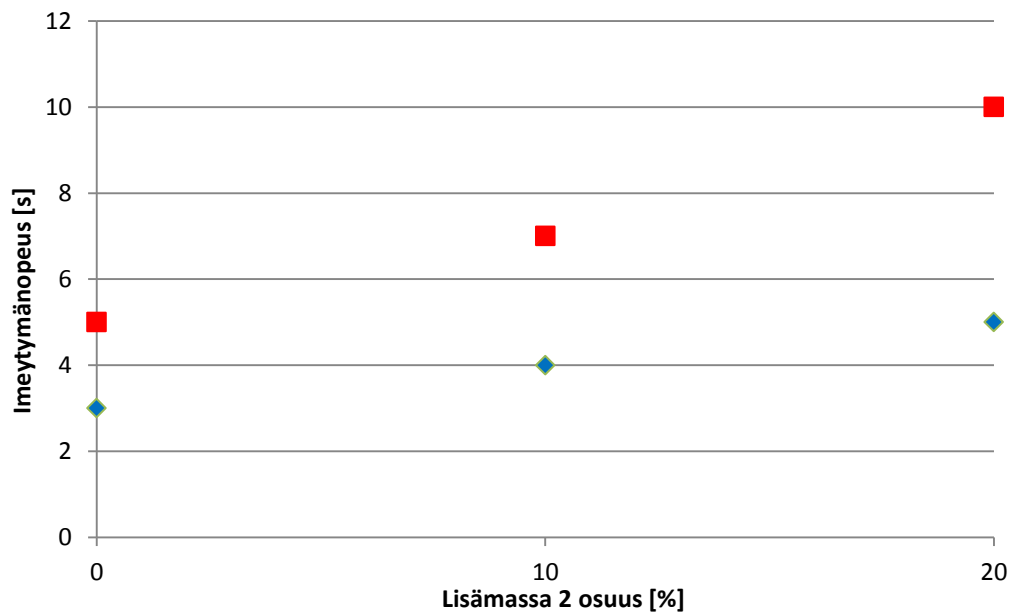
Kuva 23 Pisara-absorptio eri lisämassa 2:den osuuksilla. \blacklozenge = sellu + lisämassa 2 ja \blacksquare = sellu + RCF + lisämassa 2.

Hartsinottokyky huononi sekä sellu- että RCF -arkeilla lähes lineaarisesti lisämassa 2:den osuuden kasvaessa. Kuvassa 24 on esitetty hartsinottokyky eri lisämassa 2:den osuuksilla.



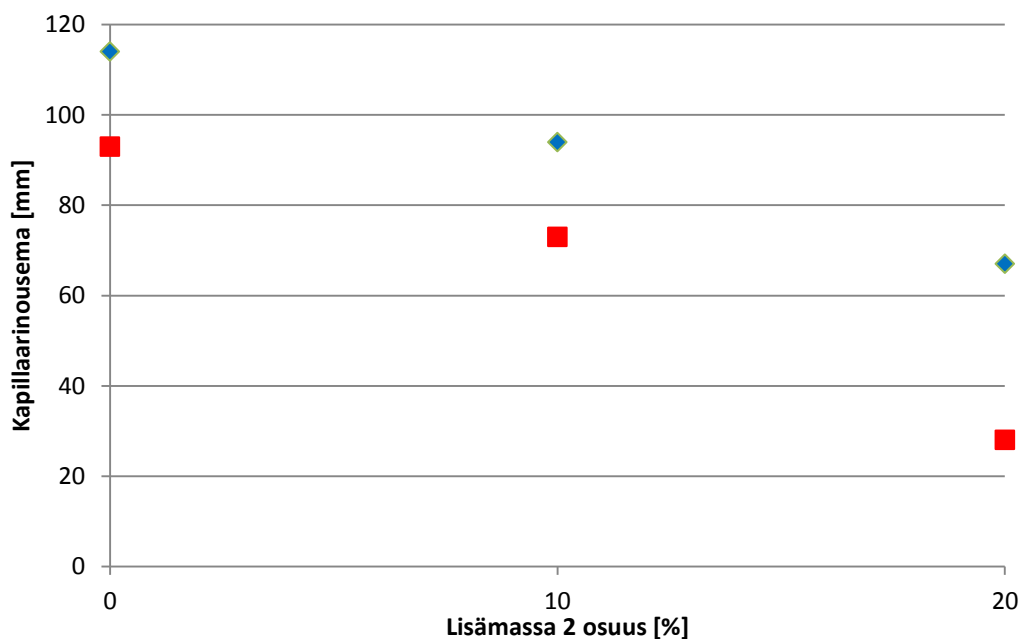
Kuva 24 Hartsinottokyky eri lisämassa 2:den osuuksilla. \blacklozenge = sellu + lisämassa 2 ja \blacksquare = sellu + RCF + lisämassa 2.

Hartsin imeytymänopeus laski myös lineaarisesti lisämassa 2:den osuuden kasvaessa. RCF -arkeilla imeytymänopeus laski voimakkaammin kuin selluarkeilla. Kuvassa 25 on esitetty imeytymänopeuden muutos sellu- ja RCF -arkeilla venetestillä mitattuna.



Kuva 25 Hartsin imeytymänopeus venetestillä mitattuna eri lisämassa 2:den osuuksilla. \blacklozenge = sellu + lisämassa 2 ja \blacksquare = sellu + RCF + lisämassa 2.

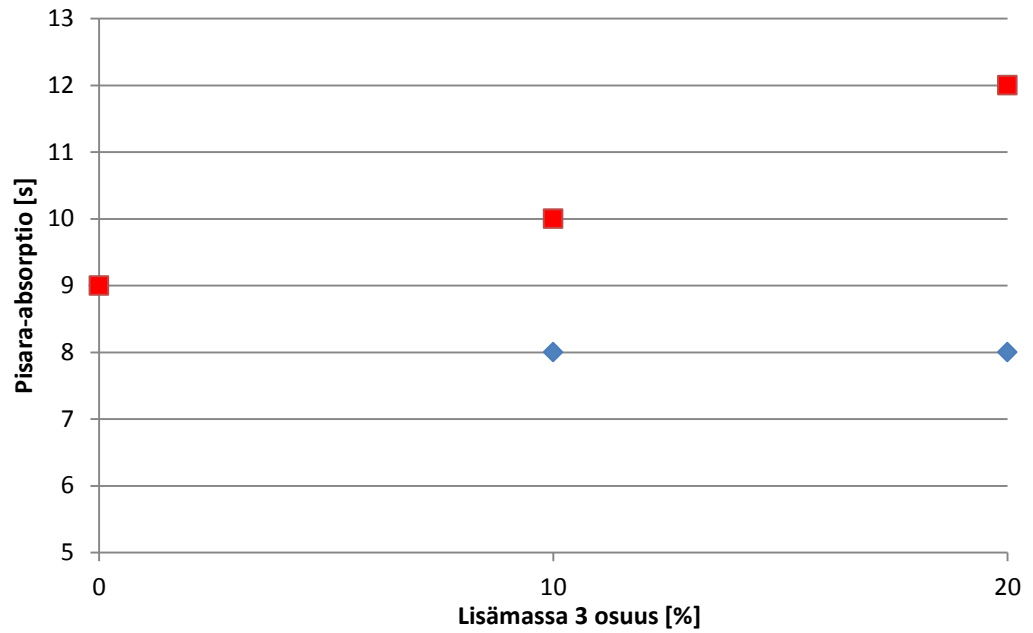
Veden kapillaarinousema eli xy-tasoinen imeytymä huonontui huomattavasti lisämassa 2:den osuuden kasvaessa. RCF -arkeilla xy-tason imeytymä oli erittäin huono. Kuvassa 26 on esitetty xy-tason imeytymämuutokset eri lisämassa 2:den osuuksilla Klemmin menetelmän mukaan.



Kuva 26 Veden kapillaarinousema Klemmin menetelmän mukaan eri lisämassa 2:den osuuksilla. \blacklozenge = sellu + lisämassa 2 ja \blacksquare = sellu + RCF + lisämassa 2.

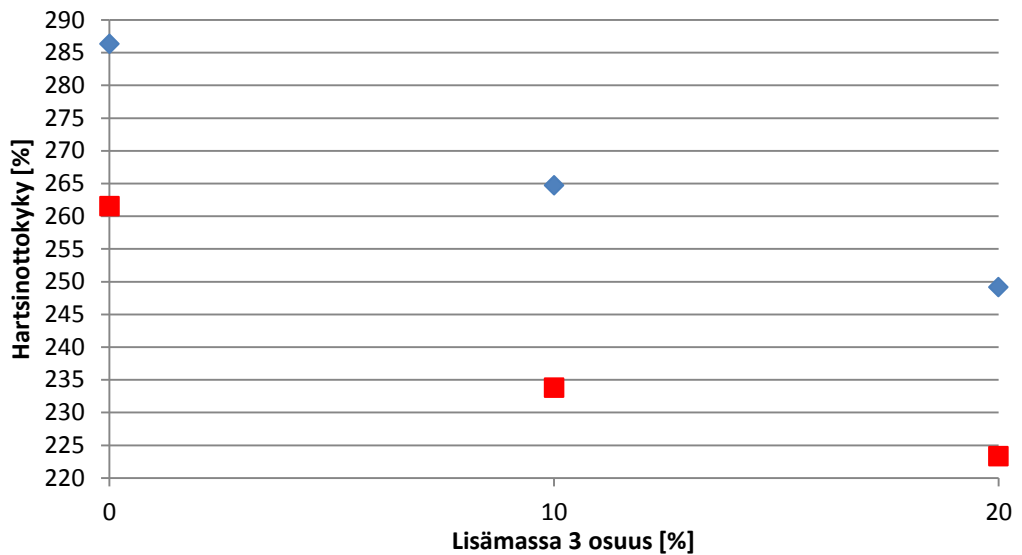
8.3 Sellu + lisämassa 3

Lisämassa 3:sta lisättiin sellu- ja sellu + RCF -arkeihin 10 ja 20 % kuiva-aineosuuksilla. Pisara-absorptiossa ei näkynyt merkittävää muutosta selluarkeilla, mutta RCF-arkeilla lisämassa 3 huononsi imeytymää merkittävästi. 20 % kuiva-ainepitoisuudessa lisämassa 3 RCF -arkeilla näyttäisi parantavan imeytymää ja parantuminen saattaa selittyä vapaan imeytymäpinta-alan kasvamisena. Kuvassa 27 on esitetty pisara-absorptio eri lisämassa 3:en osuuksilla.



Kuva 27 Pisara-absorptio eri lisämassa 3:en osuuksilla. \blacklozenge = sellu + lisämassa 3 ja \blacksquare = sellu + RCF + lisämassa 3.

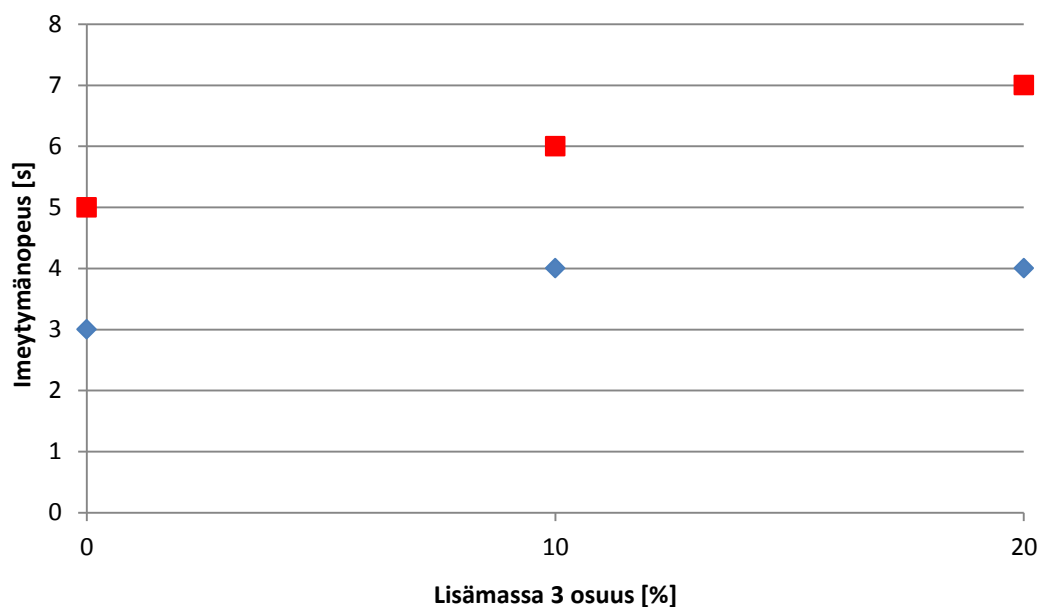
Lisämassa 3:en osuuden kasvu laskee lineaarisesti hartsinottokykyä, kuten kuvasta 28 voidaan todeta.



Kuva 28 Hartsinottokyky eri lisämassa 3:en osuuksilla. \blacklozenge = sellu + lisämassa 3 ja \blacksquare = sellu + RCF + lisämassa 3.

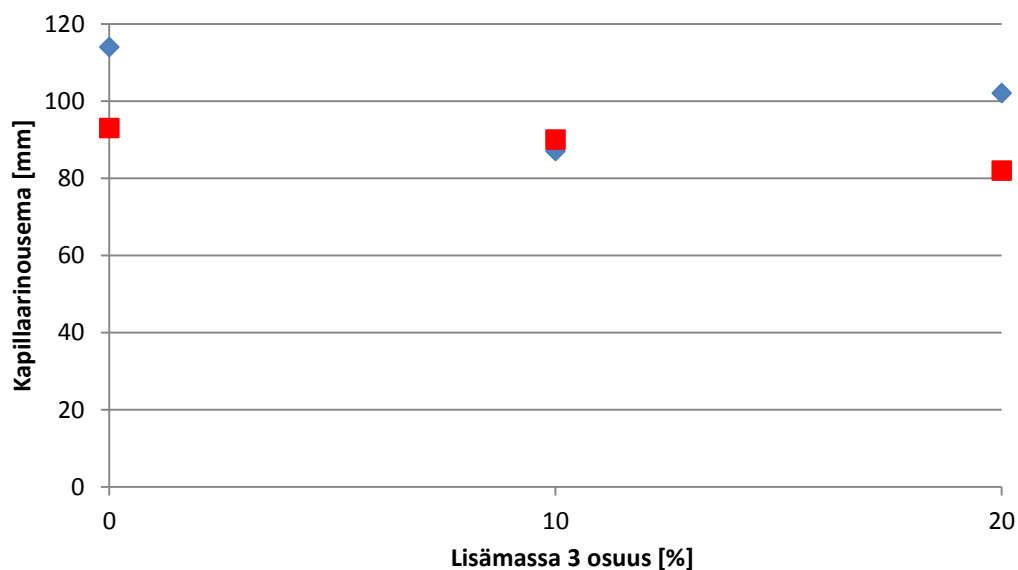
Selluarkeilla hartsin imeytymänopeus ei huonontunut merkittävästi, mutta RCF -arkeilla imeytymänopeus näyttäisi laskevan lineaarisesti lisämassa 3 -osuuden

kasvaessa. Kuvassa 29 on esitetty hartsin imeytymänopeuden muuttuminen lisämassa 3 -osuuden kasvaessa sellu- ja RCF -arkeilla.



Kuva 29 Hartsin imeytymänopeus venetestillä mitattuna eri lisämassa 3:en osuuksilla. ♦ = sellu + lisämassa 3 ja ■ = sellu + RCF + lisämassa 3.

Veden kapillaarinousema laski RCF -arkeilla lisämassa 3 -osuuden kasvaessa, mutta selluarkeilla se laski 10 % osuuteen asti jyrkästi ja nousi 20 % osuudella. Kuvassa 30 on esitetty veden kapillaarinouseman muutos lisämassa 3 -osuuden kasvaessa.

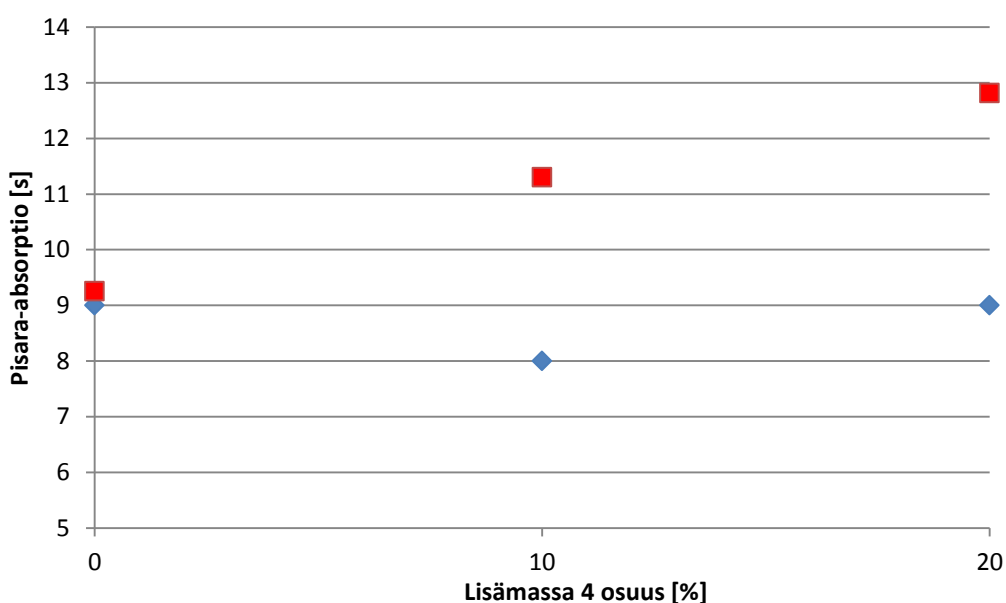


Kuva 30 Veden kapillaarinousema Klemmin menetelmällä eri lisämassa 3:en osuuksilla. ♦ = sellu + lisämassa 3 ja ■ = sellu + RCF + lisämassa 3.

8.4 Sellu + lisämassa 4

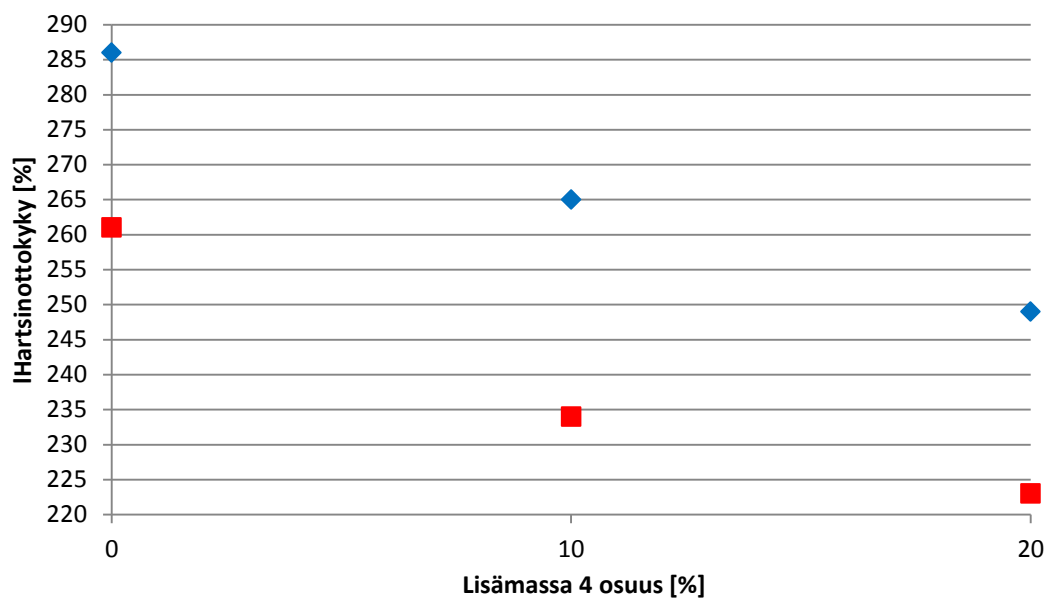
Lisämassa 4:ää lisättiin sellu- ja RCF -arkkeihin 10 ja 20 % kuiva-aineosuuksilla. Laboratorioarkkien ulkonäkö ei ollut yhtä huono kuin lisämassa 2 ja 3 -arkeilla, mutta oli kuitenkin selvästi huonompi kuin sellu- ja sellu + RCF -arkkien.

Pisara-absorptio ei merkittävässä määrin muuttunut selluarkeilla, mutta RCF -arkeilla lisämassa 4 huononsi pisara-absorptiota huomattavasti sen osuuden kasvaessa. Kuvassa 31 on esitetty pisara-absorptio muutokset lisämassa 4:än osuuden kasvaessa.



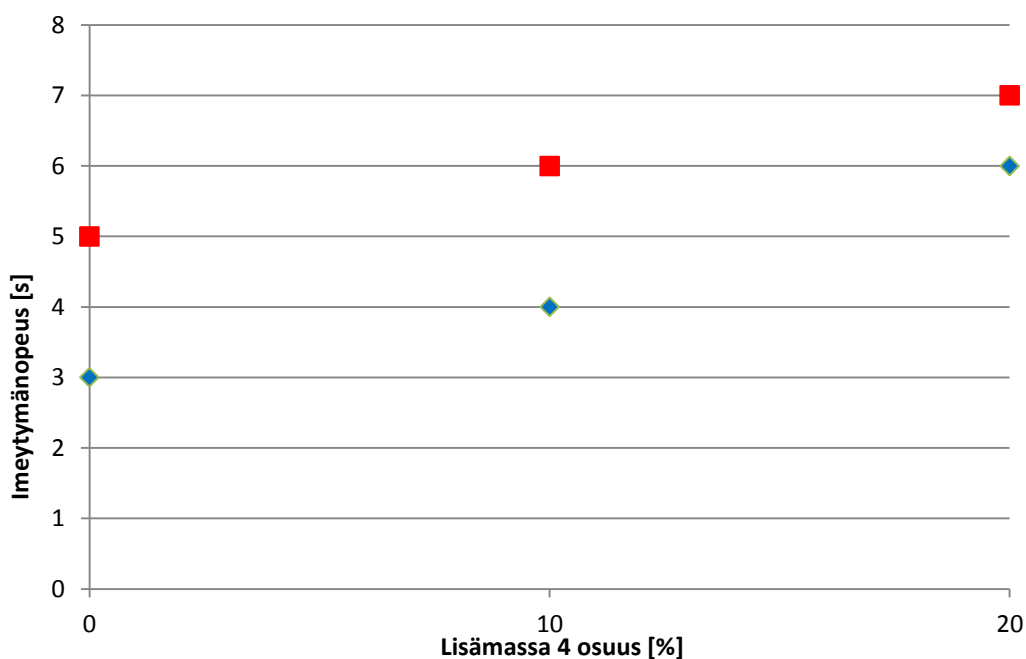
Kuva 31 Pisara-absorptio eri lisämassa 4:än osuuksilla. \blacklozenge = sellu + lisämassa 4 ja \blacksquare = sellu + RCF + lisämassa 4.

Hartsinottokyky laskee lineaarisesti lisämassa 4:än annostelun kasvaessa sekä sellu- että RCF -arkeilla, kuten kuvasta 362 voidaan havaita.



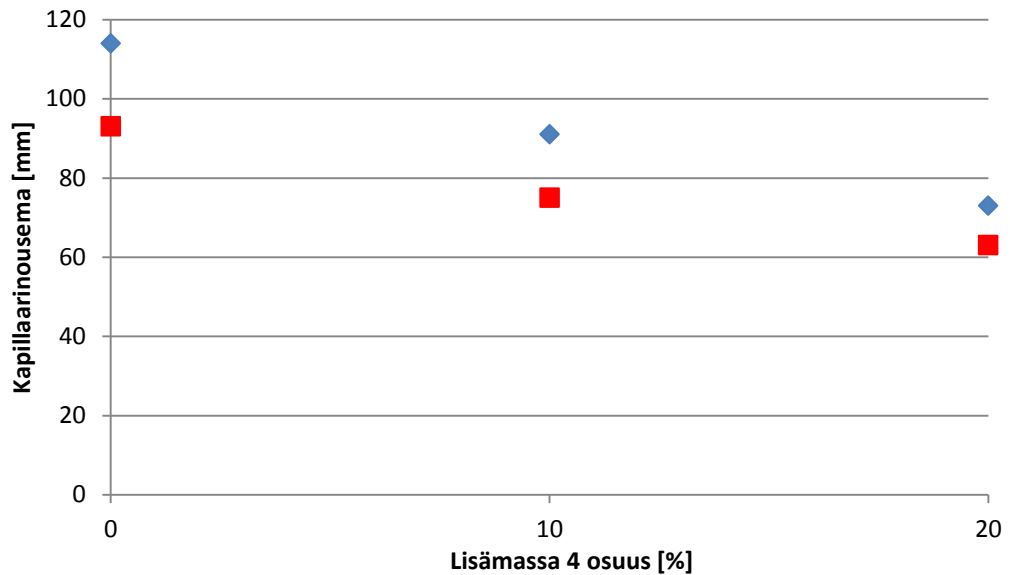
Kuva 32 Hartsinottookyky eri lisämassa 4:än osuuksilla. \blacklozenge = sellu + lisämassa 4 ja \blacksquare = sellu + RCF + lisämassa 4.

Hartsin imeytymänopeus laskee lisämassa 4:än osuuden kasvaessa sellu- ja RCF - arkeilla. Kuvassa 33 on esitetty imeytymänopeuden muutos eri lisämassa 4:än osuuksilla.



Kuva 33 Hartsin imeytymänopeus venetestillä mitattuna eri lisämassa 4:än osuuksilla. \blacklozenge = sellu + lisämassa 4 ja \blacksquare = sellu + RCF + lisämassa 4.

Xy-tason imeytymä huononi sekä sellu- että RCF -arkeilla lähes lineaarisesti, kun lisämassa 4:än osuus kasvoi. Veden kapillaarinouseman muutos lisämassa 4:än eri osuuksilla on esitetty kuvassa 34.

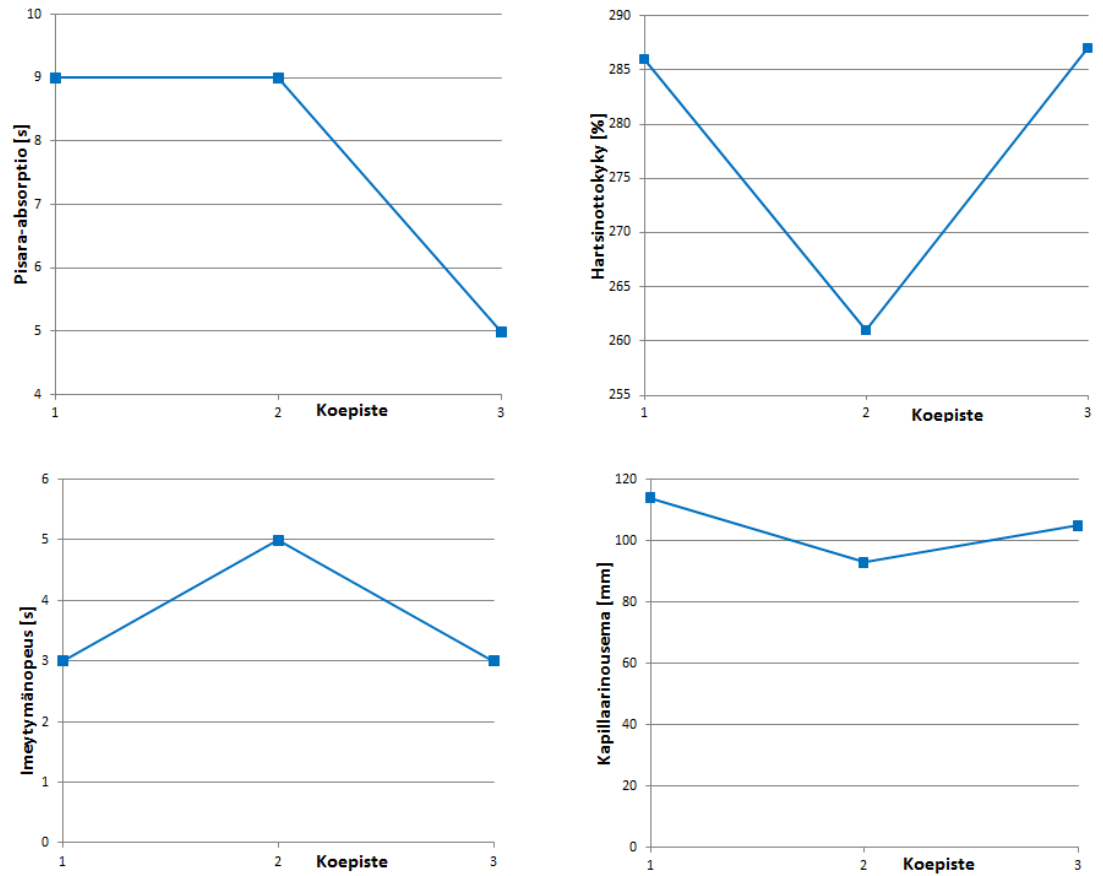


Kuva 34 Veden kapillaarinousema Klemmin menetelmän mukaan eri lisämassa 4:än osuuksilla. ♦ = sellu + lisämassa 4 ja ■ = sellu + RCF + lisämassa 4.

8.5 Kuitulinjan vaikutus imeytymään

Arkkikokeissa käytettiin sellua, joka oli valmistettu kokonaan Kotkamillsin kuitulinja 1:llä. Vertailun vuoksi valmistettiin arkkeja myös sellusta, jossa oli sekä kuitulinja 1:sen että kuitulinja 2:sen massaa. Tavallisesti paperikoneen massa koostuu molempien kuitulinjojen massoista.

Kuvassa 35 on esitetty erot imeytymäominaisuuksissa kuitulinja 1:llä ja molemmilla kuitulinjoilla ajettujen massojen välillä. Lisäksi kuvissa on vertailun vuoksi myös kuitulinja 1:sen massasta ja RCF:sta (20 % osuudella) valmistettujen arkkien tulokset.



Kuva 35 Kuitulinja 1:n massasta valmistettujen arkkien (1) sekä siitä ja 20 % osuudella RCF:sta valmistettujen arkkien (2) ja molemmilla kuitulinjoilla valmistetun massan arkkien (3) tulokset pisara-absorptiosta, hartsinottokyvystä, imeytymänopeudesta (venetesti) ja kapillaarinousemasta (Klemm).

Pisara-absorptio runkohartsilla osoitti, että molemmilla kuitulinjoilla valmistettu massaseos antoi parhaan kontaktikulman hartsipisaran absorptiolle. Tämä todennäköisesti johtuu siitä, että sen tikkupitoisuus oli alhaisempi, jolloin vapaata absorptiopintaa on enemmän.

Hartsinottokyky oli huomattavasti parempi vain sellusta valmistetuilla arkeilla (kuvassa 35 koepisteet 1 ja 3). Hartsinotto oli nopeampi selluarkeilla ja myös xy-tason absorptio oli niillä parempi. Molemmilla kuitulinjoilla valmistetun massan ja kuitulinja 1:llä valmistetun massan välillä ei havaittu merkittäviä eroja absorptiossa. Ulkonäöltään molempien kuitulinjojen massasta valmistetut arkit olivat kuitenkin paremman näköisiä kuin pelkästään kuitulinja 1:sen massasta valmistetut arkit.

Molemmilta kuitulinjoilta erikseen otetuista näytteistä valmistettiin yhdet arkit, joista määritettiin absorptio-ominaisuudet samoilla menetelmillä kuin aikaisemmissa arkkikokeissa. Näitä arkkeja ei kalanteroitu, mutta ne valmistettiin muuten samalla tavalla kuin muutkin arkit. Kuitulinja 2:sen massasta valmistetun arkin hartsinottokyky oli noin 9 %:a parempi kuin kuitulinja 1:sen massasta valmistetulla arkilla. Muissa testeissä ei näkynyt eroa.

Kuitulinja 1:en ja kuitulinja 2:en puskunäytteistä valmistettiin käsiarkit, joita ei kalanteroitu, mutta ne ilmastoitiin vakiokosteushuoneessa lämpötilassa 23 ± 1 °C ja suhteellisessa kosteudessa $50 \% \pm 2 \%$ neljän tunnin ajan. Arkeille tehtiin samat mittaukset kuin muillekin arkeille, mutta ainoastaan hartsinottokyky antoi erilaiset tulokset. Hartsinottokyky oli noin 10 %:a parempi kuitulinja 2:lla ajetusta massasta valmistetulla arkilla.

8.6 Yhteenveto ja johtopäätökset arkkikokeista

Taulukossa *XII* on esitetty eri massatyypin vaikutus sulfaattiselluarkkien imeytymäominaisuuksiin sekä huokoisuuteen. Lisämassa 1 erottuu joukosta positiivisesti, koska ainakin selluarkeilla sen lisäys sulfaattisellun joukkoon näyttäisi parantavan imeytymäominaisuuksia. Muut lisämassat pääosin heikensivät arkkien absorptiota.

Imeytymänopeuteen ja imeytymään xy-tasossa ei ollut vaikutusta lisämassa 1:llä mutta RCF -massa sekä lisämassat 2, 3 ja 4 huononsivat niitä. Arkkikokeiden perusteella RCF -massa vaikuttaisi heikentävän sulfaattiselluarkkien imeytymäominaisuuksia. Tämä tulos tukee Lindénin (Lindén, 2012) aikaisemmin saamia tuloksia Kotkamillsin tehtaalla tehdyistä tutkimuksista, joissa kierrätyskuitujen sidostenmuodostuskyvyn todettiin olevan heikentynyt verrattuna neitseelliseen kuituun (Lindén, 2012).

Taulukko XII Eri massatyypien vaikutus sulfaattisellulaboratorioarkkien imeytymäominaisuuksiin sekä huokoisuuteen. - = huonontaa, -- = huonontaa merkittävästi, x = ei vaikutusta, + = parantaa, ++ = parantaa merkittävästi.

| | RCF | Lisämassa 1 | Lisämassa 2 | Lisämassa 3 | Lisämassa 4 |
|---------------------|-----|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Huokoisuus | - | - | - | - | - |
| Pisara-absorptio | x | + | x | + | x |
| Hartsinottokyky | -- | ++ | -- | -- | -- |
| Imeytymänopeus | - | x | - | - | -- |
| Imeytymä xy-tasossa | -- | + | -- | -- | -- |

Taulukossa XIII on esitetty eri lisämässatyypien vaikutus sellu + RCF -arkkien imeytymäominaisuuksiin sekä huokoisuuteen. Sulfaattisellusta ja RCF -massasta valmistetuilla arkeilla lisämässöjen 2, 3 ja 4 lisäys heikensi arkkien imeytymäominaisuuksia. Lisämassa 1:den lisäys paransi hartsinottokykyä ja imeytymää xy-tasossa, mutta heikensi huokoisuutta ja hidasti vähän imeytymänopeutta.

Taulukko XIII Eri massatyypien vaikutus sulfaattisellua ja 20 % kuiva-aineosuudella RCF:a sisältävien laboratorioarkkien imeytymäominaisuuksiin sekä huokoisuuteen. - = huonontaa, -- = huonontaa merkittävästi, x = ei vaikutusta, + = parantaa, ++ = parantaa merkittävästi.

| | Lisämassa 1 | Lisämassa 2 | Lisämassa 3 | Lisämassa 4 |
|---------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Huokoisuus | -- | -- | -- | -- |
| Pisara-absorptio | x | - | -- | -- |
| Hartsinottokyky | ++ | -- | -- | -- |
| Imeytymänopeus | - | -- | - | - |
| Imeytymä xy-tasossa | + | -- | - | -- |

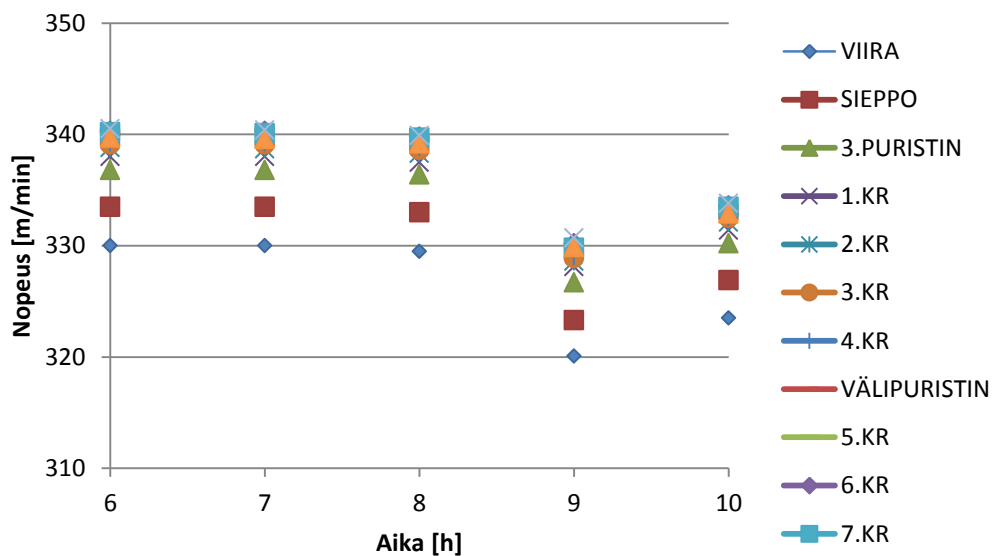
9 Lisämassa 1 lisäys sulfaattiselluun

Lisämassa 1:stä lisättiin 10 kuiva-aine- %:a paperikoneen konemassan joukkoon ja ajettiin kaksi konerullaa koeajoa varten Kotkamillsin impregnointitehtaalle.

9.1 Paperikoneen koeajo

Lisämassa 1:tä annosteltiin paperikoneen esikyyppeihin sulfaattisellun joukkoon. Paperikoneella jouduttiin laskemaan nopeutta noin 4 %:a verrattuna tavalliseen

ajoon. Kuvassa 36 on esitetty paperikoneen tela-, kuivatusryhmä- ja puristinnopeuksien muutokset ennen koeajoa ja sen aikana.



Kuva 36 Lisämassa 1 - lisäyksen (10 kuiva-aine - %:a) vaikutus paperikoneen eri tela-, kuivatusryhmä- ja puristinnopeuksiin. Ajanhetkellä 8 - 10 ajettiin lisämassaa 1 sulfaattisellun joukkoon.

9.2 Impregnointikoneen koeajo

Impregnoitaessa paperia, jossa sellun joukkoon oli lisätty lisämassa 1:tä 10 % kuiva-ainepitoisuudessa, ero imeytymässä näkyi heti, kun vaihdettiin tavalliselta runkopaperilta koeajopaperille. Imeytymä heikkeni huomattavasti, kuten kuvasta 37 käy ilmi. Paperin pujotustapa oli koko koeajon ajan sama eikä reseptiin tehty muutoksia.



Kuva 37 Muutos impregnaatin imeytymässä. Ylempi impregnaatti tavallisella runkopaperilla ajettuna, alempi samoilla ajoarvoilla impregnointikoneella ajettuna runkopaperilla, jossa oli 10 % lisämässä 1:stä.

Kuvassa 38 on esitetty laboriolaminaatin halkaisutestissä ilmenevä heikko imeytyminen lisämässä 1 sisältävällä koeajopaperilla.



Kuva 38 Vasemmalla puolella tavallisella Absorbex®-paperilla ajetusta runkoimpregnaatista tehdystä laboriolaminaatista tehty halkaisunäyte, oikealla puolella lisämässä 1 sisältävällä koeajopaperilla tehdystä laboriolaminaatista tehty halkaisunäyte. Valkoiset alueet halkaisunäytteissä ovat imeytymättömiä kohtia.

Lisämassa 1:stä sisältävällä koeajopaperilla ajetun runkoimpregnaatin pintaväri oli tasaisempi kuin tavallisella Absorbex®-paperilla ajetun runkoimpregnaatin. Koska arkkikokeissa lisämassa 1 -arkkien hartsinottokyky oli parempi kuin sulfaattiselluarkkien, voidaan olettaa, että hartsi imeytyy lisämassa 1:stä sisältävän paperin pintaan eikä absorboidu kunnolla huokosiin. Pintaan jäänyt hartsi voi aiheuttaa puristusvaiheessa puristinlevyjen likaantumista.

9.3 Yhteenveto ja johtopäätökset lisämassa 1 -koeajosta

Lisämassa 1:stä annosteltiin konesäiliön syöttösuppilon kautta sulfaattisellun joukkoon 10 % kuiva-aineosuudella sellun kokonaismäärästä. Paperikoneella jouduttiin laskemaan ajonopeuksia ajon aikana. Impregnointikoneella lisämassa 1:stä sisältävä raakapaperi absorboi hartsia, mutta hartsi ei absorboitunut paperin pinnasta huokosiin ja xyz -suunnassa revittäessä impregnaatti oli täynnä valkoisia imeytymättömiä kohtia.

Lisämassa 1 -koeajo tulisi toteuttaa uudestaan siten, että impregnointiprosessissa voitaisiin kokeilla erilaisia pujotustapoja ja etsiä paras ajotapa lisämassa 1:stä sisältävälle paperille. Näin saataisiin luotettavampia tuloksia lisämassa 1:en soveltuvuudesta imukykyisen runkopaperin raaka-aineena. Lisäksi voitaisiin kokeilla ajaa runkopaperia pienemmällä lisämassa 1 -annostelulla.

10 Pinta-aktiivisen aineen vaikutus imeytymään

Erilaisilla pinta-aktiivisilla aineilla voidaan vaikuttaa sekä valmiin paperin että puuraaka-aineen absorptio-ominaisuuksiin. Kotkamillsin sellutehtaalla kokeiltiin kemikaalia, jonka tarkoitus oli parantaa valkolipeän absorboitumista ja penetraatiota pururaaka-aineeseen.

10.1 Valkolipeän imeytymistä parantava kemikaali

Erästä pinta-aktiivista kemikaalia annosteltiin Kotkamillsin sellutehtaan sellunkeittoon noin kuukauden ajan. Paperikoneella ei havaittu muutoksia ajoparametreihin ja impregnointikoneen koeajo osoitti, että parannusta imeytymään ei saatu. Impregnointikoneen koeajossa keiton apukemikaaliannostelulla ajettu paperi ei aiheuttanut mitään muutoksia koneen ajoparametreihin eikä tuotteeseen.

Kemikaaliannostelu keskeytettiin, koska haihduttamalla syntyi ongelmia. Sellulla jäännösalkalitaso nousi ja OT-haihdutinyksikön pesuväli tihentyi. Valkoliipeän kulutuksessa ei havaittu muutosta. Haihduttamon tukkeutumiseen epäillään liittyvän kalsiumin saostuminen kuidun pinnalta apukemikaaliannostelun johdosta. Kalsium on tällöin voinut päästä pesuvaiheesta suodokseen, josta se on kulkeutunut haihduttamolle ja aiheuttanut siellä saostumaa.

Koska saostumat oli pesty pois eikä niistä ollut otettu näytettä, saostuman koostumuksesta ei ole tietoa. Jatkossa tällaisissa tilanteissa haihduttamon saostumasta täytyy saada analysoitua näyte, jotta saadaan selville, mistä tukkeutuminen johtuu.

Keiton apukemikaalin tarkoitus oli parantaa valkoliipeän imeytymistä puuraaka-aineeseen ja pienentää näin ollen uuteainekuormaa, jota tulee erityisesti suurten keittymättömien jakeiden mukana kiertoon. On mahdollista, että prosessissa oli jotakin, mikä häiritsi apuaineen tehokkuutta ja sen vuoksi apuaineen lisäämisestä ei ollut havaittavaa hyötyä.

10.2 Yhteenveto ja johtopäätökset pinta-aktiivisen aineen koeajoista

Valkoliipeän absorboitumista pururaaka-aineeseen yritettiin parantaa pinta-aktiivisella kemikaalilla, joka pohjautui oleiinihapon esteriin. Tarkoituksena oli saada vähennettyä keittymättömien jakeiden määrää ja uuteainekuormaa. Kemikaalia annosteltiin sellunkeittoon kemikaalitoimittajan ohjeistuksen mukaisesti, mutta kemikaalilla ei saatu parannettua sellunkeittoa eikä valmiin paperin absorptio-ominaisuuksia. Paperi- ja impregnointikoneilla ei havaittu muutoksia tuotteessa eikä ajettavuudessa, eikä imegnaatista tehtyjen laboratoriotestien perusteella sellunkeitossa käytetty kemikaali näkynyt valmiin laminaatin ominaisuuksissa.

Kemikaaliannostelu jouduttiin keskeyttämään haihduttamon ongelmien takia. Haihduttamon tukkeumasta ei kuitenkaan saatu näytettä, jolloin olisi voitu analysoida, mitä tukkeuma sisältää. Epäilyksenä kuitenkin on, että syynä saattaa

olla kalsiumin saostuminen. Korrelaatiota kemikaalin ja saostumisen välillä ei kuitenkaan voitu osoittaa.

Jatkossa kokeiltaessa erilaisia pinta-aktiivisia kemikaaleja sellulla, kannattaisi ensimmäiseksi selvittää metallipitoisuuksia, etenkin kalsiumin, ennen kemikaaliannostelua, kemikaaliannostelun aikana ja sen jälkeen. Näin saataisiin paremmin informaatiota kemikaalin vaikutuksista mahdollisesti sen annostelun aikana esiintyviin muutoksiin ja ongelmiin.

11 Kokeellisen osan yhteenveto

Työssä selvitettiin, miten erilaisilla massaseoksilla pystytään vaikuttamaan Kotkamillsin Absorbex® -runkopaperin absorptio-ominaisuuksiin. Kotkamillsin tehtaalla valmistettiin laboratorioarkkeja, joissa käytettiin Kotkamillsin sellutehtaan sulfaattisellua ja kierrätyskuitulaitoksen RCF -massaa sekä neljää eri lisämassaa. Arkit kalanteroitiin Lappeenrannan teknillisellä yliopistolla. Lisäksi paperikoneella ajettiin koeajo massaseoksella, jossa oli sulfaattisellua ja 10 % kuiva-ainepitoisuudessa lisämassa 1:stä. Lisämassa 1:stä sisältävällä Absorbex®-runkopaperilla ajettiin koeajo impregnointikoneella.

Arkeista mitattiin hartsin imeytymänopeutta ja pisara-absorptiota sekä xyz-suuntaista imeytymää ja hartsinottookykyä. Mittauksista havaittiin, että lisämassa 1:sen lisäyksellä runkopaperin hartsinottookyky kasvoi. Impregnointikoneella ajatussa koeajossa kuitenkin havaittiin, että hartsi jää todennäköisesti paperin pintaan eikä absorboidu kunnolla huokosiin. Koeajossa lisämassa 1:stä sisältävään impregnaattiin jäi keskelle valkoisia imeytymättömiä kohtia, jotka näkyivät myös impregnaatista puristetussa laminaatissa. Lisämassa 1 ei vaikuttanut arkkikokeissa xyz-suuntaiseen imeytymään eikä hartsin absorptioopeuteen ja pisara-absorptioon.

Hartsin jääminen paperin pintaan voi selittyä lisämassa 1:sen suuremmalla hienoainemäärällä, jonka taipumus parantaa imeytymäpinta-alaa voi parantaa pintaan absorboitumista, mutta se voi myös tukkia huokosia aiheuttaen hartsin huonon absorboitumisen keskikerroksiin. Hartsin jääminen paperin pintaan saattaa aiheuttaa puristimissa puristinlevyjen likaantumista.

Lisämassojen lisäys heikensi sulfaattiselluarkkien huokoisuutta, mikä saattaa selittyä huokosten tukkeutumisella. Lisämassat ja RCF heikensivät xyz-suuntaista absorptiota sekä hartsin absorptioopeutta ja pisara-absorptiota, lukuun ottamatta lisämassa 3:sta, joka heikensi vain hartsinottookykyä. Absorptio-ominaisuuksien heikentyminen johtuu todennäköisesti lisämassojen sisältämistä kemikaaleista sekä kierrätyskuitujen ominaisuuksista ja suuresta hienoainemäärästä. Sulfaattiselluarkeilla lisämassat eivät aiheuttaneet muutoksia pisara-absorptiossa.

RCF:ää sisältävissä arkeissa lisämassa 1:sen lisäys antoi samanlaisia tuloksia kuin sulfaattiselluarkeilla, mutta lisämangat 2, 3 ja 4 heikensivät kaikkia testattuja absorptio-ominaisuuksia ja enemmän kuin pelkillä sulfaattiselluarkeilla. Lisämangan määrän kasvu näyttäisi korreloivan heikentyneeseen absorptioon.

Sellutehtaalla ajettiin sellunkeittoon valkolipeän imeytymistä parantavaa kemikaalia, jonka tarkoitus oli vähentää keittymättömien jakeiden ja uuteaineiden määrää ja sitä kautta parantaa massan ja valmiin paperin laatua ja absorptio-ominaisuuksia. Kemikaaliannostelulla ei saatu vaikutuksia valmiiseen tuotteeseen eikä annostelu vaikuttanut paperi- ja impregnointikoneilla tuotteeseen tai ajettavuuteen. Kemikaalia annosteltiin noin kuukauden ajan, jonka jälkeen haihduttamolle aiheutui tukos. Tukoksesta ei saatu näytteitä eikä tukoksen laatua päästy analysoimaan. Kalsiumkarbonaattisaostumien epäillään kuitenkin olevan yhteydessä haihduttamon tukkeutumiseen. Korrelaatiota kemikaalin ja tukkeuman välillä ei pystytty osoittamaan.

13 Yhteenveto ja jatkotutkimusehdotukset

Lisämassa 1 soveltuvuudesta runkopaperin valmistukseen tarvitaan lisätutkimuksia ja koeajoja. Impregnointikoneella tulisi ajaa koeajo siten, että haetaan ajotapaa, jolla lisämassaa 1 sisältävää runkopaperia saadaan ajettua laatuarvojen ja imeytymän ollessa hyviä. Näin päästään selvittämään, saataisiinko lisämassa 1:stä sisältävällä massaseoksella saavutettua parempia runkopaperin imeytymätuloksia kuin pelkällä sulfaattisellulla. Lisäksi optimaalinen lisämassa 1:den osuus sulfaattisellun joukossa tulee selvittää.

Lisämassa 2, 3 ja 4 eivät varsinaisesti sovellu runkopaperin valmistukseen sulfaattisellun joukossa ainakaan yli 10 kuiva-aine - %:n osuudessa. Kierrätyskuitu eli RCF heikentää runkopaperin imeytymäominaisuuksia, mutta sen käyttö on perusteltua lisämassalähteenä.

Valkolipeän imeytymistä parantavan kemikaalin koeajolla ei saatu vaikutettua runkopaperin imeytymäominaisuuksiin. Toimimattomuus voi johtua myös muista ongelmista prosessissa, mutta sen sijasta voitaisiin kokeilla toisenlaisia kemikaaleja, joilla olisi tarkoitus parantaa valkolipeän imeytymistä puruun. Lisäksi purun esikäsitteily jollakin kemikaalilla voisi tuoda parannusta sellunkeittoon. Kemikaaleja testattaessa on tärkeää selvittää etukäteen niiden kertyminen haihduttamolle ja haihduttamon toimintaa sekä likaantumista täytyisi saada seurattua nykyistä paremmin.

Purun partikkelikokojakauma täytyisi saada optimitasolle, jotta liian suuret partikkelit eivät pääsisi sellunkeittoon. Purun saatavuus on tällä hetkellä hyvä, joten purutoimittajien kanssa täytyisi saada optimoitua toimitettavan purun partikkelikokojakauma. Lisäksi vanhan seulomon toimintavarmuus ja tehokkuus kannattaisi selvittää. Jatkossa olisi tarpeen myös selvittää optimaalinen mänty/kuusipurususuhde, joka sellunkeittoon annostellaan, ja parantaa havupuusuhteen hallittavuutta.

LÄHDELUETTELO

- Alhoniemi, E. (1998). *Prosessin mittauksiin perustuva sulfaattisellun jatkuvatoimisen keiton analyysi*. Espoo: Lisensiaatintutkimus, Teknillinen korkeakoulu, Tietotekniikan osasto, Informaatiotekniikan laboratorio.
- Anil, F.;& Karayigen, S. (2014). *The Absorption Capacity of Tissue Paper - A Study on Increasing the Absorption Capacity of Tissue Paper: The Effect of Softwood/Hardwood Balance*. UBM.
- Badel, E.;Ewers, F.;Cochard, H.;& Telewski, F. (22. April 2015). Acclimation of mechanical and hydraulic functions in trees: impact of the thigmomorphogenetic process. *Frontiers in Plant Science*.
- Bergelin, E. (2008). *Wood resin components in birch kraft pulping and bleaching - Material balances, reactions and deposition*. Turku: Laboratory of Wood and Paper Chemistry, Faculty of Technology, Åbo Akademi University.
- Bertaud, F.;& Holmbom, B. (2004). *Chemical composition of earlywood and latewood in Norway spruce heartwood, sapwood and transition zone wood*. Springer-Verlag.
- Clay, D. (2008). *Evaporator fouling*. Lake Oswego: Jacobs Engineering.
- Colodette, J.;Gomide, J.;Girard, R.;Jääskeläinen, A.-S.;& Argyropoulos, D. (2002). Influence of pulping conditions on eucalyptus kraft pulp yield, quality, and bleachability. *TAPPI Journal*, 14-20.
- Crisp, M. T.;& Riehle, R. J. (2009). Wet-Strengthening of Paper in Neutral pH Papermaking Conditions. Teoksessa I. Thorn;& C. O. Au, *Applications of Wet-End Paper Chemistry, 2nd Edition* (ss. 160-161). London: Springer Science+Business Media B. V.
- Felissia, F.;Area, M.;Barboza, O.;& Bengoechea, D. (2007). Anti-scaling Agents in Kraft Pulping. *BioResources* 2(2), 252-264.
- Geffert, A.;Geffertova, J.;& Seman, B. (2016). The problems in delignification of dry wood by Kraft Process. *11th International Symposium on Selected Processes at the Wood Processing*, (ss. 3-9). Slovakia.
- Gullichsen, J.;& Fogelholm, C.-J. (1999). *Chemical Pulping, Part A*. Jyväskylä: Fapet Oy.

- Gutiérrez, A.; del Río, J.; Rencoret, J.; Ibarra, D.; & Martínez, Á. (2006). Main lipophilic extractives in different paper pulp types can be removed using the laccase-mediator system. *Environmental Biotechnology*, 845-851.
- Hassler, T. (2009). Improving Productivity and Quality by Controlling Organic, Inorganic and Microbiological Deposits. Teoksessa I. Thorn; & C. O. Au, *Applications of Wet-End Paper Chemistry* (ss. 7-38). UK: Springer Science+Business Media.
- Hernesniemi, L. (30. Lokakuu 2016). Suullinen tiedonanto.
- Holmbom, B. (1999). Analysis of Papermaking Process Waters and Effluents. Teoksessa E. Sjöström; & R. Alén, *Analytical Methods in Wood Chemistry, Pulping, and Papermaking*. Springer Berlin Heidelberg.
- Holmbom, B. (1999). Extractives. Teoksessa E. Sjöström; & R. Alén, *Analytical Methods in Wood Chemistry, Pulping, and Papermaking*. Springer Berlin Heidelberg.
- Hämäläinen, M. (1986). *Kemikumahierteen soveltuvuus laminaatin runkopaperin lisämassaksi*. Espoo: Teknillinen korkeakoulu, Puunjalostusosasto.
- Innventia AB. (9. maaliskuu 2017). *Short Time Liquid Absorption*. Noudettu osoitteesta <http://www.innventia.com/Documents/Produktblad/Material%20processes/Pappersyta/MicroDAT%20poster%20april%2012.pdf>
- Ivaska, A.; & Harju, L. (1999). Analysis of Inorganic Constituents. Teoksessa E. Sjöström; & R. Alén, *Analytical Methods in Wood Chemistry, Pulping, and Papermaking*. Springer Berlin Heidelberg.
- Jensen, W. (1977). *Puukemia*. Turku: Polytypos.
- Jääskeläinen, A.-S.; & Sunqvist, H. (2007). *Puun rakenne ja kemia*. Helsinki: Otatieto Oy.
- Korhonen, A. (2. marraskuu 2016). Suullinen tiedonanto.
- Korpinen, R. (2010). *On the potential utilisation of sawdust and wood chip screenings*. Turku: Ådo Akademi University.
- Kotkamills Oy. (1) (10. maaliskuu 2017). *Kotkamills*. Noudettu osoitteesta <http://www.kotkamills.com/en/home>

- Kotkamills Oy. (2) (10. maaliskuu 2017). *Kotkamills Imprex*. Noudettu osoitteesta <http://www.kotkamills.com/files/download/KotkamillsImprexwww-20160601.pdf>
- Lampinen, H. (2016). *Paperin absorptio-ominaisuuksien hallinta ja offset-painettavuuden parantaminen modifioituilla tärkkelyspolymeereillä*. Tampere: Lisensiaatintutkimus, Tampereen teknillinen yliopisto, Teknisten tieteiden tiedekunta.
- Lehto, J.;& Alén, R. (2016). Organic Material Dissolved During Oxygen-Alkali Pulping of Hot-Water-Extracted Spruce Sawdust. *BioResources* 11(3), 7322-7333.
- Lindén, J. (2012). *Runkopaperin imukyvyn optimointi*. Lappeenranta: Diplomityö, Lappeenrannan teknillinen yliopisto, LUT Kemia.
- Marra, A. A. (1992). *Technology of Wood Bonding, Principles in Practice*. USA: Van Nostrand Reinhold.
- Metso Endress + Hauser Oy. (Toukokuu 2001). ALKALi keittoprosessiin - alkaliprofiilit hallintaan! *Kenttäväylä*. Kajaani.
- Metsäteollisuuden työnantajaliitto. (1982). *Puusta Paperiin, Päälystys ja laminointi*. Myllykoski: Myllykosken kirjapaino Oy.
- Morozova, O.;Shumakovich, G.;Shleev, S.;& Yaropolov, Y. (2007). Laccase-mediator systems and their applications: A Review. *Applied Biochemistry and Microbiology*, 523-535.
- Niskanen, K.;Retulainen, E.;& Nilsen, N. (1998). Fibers and bonds. Teoksessa K. Niskanen, *Paper Physics* (ss. 55 - 87). Helsinki: Fapet Oy.
- Patrick, K. (2005). Mills Boost Production, Cut Fiber Cost By Cooking to Optimum Kappa Levels. *PaperAge*, 34-37.
- Piispanen, R.;& Saranpää, P. (2004). *Seasonal and within-stem variations of neutral lipids in silver birch (Betula pendula) wood*. Vantaa: Finnish Forest Research Institute.
- Pizzi, Antonio. (1983). *Wood Adhesives - Chemistry and Technology*. New York: Marcel Dekker, Inc.
- Saranpää, P. (2004). *Puusta pintaa syvemmältä*. Vantaa: Metsäntutkimuslaitos.
- Sepsilva Ltd Oy. (1999). *Puusta paperiin, Sulfaattikeitto*. Saarijärvi: Gummerus Kirjapaino Oy.
- Sjöström, E. (1974). *Puukemian perusteet*. Otaniemi, Espoo: TKY Otapaino.

- Sjöström, E. (1993). *Wood Chemistry: Fundamentals and applications*. California: Academic Press.
- Sjöström, E.; & Alén, R. (1999). *Analytical Methods in Wood Chemistry*. Springer-Verlag.
- Stenius, P. (2000). *Forest Products Chemistry*. Jyväskylä, Finland: Fapet Oy.
- Strand, A. (2013). *The pH-dependent phase distribution of wood pitch components in papermaking processes*. Åbo, Finland: Laboratory of Wood and Paper Chemistry, Process Chemistry Centre, Department of Chemical Engineering, Åbo Akademi University.
- Strengell, K. (1991). *Purun vaikutus laminaattirunkopaperiin käytetyn purusellun laatuun*. Espoo: Diplomityö, Teknillinen korkeakoulu, Prosessi- ja materiaalitekniikan osasto, Puunjalostustekniikan laitos.
- Suomen Paperi- ja Puutavaralehti Oy. (1984). *Puusta paperiin, Pehmopaperikoneet*. Lappeenranta: Etelä-Saimaan Kustannus Oy.
- Svanholm, E. (2007). *Printability and Ink-Coating Interactions in Inkjet Printing*. Karlstad, Sweden: Dissertation, Karlstad University Studies, Faculty of Technology and Science, Chemical Engineering.
- Takanen, T. (2010). *Pilot-impregnointikoneen sähköistyksen modernisointi*. Opinnäytetyö, Kymenlaakson ammattikorkeakoulu, Automaatiotekniikan koulutusohjelma.
- Tarvo, V. (2016). *Absorbex-laatukehitys: kevään 2016 pesututkimuksen sekä rejekti vs. aksepti -testien raportointi*. Scitech-Service Oy, Kotkamills sisäinen materiaali.
- Thorn, I.; & Au, C. O. (2009). *Applications of Wet-End Paper Chemistry*. UK: Springer Science+Business Media.
- Tuulos-Tikka, S. (2002). *Puumateriaalin kemiallinen käyttäytyminen sulfaattikeiton alkalisessa etanolikäsittelyssä*. Jyväskylä: Lisensiaatintutkimus, Jyväskylän yliopisto, Kemian laitos, Soveltavan kemian osasto.
- Ulmgren, P. (2005). *CaCO₃ scaling in cooking and evaporation at kraft mills*. STFI-Packforsk AB.
- Walsh, F. L. (2006). *An Isotopic Study of Fiber-Water Interactions*. Georgia Institute of Technology.

- Wågberg, L.;& Westerlund, C. (2000). *Spreading of droplets of different liquids on specially structured papers*. Sundsvall, Sweden: Mid Sweden University, Fibre Science and Communication Network.
- Ylinen, J. (2003). *Pisaran leviäminen huokoisessa materiaalissa*. Jyväskylä: Lisensiaattitutkielma, Jyväskylän yliopisto, Fysiikan laitos.

LIITE I Laboratoriotulokset keiton apukemikaali - ja lisämassa 1 -koeajoista*Taulukko I Laboratoriotulokset keiton apukemikaali- ja lisämassa 1 -koeajoista.*

| | Runkopaperi REF | Runkopaperi + keiton apukemikaali | Runkopaperi + keiton apukemikaali + 10 % lisämassa 1 |
|--|---------------------------------|---|--|
| Neliömassa [g/m ²] | 316,6 | 318,6 | 318,0 |
| Paksuus [mm] | 0,466 | 0,473 | 0,501 |
| Tiheys [kg/m ³] | 679 | 674 | 635 |
| Haihtuvat [%] | 8,4 | 8,3 | 8,3 |
| Hartsimäärä [%] | 29,5 | 30,1 | 29,9 |
| Flow [%] | 0,28 | 0,28 | 0,51 |
| Flow [mm] | 38,5 | 35,0 | 38,5 |
| Vesiuutteen johtavuus [mS/m] | 17,0 | 17,5 | 17,6 |
| pH | 7,89 | 8,01 | 7,19 |
| Hartsintunkeuma | 3 | 2 | 3 |
| Laminaatti 90 bar/140 °C /15 min | | | |
| Väri läpi dekorista | aavistus | aavistus | aavistus |
| Kiton-testi | 3 | 3 | 3 |
| Neliömassa [g/m ²] | 1525 | 1522 | 1537 |
| Paksuus [mm] | 1,05 | 1,06 | 1,07 |
| Tiheys [kg/m ³] | 1452 | 1436 | 1436 |
| Keittotesti 2 h | | | |
| - painon muutos [%] | 3,6 | 3,8 | 4,2 |
| - paksuuden muutos [%] | 6,1 | 5,0 | 6,5 |
| - ulkonäkö | ei muutosta | ei muutosta | ei muutosta |
| Keittotesti 8 h | | | |
| - painon muutos [%] | 4,9 | 5,0 | 6,2 |
| - paksuuden muutos [%] | 7,4 | 7,4 | 10,3 |
| - ulkonäkö | appelsiinimainen pinta | appelsiinimainen pinta | appelsiinimainen pinta decorpuolella |
| Lämmönkesto [°C] | 177 | 177 | 163 |
| Vesiliotustesti | | | |
| - painon muutos [%] | 5,7 | 5,5 | 7,2 |
| - ulkonäkö | alkavaa kuplaa decorpuolella | alkavaa kuplaa decorpuolella | hieman kuplaa decorpuolella |
| L * C C/2 tausta | 26,54 | 26,19 | 25,86 |

| | | | |
|---|--|---------------------------------------|--|
| a * C C/2 tausta | -0,01 | -0,05 | -0,03 |
| b * C C/2 tausta | -0,32 | -0,44 | -0,62 |
| Läpitiikuminen | ei | ei | ei |
| Laminaatti 60 bar, lämmönkesto 25 °C → 145 °C / 8min, pito 145 °C / 11 min, jäähditys 145 °C → 25 °C / 8 min | | | |
| Väri läpi dekorista | aavistus | aavistus | aavistus |
| Kiton-testi | 3 | 3 | 3 |
| Neliömassa [g/m ²] | 11515 | 11507 | 11590 |
| Paksuus [mm] | 8,05 | 8,06 | 8,07 |
| Tiheys [kg/m ³] | 1430 | 1428 | 1436 |
| Keittotesti 2 h | | | |
| - painon muutos [%] | 0,4 | 0,3 | 0,4 |
| - paksuuden muutos [%] | 0,9 | 1,0 | 1,1 |
| - ulkonäkö | hieman mikrohalkeamia reunoissa | hieman mikrohalkeamia reunoissa | hieman mikrohalkeamia reunoissa |
| Vesiliotustesti | | | |
| - painon muutos [%] | 1,1 | 1,0 | 1,1 |
| - ulkonäkö | vähäistä appelsiini-maisuutta pinnassa | vähäistä appelsiinimaisuutta pinnassa | pinta hieman appelsiinimainen, reunoissa vähäistä mikrohalkeilua ja turvotusta |
| Halkeilutesti | 3 | 3 | 4 |
| L* C C/2 | 93,02 | 92,98 | 93,12 |
| a* C C/2 | -1,59 | -1,63 | -1,62 |
| b* C C/2 | 3,18 | 3,18 | 3,19 |
| Läpitiikuminen | ei | ei | ei |

LIITE II Arkkikokeiden tulokset*Taulukko II Arkkikokeiden tulokset.*

| Arkki | Massa [g] | Pinta-ala [m ²] | Neliömassa [g/m ²] | Paksuus [mm] | Tiheys [kg/m ³] | Gurley huokoisuus [s] | Bendt karheus [ml/min] | |
|-------|-----------|-----------------------------|--------------------------------|--------------|-----------------------------|-----------------------|------------------------|------------|
| | | | | | | | Huopapuoli | Viirapuoli |
| 1_2 | 4,28 | 0,0256 | 167 | 0,3149 | 499 | 2,02 | 730 | 862 |
| 1_3 | 4,30 | 0,0256 | 168 | 0,3014 | 524 | 2,30 | 610 | 733 |
| 1_4 | 4,30 | 0,0256 | 168 | 0,313 | 505 | 2,18 | 632 | 740 |
| 1_5 | 4,33 | 0,0256 | 169 | 0,3116 | 510 | 2,06 | 677 | 757 |
| 1_6 | 4,29 | 0,0256 | 168 | 0,3167 | 498 | 2,30 | 627 | 754 |
| 1_7 | 4,33 | 0,0256 | 169 | 0,303 | 525 | 2,1 | 588 | 737 |
| 1_8 | 4,29 | 0,0256 | 168 | 0,3022 | 521 | 2,3 | 633 | 815 |
| 1_9 | 4,33 | 0,0256 | 169 | 0,3022 | 526 | 2,36 | 595 | 747 |
| 1_10 | 4,32 | 0,0256 | 169 | 0,317 | 501 | 2,10 | 628 | 778 |
| 1_11 | 4,29 | 0,0256 | 168 | 0,3028 | 520 | 2,27 | 658 | 750 |
| 1_12 | 4,34 | 0,0256 | 170 | 0,3094 | 515 | 2,11 | 644 | 754 |
| 1_13 | 4,31 | 0,0256 | 168 | 0,304 | 521 | 2,27 | 631 | 800 |
| 1_14 | 4,29 | 0,0256 | 168 | 0,2975 | 530 | 2,36 | 573 | 720 |
| 1_15 | 4,31 | 0,0256 | 168 | 0,3104 | 510 | 2,18 | 647 | 749 |
| 1_16 | 4,33 | 0,0256 | 169 | 0,3146 | 506 | 2,16 | 688 | 810 |
| 1_17 | 4,31 | 0,0256 | 168 | 0,3112 | 509 | 2,24 | 677 | 759 |
| 1_18 | 4,34 | 0,0256 | 170 | 0,3032 | 526 | 2,41 | 595 | 684 |
| 1_19 | 4,25 | 0,0256 | 166 | 0,3041 | 513 | 2,22 | 580 | 680 |
| 2_1 | 4,47 | 0,0256 | 175 | 0,3475 | 472 | 2,04 | 942 | 1125 |
| 2_2 | 4,46 | 0,0256 | 174 | 0,345 | 475 | 2,23 | 802 | 923 |
| 2_3 | 4,48 | 0,0256 | 175 | 0,3361 | 490 | 2,26 | 720 | 831 |
| 2_4 | 4,43 | 0,0256 | 173 | 0,3385 | 481 | 2,19 | 758 | 797 |
| 2_5 | 4,44 | 0,0256 | 173 | 0,3419 | 477 | 2,20 | 800 | 888 |
| 2_6 | 4,46 | 0,0256 | 174 | 0,341 | 480 | 2,31 | 705 | 810 |
| 2_7 | 4,45 | 0,0256 | 174 | 0,3347 | 488 | 2,33 | 739 | 783 |
| 2_8 | 4,50 | 0,0256 | 176 | 0,3398 | 486 | 2,32 | 756 | 815 |
| 2_9 | 4,44 | 0,0256 | 173 | 0,3359 | 486 | 2,32 | 712 | 804 |

| | | | | | | | | |
|------|------|--------|-----|--------|-----|------|-----|------|
| 2_10 | 4,47 | 0,0256 | 175 | 0,3367 | 488 | 2,33 | 740 | 863 |
| 2_11 | 4,47 | 0,0256 | 175 | 0,3425 | 479 | 2,17 | 772 | 909 |
| 2_12 | 4,45 | 0,0256 | 174 | 0,3368 | 485 | 2,33 | 713 | 795 |
| 2_13 | 4,53 | 0,0256 | 177 | 0,3469 | 480 | 2,28 | 781 | 879 |
| 2_14 | 4,48 | 0,0256 | 175 | 0,3501 | 470 | 2,10 | 773 | 891 |
| 2_15 | 4,41 | 0,0256 | 172 | 0,3357 | 483 | 2,20 | 772 | 833 |
| 2_16 | 4,43 | 0,0256 | 173 | 0,3516 | 463 | 2,13 | 816 | 955 |
| 3_1 | 4,21 | 0,0256 | 164 | 0,3207 | 482 | 2,62 | 677 | 754 |
| 3_2 | 4,30 | 0,0256 | 168 | 0,3148 | 502 | 2,94 | 630 | 701 |
| 3_3 | 4,34 | 0,0256 | 170 | 0,3302 | 483 | 2,72 | 668 | 709 |
| 3_4 | 4,33 | 0,0256 | 169 | 0,3263 | 487 | 2,71 | 698 | 766 |
| 3_5 | 4,38 | 0,0256 | 171 | 0,3338 | 482 | 2,77 | 727 | 764 |
| 3_6 | 4,34 | 0,0256 | 170 | 0,3260 | 489 | 2,85 | 650 | 714 |
| 3_7 | 4,34 | 0,0256 | 170 | 0,3268 | 488 | 2,83 | 659 | 725 |
| 3_8 | 4,32 | 0,0256 | 169 | 0,3257 | 487 | 2,88 | 655 | 692 |
| 3_9 | 4,37 | 0,0256 | 171 | 0,3270 | 491 | 2,97 | 649 | 674 |
| 3_10 | 4,43 | 0,0256 | 173 | 0,3323 | 490 | 2,84 | 690 | 766 |
| 3_11 | 4,37 | 0,0256 | 171 | 0,3357 | 478 | 2,67 | 726 | 769 |
| 3_12 | 4,50 | 0,0256 | 176 | 0,3391 | 487 | 2,85 | 719 | 777 |
| 3_13 | 4,44 | 0,0256 | 173 | 0,3440 | 474 | 2,71 | 802 | 804 |
| 3_14 | 4,48 | 0,0256 | 175 | 0,3331 | 494 | 2,78 | 673 | 776 |
| 3_15 | 4,50 | 0,0256 | 176 | 0,3438 | 481 | 2,87 | 754 | 824 |
| 3_16 | 4,57 | 0,0256 | 179 | 0,3463 | 485 | 2,84 | 700 | 745 |
| 4_1 | 4,48 | 0,0256 | 175 | 0,3418 | 481 | 2,19 | 840 | 844 |
| 4_2 | 4,53 | 0,0256 | 177 | 0,3548 | 469 | 2,09 | 860 | 969 |
| 4_3 | 4,56 | 0,0256 | 178 | 0,3602 | 465 | 2,22 | 844 | 953 |
| 4_4 | 4,54 | 0,0256 | 177 | 0,3573 | 467 | 2,28 | 879 | 940 |
| 4_5 | 4,54 | 0,0256 | 177 | 0,3532 | 472 | 2,17 | 872 | 942 |
| 4_6 | 4,62 | 0,0256 | 180 | 0,3568 | 476 | 2,32 | 878 | 1018 |
| 4_7 | 4,59 | 0,0256 | 179 | 0,3650 | 462 | 2,28 | 950 | 930 |
| 4_8 | 4,54 | 0,0256 | 177 | 0,3599 | 463 | 2,29 | 929 | 1030 |
| 4_9 | 4,45 | 0,0256 | 174 | 0,3455 | 473 | 2,24 | 873 | 1014 |

| | | | | | | | | |
|------|------|--------|-----|--------|-----|------|-----|------|
| 4_10 | 4,62 | 0,0256 | 180 | 0,3674 | 462 | 2,13 | 967 | 998 |
| 4_11 | 4,50 | 0,0256 | 176 | 0,3548 | 466 | 2,16 | 953 | 1018 |
| 4_12 | 4,49 | 0,0256 | 175 | 0,3532 | 467 | 2,29 | 823 | 937 |
| 4_13 | 4,62 | 0,0256 | 180 | 0,3618 | 469 | 2,18 | 935 | 1077 |
| 4_14 | 4,57 | 0,0256 | 179 | 0,3571 | 470 | 2,23 | 870 | 895 |
| 4_15 | 4,59 | 0,0256 | 179 | 0,3578 | 471 | 2,26 | 851 | 936 |
| 5_1 | 4,56 | 0,0256 | 178 | 0,3448 | 486 | 2,87 | 871 | 881 |
| 5_2 | 4,54 | 0,0256 | 177 | 0,3431 | 486 | 2,87 | 747 | 898 |
| 5_3 | 4,58 | 0,0256 | 179 | 0,3491 | 482 | 2,89 | 795 | 882 |
| 5_4 | 4,60 | 0,0256 | 180 | 0,3459 | 488 | 2,9 | 778 | 894 |
| 5_5 | 4,54 | 0,0256 | 177 | 0,3405 | 490 | 2,92 | 792 | 831 |
| 5_6 | 4,54 | 0,0256 | 177 | 0,3439 | 485 | 2,88 | 805 | 923 |
| 5_7 | 4,49 | 0,0256 | 175 | 0,3397 | 485 | 2,92 | 815 | 810 |
| 5_8 | 4,60 | 0,0256 | 180 | 0,3529 | 479 | 2,87 | 768 | 833 |
| 5_9 | 4,60 | 0,0256 | 180 | 0,3470 | 487 | 2,84 | 746 | 840 |
| 5_10 | 4,52 | 0,0256 | 177 | 0,3368 | 492 | 2,97 | 726 | 818 |
| 5_11 | 4,46 | 0,0256 | 174 | 0,3315 | 494 | 3,03 | 747 | 851 |
| 5_12 | 4,49 | 0,0256 | 175 | 0,3361 | 491 | 3,03 | 729 | 805 |
| 5_13 | 4,45 | 0,0256 | 174 | 0,3314 | 493 | 3,05 | 725 | 766 |
| 5_14 | 4,49 | 0,0256 | 175 | 0,337 | 489 | 3,03 | 740 | 747 |
| 5_15 | 4,51 | 0,0256 | 176 | 0,3407 | 486 | 2,95 | 730 | 834 |
| 6_1 | 4,51 | 0,0256 | 176 | 0,3253 | 509 | 2,46 | 651 | 773 |
| 6_2 | 4,54 | 0,0256 | 177 | 0,3268 | 510 | 2,59 | 636 | 713 |
| 6_3 | 4,56 | 0,0256 | 178 | 0,3297 | 508 | 2,6 | 644 | 718 |
| 6_4 | 4,51 | 0,0256 | 176 | 0,3249 | 510 | 2,61 | 639 | 729 |
| 6_5 | 4,53 | 0,0256 | 177 | 0,3229 | 515 | 2,63 | 627 | 707 |
| 6_6 | 4,57 | 0,0256 | 179 | 0,3373 | 498 | 2,46 | 646 | 712 |
| 6_7 | 4,53 | 0,0256 | 177 | 0,3246 | 513 | 2,63 | 586 | 682 |
| 6_8 | 3,97 | 0,0256 | 155 | 0,2750 | 530 | 2,55 | 527 | 658 |
| 6_9 | 4,52 | 0,0256 | 177 | 0,3270 | 508 | 2,71 | 600 | 680 |
| 6_10 | 4,49 | 0,0256 | 175 | 0,3235 | 510 | 2,50 | 615 | 733 |
| 6_11 | 4,57 | 0,0256 | 179 | 0,3338 | 503 | 2,59 | 695 | 758 |

| | | | | | | | | |
|------|------|--------|-----|--------|-----|------|-----|-----|
| 6_12 | 4,53 | 0,0256 | 177 | 0,3253 | 512 | 2,60 | 623 | 667 |
| 6_13 | 4,50 | 0,0256 | 176 | 0,3318 | 498 | 2,33 | 615 | 793 |
| 6_14 | 4,47 | 0,0256 | 175 | 0,3190 | 515 | 2,59 | 659 | 845 |
| 6_15 | 4,54 | 0,0256 | 177 | 0,3208 | 520 | 2,87 | 540 | 642 |
| 7_1 | 4,12 | 0,0256 | 161 | 0,2946 | 514 | 2,86 | 617 | 692 |
| 7_2 | 4,29 | 0,0256 | 168 | 0,3063 | 514 | 2,91 | 634 | 713 |
| 7_3 | 4,50 | 0,0256 | 176 | 0,3306 | 500 | 3,02 | 644 | 727 |
| 7_4 | 4,48 | 0,0256 | 175 | 0,3272 | 503 | 2,85 | 666 | 758 |
| 7_5 | 4,40 | 0,0256 | 172 | 0,3084 | 524 | 2,93 | 625 | 694 |
| 7_6 | 4,48 | 0,0256 | 175 | 0,3248 | 507 | 2,84 | 657 | 711 |
| 7_7 | 4,54 | 0,0256 | 177 | 0,3258 | 512 | 2,92 | 632 | 698 |
| 7_8 | 4,59 | 0,0256 | 179 | 0,3331 | 506 | 2,96 | 638 | 736 |
| 7_9 | 4,53 | 0,0256 | 177 | 0,3258 | 511 | 2,97 | 652 | 717 |
| 7_10 | 4,46 | 0,0256 | 174 | 0,3215 | 510 | 3,00 | 682 | 759 |
| 7_11 | 4,40 | 0,0256 | 172 | 0,3181 | 508 | 2,89 | 631 | 713 |
| 7_12 | 4,51 | 0,0256 | 176 | 0,3231 | 513 | 2,97 | 650 | 688 |
| 7_13 | 4,50 | 0,0256 | 176 | 0,3206 | 516 | 3,10 | 629 | 774 |
| 7_14 | 4,24 | 0,0256 | 166 | 0,2944 | 529 | 3,20 | 527 | 633 |
| 7_15 | 4,52 | 0,0256 | 177 | 0,3267 | 508 | 2,90 | 645 | 719 |
| 8_1 | 4,51 | 0,0256 | 176 | 0,3182 | 521 | 2,79 | 678 | 684 |
| 8_2 | 4,57 | 0,0256 | 179 | 0,3299 | 509 | 2,85 | 624 | 686 |
| 8_3 | 4,61 | 0,0256 | 180 | 0,3298 | 513 | 2,76 | 656 | 706 |
| 8_4 | 4,57 | 0,0256 | 179 | 0,3251 | 516 | 2,78 | 627 | 678 |
| 8_5 | 4,56 | 0,0256 | 178 | 0,3188 | 525 | 2,93 | 545 | 663 |
| 8_6 | 4,45 | 0,0256 | 174 | 0,3102 | 527 | 3,12 | 535 | 624 |
| 8_7 | 4,45 | 0,0256 | 174 | 0,3093 | 528 | 3,18 | 594 | 690 |
| 8_8 | 4,51 | 0,0256 | 176 | 0,3175 | 522 | 3,06 | 541 | 633 |
| 8_9 | 4,42 | 0,0256 | 173 | 0,3008 | 540 | 3,08 | 547 | 596 |
| 8_10 | 4,50 | 0,0256 | 176 | 0,3130 | 528 | 2,96 | 583 | 680 |
| 8_11 | 4,48 | 0,0256 | 175 | 0,3146 | 523 | 3,05 | 576 | 665 |
| 8_12 | 4,44 | 0,0256 | 173 | 0,3107 | 525 | 3,04 | 604 | 743 |

| | | | | | | | | |
|-------|------|--------|-----|--------|-----|------|-----|-----|
| 8_13 | 4,5 | 0,0256 | 176 | 0,3161 | 523 | 3,03 | 554 | 643 |
| 8_14 | 4,48 | 0,0256 | 175 | 0,3120 | 527 | 2,95 | 558 | 654 |
| 8_15 | 4,51 | 0,0256 | 176 | 0,3181 | 521 | 3,12 | 556 | 627 |
| 9_1 | 4,43 | 0,0256 | 173 | 0,3057 | 532 | 3,36 | 600 | 615 |
| 9_2 | 4,44 | 0,0256 | 173 | 0,3111 | 524 | 3,38 | 582 | 728 |
| 9_3 | 4,45 | 0,0256 | 174 | 0,3087 | 529 | 3,4 | 549 | 712 |
| 9_4 | 4,43 | 0,0256 | 173 | 0,2949 | 552 | 3,73 | 530 | 620 |
| 9_5 | 4,48 | 0,0256 | 175 | 0,3099 | 531 | 3,10 | 612 | 719 |
| 9_6 | 4,42 | 0,0256 | 173 | 0,3097 | 524 | 3,17 | 587 | 667 |
| 9_7 | 4,45 | 0,0256 | 174 | 0,3095 | 528 | 3,55 | 603 | 660 |
| 9_8 | 4,46 | 0,0256 | 174 | 0,3035 | 540 | 3,67 | 525 | 654 |
| 9_9 | 4,42 | 0,0256 | 173 | 0,3000 | 541 | 3,77 | 516 | 629 |
| 9_10 | 4,44 | 0,0256 | 173 | 0,3036 | 537 | 3,63 | 536 | 664 |
| 9_11 | 4,43 | 0,0256 | 173 | 0,3002 | 542 | 4,19 | 511 | 599 |
| 9_12 | 4,39 | 0,0256 | 171 | 0,2947 | 547 | 4,32 | 476 | 551 |
| 9_13 | 4,47 | 0,0256 | 175 | 0,3018 | 544 | 4,18 | 463 | 610 |
| 10_1 | 4,13 | 0,0256 | 161 | 0,2936 | 517 | 2,73 | 573 | 591 |
| 10_2 | 4,12 | 0,0256 | 161 | 0,2881 | 525 | 2,85 | 485 | 555 |
| 10_3 | 4,14 | 0,0256 | 162 | 0,2901 | 524 | 2,95 | 489 | 548 |
| 10_4 | 4,23 | 0,0256 | 165 | 0,3000 | 518 | 2,93 | 526 | 606 |
| 10_5 | 4,12 | 0,0256 | 161 | 0,2934 | 516 | 2,71 | 529 | 608 |
| 10_6 | 4,10 | 0,0256 | 160 | 0,2842 | 530 | 3,02 | 461 | 544 |
| 10_7 | 4,19 | 0,0256 | 164 | 0,2976 | 517 | 2,90 | 514 | 607 |
| 10_8 | 4,17 | 0,0256 | 163 | 0,3003 | 510 | 2,69 | 594 | 575 |
| 10_9 | 4,11 | 0,0256 | 161 | 0,2838 | 532 | 2,96 | 487 | 510 |
| 10_10 | 4,14 | 0,0256 | 162 | 0,2916 | 521 | 2,98 | 552 | 566 |
| 10_11 | 4,28 | 0,0256 | 167 | 0,3007 | 523 | 2,94 | 508 | 619 |
| 10_12 | 4,08 | 0,0256 | 159 | 0,2898 | 517 | 2,73 | 546 | 595 |
| 10_13 | 4,22 | 0,0256 | 165 | 0,3001 | 517 | 2,98 | 565 | 589 |
| 10_14 | 4,16 | 0,0256 | 163 | 0,3021 | 506 | 2,62 | 605 | 661 |
| 10_15 | 4,15 | 0,0256 | 162 | 0,2986 | 510 | 2,66 | 619 | 681 |
| 11_1 | 4,15 | 0,0256 | 162 | 0,2923 | 521 | 3,64 | 528 | 599 |

| | | | | | | | | |
|-------|------|--------|-----|--------|-----|------|-----|-----|
| 11_2 | 4,12 | 0,0256 | 161 | 0,2907 | 521 | 3,69 | 527 | 559 |
| 11_3 | 4,14 | 0,0256 | 162 | 0,2926 | 520 | 3,70 | 586 | 525 |
| 11_4 | 4,16 | 0,0256 | 163 | 0,2833 | 539 | 3,65 | 524 | 640 |
| 11_5 | 4,16 | 0,0256 | 163 | 0,2904 | 526 | 4,07 | 710 | 800 |
| 11_6 | 4,05 | 0,0256 | 158 | 0,2820 | 528 | 3,81 | 508 | 508 |
| 11_7 | 4,29 | 0,0256 | 168 | 0,3066 | 514 | 3,75 | 504 | 641 |
| 11_8 | 4,12 | 0,0256 | 161 | 0,2945 | 514 | 3,69 | 602 | 524 |
| 11_9 | 4,18 | 0,0256 | 163 | 0,2950 | 520 | 3,67 | 516 | 631 |
| 11_10 | 4,26 | 0,0256 | 166 | 0,3004 | 521 | 3,73 | 508 | 554 |
| 11_11 | 4,15 | 0,0256 | 162 | 0,2968 | 514 | 3,59 | 503 | 556 |
| 11_12 | 3,99 | 0,0256 | 156 | 0,2784 | 526 | 3,60 | 536 | 532 |
| 11_13 | 4,13 | 0,0256 | 161 | 0,2919 | 520 | 4,05 | 531 | 543 |
| 11_14 | 4,12 | 0,0256 | 161 | 0,2946 | 514 | 3,66 | 540 | 592 |
| 11_15 | 3,96 | 0,0256 | 155 | 0,2789 | 522 | 3,61 | 569 | 603 |
| 12_1 | 4,14 | 0,0256 | 162 | 0,3171 | 480 | 4,48 | 556 | 620 |
| 12_2 | 4,27 | 0,0256 | 167 | 0,3243 | 484 | 3,98 | 660 | 624 |
| 12_3 | 4,20 | 0,0256 | 164 | 0,3188 | 484 | 3,66 | 578 | 642 |
| 12_4 | 4,44 | 0,0256 | 173 | 0,3333 | 489 | 4,28 | 574 | 624 |
| 12_5 | 4,25 | 0,0256 | 166 | 0,3234 | 483 | 3,99 | 577 | 670 |
| 12_6 | 4,21 | 0,0256 | 164 | 0,3164 | 489 | 4,14 | 564 | 549 |
| 12_7 | 4,28 | 0,0256 | 167 | 0,3210 | 490 | 4,34 | 538 | 683 |
| 12_8 | 4,51 | 0,0256 | 176 | 0,3347 | 495 | 3,80 | 648 | 691 |
| 12_9 | 4,49 | 0,0256 | 175 | 0,3352 | 492 | 3,94 | 649 | 615 |
| 12_10 | 4,08 | 0,0256 | 159 | 0,3083 | 486 | 4,07 | 573 | 613 |
| 12_11 | 4,05 | 0,0256 | 158 | 0,2950 | 504 | 4,40 | 480 | 593 |
| 12_12 | 4,12 | 0,0256 | 161 | 0,3061 | 494 | 4,02 | 527 | 653 |
| 12_13 | 4,16 | 0,0256 | 163 | 0,3095 | 494 | 4,34 | 535 | 609 |
| 12_14 | 4,17 | 0,0256 | 163 | 0,3190 | 480 | 3,89 | 619 | 651 |
| 13_1 | 4,28 | 0,0256 | 167 | 0,2898 | 542 | 4,39 | 444 | 490 |
| 13_2 | 4,25 | 0,0256 | 166 | 0,2909 | 537 | 3,79 | 519 | 560 |
| 13_3 | 4,26 | 0,0256 | 166 | 0,2923 | 535 | 4,25 | 487 | 567 |
| 13_4 | 4,19 | 0,0256 | 164 | 0,2866 | 537 | 3,92 | 473 | 473 |

| | | | | | | | | |
|-------|------|--------|-----|--------|-----|------|-----|-----|
| 13_5 | 4,03 | 0,0256 | 157 | 0,2747 | 539 | 4,19 | 434 | 470 |
| 13_6 | 4,17 | 0,0256 | 163 | 0,2837 | 540 | 3,75 | 515 | 614 |
| 13_7 | 4,03 | 0,0256 | 157 | 0,2684 | 552 | 4,12 | 438 | 499 |
| 13_8 | 4,29 | 0,0256 | 168 | 0,2974 | 530 | 3,96 | 490 | 582 |
| 13_9 | 4,28 | 0,0256 | 167 | 0,2833 | 555 | 4,07 | 452 | 523 |
| 13_10 | 4,30 | 0,0256 | 168 | 0,2940 | 537 | 4,07 | 552 | 659 |
| 13_11 | 4,19 | 0,0256 | 164 | 0,2850 | 540 | 3,80 | 463 | 599 |
| 13_12 | 4,07 | 0,0256 | 159 | 0,2695 | 555 | 4,03 | 521 | 497 |
| 13_13 | 4,23 | 0,0256 | 165 | 0,2930 | 530 | 3,99 | 487 | 545 |
| 13_14 | 4,12 | 0,0256 | 161 | 0,2775 | 545 | 4,22 | 440 | 484 |
| 13_15 | 4,29 | 0,0256 | 168 | 0,2908 | 542 | 4,10 | 484 | 552 |
| 14_1 | 4,10 | 0,0256 | 160 | 0,2648 | 569 | 5,46 | 420 | 467 |
| 14_2 | 4,25 | 0,0256 | 166 | 0,2814 | 555 | 5,52 | 483 | 513 |
| 14_3 | 4,23 | 0,0256 | 165 | 0,2727 | 570 | 5,62 | 439 | 515 |
| 14_4 | 4,27 | 0,0256 | 167 | 0,2814 | 557 | 5,63 | 409 | 429 |
| 14_5 | 4,15 | 0,0256 | 162 | 0,2778 | 549 | 5,26 | 436 | 541 |
| 14_6 | 4,21 | 0,0256 | 164 | 0,2748 | 563 | 5,46 | 411 | 509 |
| 14_7 | 4,18 | 0,0256 | 163 | 0,2784 | 551 | 5,71 | 389 | 486 |
| 14_8 | 4,24 | 0,0256 | 166 | 0,2788 | 559 | 5,50 | 435 | 509 |
| 14_9 | 4,13 | 0,0256 | 161 | 0,2753 | 551 | 5,23 | 405 | 536 |
| 14_10 | 4,24 | 0,0256 | 166 | 0,2774 | 561 | 5,43 | 484 | 466 |
| 14_11 | 4,28 | 0,0256 | 167 | 0,2833 | 555 | 5,51 | 396 | 534 |
| 14_12 | 4,23 | 0,0256 | 165 | 0,2788 | 557 | 5,40 | 454 | 495 |
| 14_13 | 4,20 | 0,0256 | 164 | 0,2772 | 557 | 5,56 | 393 | 470 |
| 14_14 | 4,20 | 0,0256 | 164 | 0,2740 | 563 | 5,47 | 500 | 550 |
| 14_15 | 4,17 | 0,0256 | 163 | 0,2733 | 560 | 5,76 | 413 | 498 |
| 15_1 | 4,13 | 0,0256 | 161 | 0,2828 | 536 | 3,62 | 519 | 628 |
| 15_2 | 4,13 | 0,0256 | 161 | 0,2815 | 539 | 4,01 | 575 | 613 |
| 15_3 | 3,99 | 0,0256 | 156 | 0,2705 | 542 | 3,99 | 479 | 547 |
| 15_4 | 4,20 | 0,0256 | 164 | 0,2897 | 533 | 3,85 | 536 | 598 |
| 15_5 | 4,18 | 0,0256 | 163 | 0,2850 | 539 | 3,94 | 515 | 556 |
| 15_6 | 4,11 | 0,0256 | 161 | 0,2846 | 530 | 3,64 | 518 | 548 |

| | | | | | | | | |
|-------|------|--------|-----|--------|-----|------|-----|-----|
| 15_7 | 4,06 | 0,0256 | 159 | 0,2795 | 534 | 3,59 | 576 | 602 |
| 15_8 | 4,11 | 0,0256 | 161 | 0,2831 | 533 | 3,72 | 540 | 638 |
| 15_9 | 4,13 | 0,0256 | 161 | 0,2868 | 529 | 3,72 | 514 | 605 |
| 15_10 | 4,05 | 0,0256 | 158 | 0,2758 | 539 | 4,05 | 547 | 673 |
| 15_11 | 4,11 | 0,0256 | 161 | 0,2826 | 534 | 3,97 | 640 | 656 |
| 15_12 | 4,10 | 0,0256 | 160 | 0,2807 | 537 | 4,12 | 535 | 564 |
| 15_13 | 4,17 | 0,0256 | 163 | 0,2837 | 540 | 4,32 | 479 | 571 |
| 15_14 | 4,03 | 0,0256 | 157 | 0,2666 | 555 | 3,68 | 492 | 615 |
| 15_15 | 4,20 | 0,0256 | 164 | 0,2819 | 547 | 4,21 | 669 | 582 |
| 16_1 | 3,73 | 0,0256 | 146 | 0,2473 | 554 | 4,38 | 483 | 510 |
| 16_2 | 3,92 | 0,0256 | 153 | 0,2683 | 537 | 4,11 | 544 | 654 |
| 16_3 | 3,93 | 0,0256 | 154 | 0,2666 | 541 | 4,40 | 486 | 629 |
| 16_4 | 4,08 | 0,0256 | 159 | 0,2812 | 533 | 3,94 | 559 | 782 |
| 16_6 | 4,05 | 0,0256 | 158 | 0,2744 | 542 | 4,54 | 491 | 545 |
| 16_7 | 4,41 | 0,0256 | 172 | 0,3029 | 535 | 5,02 | 531 | 652 |
| 16_8 | 4,10 | 0,0256 | 160 | 0,2784 | 541 | 4,45 | 571 | 661 |
| 16_9 | 4,10 | 0,0256 | 160 | 0,2768 | 544 | 5,11 | 496 | 586 |
| 16_10 | 4,12 | 0,0256 | 161 | 0,2822 | 536 | 4,17 | 520 | 624 |
| 16_11 | 3,96 | 0,0256 | 155 | 0,2646 | 550 | 4,80 | 482 | 514 |
| 16_12 | 4,13 | 0,0256 | 161 | 0,2780 | 546 | 4,91 | 473 | 515 |
| 16_13 | 4,17 | 0,0256 | 163 | 0,2796 | 548 | 5,15 | 459 | 516 |
| 16_14 | 3,82 | 0,0256 | 149 | 0,2484 | 565 | 5,45 | 444 | 539 |
| 16_15 | 3,93 | 0,0256 | 154 | 0,2614 | 552 | 5,46 | 397 | 505 |
| 17_1 | 4,17 | 0,0256 | 163 | 0,2739 | 559 | 4,98 | 407 | 568 |
| 17_2 | 4,21 | 0,0256 | 164 | 0,2852 | 542 | 3,73 | 527 | 591 |
| 17_3 | 4,19 | 0,0256 | 164 | 0,2846 | 541 | 3,99 | 562 | 615 |
| 17_4 | 4,17 | 0,0256 | 163 | 0,2838 | 540 | 3,66 | 515 | 641 |
| 17_5 | 4,23 | 0,0256 | 165 | 0,2889 | 538 | 3,89 | 485 | 573 |
| 17_6 | 4,14 | 0,0256 | 162 | 0,2819 | 539 | 3,61 | 495 | 537 |
| 17_7 | 4,13 | 0,0256 | 161 | 0,2784 | 545 | 3,75 | 459 | 497 |
| 17_8 | 4,22 | 0,0256 | 165 | 0,2845 | 545 | 3,81 | 486 | 514 |
| 17_9 | 4,18 | 0,0256 | 163 | 0,2875 | 534 | 3,90 | 449 | 527 |

| | | | | | | | | |
|-------|------|--------|-----|--------|-----|------|------|------|
| 17_10 | 4,18 | 0,0256 | 163 | 0,2852 | 538 | 4,22 | 488 | 545 |
| 17_11 | 4,15 | 0,0256 | 162 | 0,2787 | 547 | 4,09 | 530 | 557 |
| 17_12 | 4,31 | 0,0256 | 168 | 0,2941 | 538 | 4,28 | 463 | 580 |
| 17_13 | 4,26 | 0,0256 | 166 | 0,2865 | 546 | 4,82 | 479 | 518 |
| 17_14 | 4,29 | 0,0256 | 168 | 0,2860 | 551 | 5,08 | 424 | 454 |
| 17_15 | 4,28 | 0,0256 | 167 | 0,2834 | 555 | 5,07 | 410 | 509 |
| 17_16 | 4,15 | 0,0256 | 162 | 0,2858 | 533 | 3,37 | 503 | 571 |
| 18_1 | 4,14 | 0,0256 | 162 | 0,2727 | 558 | 4,94 | 443 | 545 |
| 18_2 | 4,16 | 0,0256 | 163 | 0,2804 | 545 | 4,59 | 442 | 507 |
| 18_3 | 4,11 | 0,0256 | 161 | 0,2728 | 553 | 4,92 | 430 | 449 |
| 18_4 | 4,13 | 0,0256 | 161 | 0,2719 | 558 | 4,84 | 412 | 486 |
| 18_5 | 4,14 | 0,0256 | 162 | 0,2787 | 546 | 4,53 | 421 | 511 |
| 18_6 | 4,15 | 0,0256 | 162 | 0,2766 | 551 | 5,08 | 472 | 527 |
| 18_7 | 3,96 | 0,0256 | 155 | 0,2611 | 557 | 4,89 | 422 | 534 |
| 18_8 | 4,00 | 0,0256 | 156 | 0,2620 | 561 | 4,99 | 415 | 515 |
| 18_9 | 4,04 | 0,0256 | 158 | 0,2703 | 549 | 4,68 | 444 | 468 |
| 18_10 | 3,99 | 0,0256 | 156 | 0,2603 | 563 | 4,9 | 469 | 494 |
| 18_11 | 3,93 | 0,0256 | 154 | 0,2547 | 567 | 5,15 | 417 | 483 |
| 18_12 | 4,14 | 0,0256 | 162 | 0,2681 | 567 | 4,82 | 404 | 550 |
| 18_13 | 4,00 | 0,0256 | 156 | 0,2649 | 555 | 4,69 | 453 | 542 |
| 18_14 | 4,08 | 0,0256 | 159 | 0,2713 | 552 | 4,72 | 435 | 584 |
| 18_15 | 3,98 | 0,0256 | 155 | 0,2601 | 562 | 4,54 | 376 | 446 |
| 19_1 | 4,53 | 0,0256 | 177 | 0,3768 | 442 | 1,91 | 912 | 1034 |
| 19_2 | 4,48 | 0,0256 | 175 | 0,3757 | 438 | 1,95 | 926 | 993 |
| 19_3 | 4,50 | 0,0256 | 176 | 0,3706 | 446 | 1,92 | 926 | 1028 |
| 19_4 | 4,46 | 0,0256 | 174 | 0,3598 | 455 | 1,98 | 884 | 914 |
| 19_5 | 4,48 | 0,0256 | 175 | 0,3600 | 457 | 1,92 | 968 | 988 |
| 19_6 | 4,50 | 0,0256 | 176 | 0,3631 | 455 | 1,95 | 938 | 985 |
| 19_7 | 5,12 | 0,0256 | 200 | 0,4273 | 440 | 2,02 | 1034 | 1092 |
| 19_8 | 4,51 | 0,0256 | 176 | 0,3668 | 452 | 1,94 | 850 | 904 |
| 19_9 | 4,49 | 0,0256 | 175 | 0,3589 | 460 | 2,12 | 798 | 844 |
| 19_10 | 4,50 | 0,0256 | 176 | 0,3569 | 463 | 2,19 | 754 | 807 |

LIITE II 10(10)

| | | | | | | | | |
|-------|------|--------|-----|--------|-----|------|-----|-----|
| 19_11 | 4,51 | 0,0256 | 176 | 0,3633 | 456 | 2,28 | 777 | 808 |
| 19_12 | 4,50 | 0,0256 | 176 | 0,3492 | 473 | 2,43 | 711 | 750 |
| 19_13 | 4,56 | 0,0256 | 178 | 0,3541 | 473 | 2,52 | 721 | 705 |
| 19_14 | 4,49 | 0,0256 | 175 | 0,3484 | 473 | 2,50 | 699 | 721 |
| 19_15 | 4,51 | 0,0256 | 176 | 0,3665 | 452 | 2,32 | 816 | 808 |
| 19_16 | 4,53 | 0,0256 | 177 | 0,3676 | 453 | 2,01 | 922 | 931 |
| 19_17 | 4,49 | 0,0256 | 175 | 0,3669 | 450 | 2,07 | 845 | 907 |
| 19_18 | 4,52 | 0,0256 | 177 | 0,3624 | 458 | 2,27 | 816 | 806 |
| 19_19 | 4,48 | 0,0256 | 175 | 0,3558 | 462 | 2,3 | 742 | 765 |
| 19_20 | 4,49 | 0,0256 | 175 | 0,3654 | 451 | 1,99 | 835 | 874 |
| 19_21 | 4,50 | 0,0256 | 176 | 0,3697 | 447 | 2,04 | 901 | 869 |
| 19_22 | 4,49 | 0,0256 | 175 | 0,3664 | 450 | 2,05 | 819 | 837 |
| 19_23 | 4,51 | 0,0256 | 176 | 0,3624 | 457 | 2,12 | 815 | 875 |
| 19_24 | 4,50 | 0,0256 | 176 | 0,3313 | 499 | 2,59 | 596 | 620 |
| 19_25 | 4,56 | 0,0256 | 178 | 0,3628 | 462 | 2,45 | 776 | 758 |
| 19_26 | 4,49 | 0,0256 | 175 | 0,3589 | 460 | 2,25 | 793 | 770 |
| 19_27 | 4,46 | 0,0256 | 174 | 0,3577 | 458 | 2,24 | 780 | 809 |
| 19_28 | 4,55 | 0,0256 | 178 | 0,3597 | 465 | 2,53 | 733 | 724 |
| 19_29 | 4,55 | 0,0256 | 178 | 0,3554 | 470 | 2,62 | 681 | 705 |