

Lappeenrannan – Lahden teknillinen yliopisto LUT
LUT School of Engineering Science
Kemiantekniikan koulutusohjelma

Juha Jordan

**HIENOJAKOISTEN MASSOJEN KARAKTERISOINTI SCHOPPER-
RIEGLER -MENETELMÄLLÄ**

Diplomityö

Työn tarkastajat: Professori Antti Häkkinen
 Dosentti Kaj Backfolk

Työn ohjaajat: TkT Katja Lyytikäinen
 TkT Krista Koljonen

TIIVISTELMÄ

Lappeenrannan – Lahden teknillinen yliopisto LUT
LUT School of Engineering Science
Kemiantekniikan koulutusohjelma

Juha Jordan

Hienojakoisten massojen karakterisointi Schopper-Riegler -menetelmällä

Diplomityö

2019

58 sivua, 33 kuvaa ja 1 taulukko

Tarkastajat: Professori Antti Häkkinen
Dosentti Kaj Backfolk

Hakusanat: Freeness, hienojakoiset massat, kemiallinen massa, modifioitu biomateriaali, Schopper-Riegler, suotautuvuus

Paperimassan suotautuvuuden mittaaminen laboratorio-olosuhteissa on oleellista massojen jauhautuneisuuden vertailemiseksi. Eräs tärkeimmistä suotautuvuusmittauksista on Schopper-Riegler -menetelmä (SR-menetelmä), joka perustuu massan freneksen eli vedenpoiston nopeuden mittaamiseen. Tutkittaessa massaseoksia, jotka sisältävät hienojakoista materiaalia, kuten esimerkiksi modifioituja biomateriaaleja, on havaittu, että standardin mukainen SR-menetelmä ei kykene mittaamaan tarkasti tällaisten massaseosten suotautuvuutta. Tämän työn tavoitteena oli selvittää keinoja SR-mittauksen mittaustarkkuuden parantamiseen hienojakoisia materiaaleja sisältäviä massaseoksia karakterisoidessa.

Työn kirjallisuusosassa esiteltiin selluloosan yleistä rakennetta, selluloosakuitujen käyttäytymistä vedessä sekä suotautuvuuden mittaamiseen laboratorio-olosuhteissa käytettyjä menetelmiä. Työn kokeellisessa osassa suoritettiin SR-mittauksia valkaistun kemiallisen mäntykuidun ja modifioidun biomateriaalin seoksille, sekä tutkittiin erilaisia tapoja suorittaa SR-mittaus. Lisäksi kokeellisessa osassa vertailtiin erilaisten modifioitujen biomateriaalien käyttäytymistä SR-mittauksessa.

Kokeellisessa osassa saavutettujen tulosten perusteella saatiin selville, että paljon modifioitua biomateriaalia sisältävien massojen SR-mittauksessa ongelmana on sekä biomateriaalin kulkeutuminen viiran lävitse että asteikon yläpäässä saatujen tulosten hyvin pienet eroavaisuudet. SR-lukua saatiin keinotekoisesti pienennettyä lisäämällä massaan elektrolyyttiä, mutta sillä ei ollut suurta vaikutusta SR-luvun luotettavuuteen, kun massaseoksen biomateriaalipitoisuus oli korkea. Kokeellisessa osassa tehtyjen havaintojen pohjalta ehdotettiin ratkaisuksi biomateriaalia sisältävien massaseosten suotautuvuusominaisuuksien karakterisointiin joko teoreettisten SR-lukujen laskemista tehtyjen mittausten pohjalta tai SR-laitteeseen tehtäviä rakenteellisia muutoksia.

ABSTRACT

Lappeenranta – Lahti University of Technology LUT
LUT School of Engineering Science
Department of Chemical Technology

Juha Jordan

Characterization of fine pulps using a Schopper-Riegler method

Master's thesis

2019

58 pages, 33 figures and 1 table

Examiners: Professor Antti Häkkinen
Docent Kaj Backfolk

Keywords: Chemical pulp, drainability, fine pulps, freeness, modified biomaterial, Schopper-Riegler

Drainability measurements of pulps are important when aiming to compare the milling degree of different pulps. One of the most used methods for drainability measurements is the Schopper-Riegler method (SR method), which is based on measuring the pulp freeness. It has been noted, however, that SR method is not capable for measuring the freeness of pulps containing extremely fine material, such as modified biomaterial. The aim of the present work was to develop tools to improve the applicability of the SR method for characterization of pulps containing significant amounts of finely divided material.

In the literature part of this work, the structure of wood fibers was introduced. Fiber-water interactions, as well as most common methods for the pulp drainability measurements in laboratory condition, were described. Numerous SR measurements with pulp mixtures containing different amounts of kraft pulp fibers and modified biomaterial were carried out. Few different biomaterial types were also examined and new possible procedures for measuring SR were suggested.

The results obtained in the experimental part showed that the fraction of modified biomaterial that does not pass through the wire of the SR device during the measurement slows down the drainage rate. Also, SR measurements of the pulp mixtures containing high amounts of modified biomaterial produce results that are hard to differentiate between even though the amount of biomaterial changes substantially. It is possible to reduce the SR numbers artificially by e.g. electrolyte addition, but there is no substantial effect on the reliability of SR number when the percentage of the biomaterial in pulp mixture is high.

Some solutions to improve the SR measurement to be more suited for characterization of pulp suspensions containing biomaterials were introduced. Namely, the best way to use the SR measurement for the drainability analysis of pulp containing finely divided materials is to calculate the theoretical SR values for the fine materials based on the SR measurements made for the pulp mixtures containing different amounts of fine material. It might also be possible to make structural changes to the SR device itself.

ALKUSANAT

Tämä diplomityö tehtiin LUT:n pakkaustekniikan osaston alaisuudessa yhteistyössä Stora Enso Oyj:n kanssa. Suuret kiitokset ohjaajilleni dosentti Kaj Backfolkille, TkT Katja Lyytikäiselle sekä TkT Krista Koljoselle loputtomasta avusta ja kärsivällisyydestä kaikissa työn vaiheissa aina artikkelien tonkimisesta koemaratoneihin saakka. Paljon kiitoksia myös työtovereilleni Johannalle, Sallalle, Sami-Sepolle ja Teijalle kannustuksesta, arvokkaista neuvoista ja mainiosta työseurasta.

Diplomityön tekemiseen ja opiskeluaikaan kuuluu muitakin iloja ja haasteita kuin opinnoissa pakertaminen. Erityiset kiitokset perheelleni kuulumisten kyselemisestä ja kiinnostuksesta, opiskelukavereille loputtomasta seurasta niin hyvinä kuin huonoinakin hetkinä sekä ulkopaikkakuntalaisille ystävilleni ajatusten viemisestä kokonaan toisiin maailmoihin. Ilman kaikkia teitä opiskelu, saati diplomityön tekeminen olisi ollut sula mahdottomuus.

Lopuksi vielä kiitos Iirikselle suurimmasta määrästä tukea, jonka ihminen voi toiselle suoda.

Sisällysluettelo

1	Johdanto.....	1
2	TEORIAOSA.....	3
3	Selluloosamateriaalit.....	3
3.1	Kemiallisen massan ominaisuudet.....	5
3.2	Sellumassan jauhaminen.....	6
3.3	Sellumassan käyttö.....	9
4	Veden ja kuidun väliset vuorovaikutukset.....	11
4.1	Elektrostaattinen varaus.....	11
4.2	Turpoaminen.....	12
5	Massasulpun suotautuvuus.....	14
5.1	Suotautuvuusmittaukset laboratorio-olosuhteissa.....	16
5.1.1	Schopper-Riegler –menetelmä.....	17
5.1.2	Canadian Standard Freeness –menetelmä.....	19
5.1.3	Muut menetelmät.....	20
6	KOKEELLINEN OSA.....	22
7	Materiaalit ja menetelmät.....	22
7.1	Materiaalit.....	22
7.2	Menetelmät.....	23
8	Tulokset.....	25
8.1	Massojen karakterisointi eri menetelmillä.....	25
8.2	SR-kokeiden suorittaminen mittausparametrejä muuttamalla.....	33
8.3	SR-mittaukset erilaisilla biomateriaaleilla.....	46
1.1.	Keinotekoisien SR-luvun luominen mittautulosten avulla.....	50
9	Johtopäätökset.....	52
10	Lähteet.....	55

LYHENNE- JA SYMBOLILUETTELO

A	Kuitukakun pinta-ala, m ²
CSF	Canadian Standard Freeness
D	pallomaisen kuitupartikkelin halkaisija, m
f	vakio, puukuidulle 5,55 (Aaltonen, 1991)
L	kuitukakun paksuus, m
q _v	nesteen tilavuusvirta kuitukakun läpi, m ³ /s
R	suotautumisvastus
R _{tot}	kuitukakun ominaissuotautumisvastus, 1/m ²
s ₀ ²	ominaispinta-ala, 1/m ²
SR	Schopper-Riegler
V	SR-laitteen ylivuotoputkesta valuneen veden tilavuus, ml
WRV	Water Retention Value
ÅAGWR	Åbo Akademi Gravimetric Water Retention
Δp	paineen muutos kuitukakun yli, Pa
η	nesteen viskositeetti, kg/ms

1 Johdanto

Aivan paperinvalmistuksen alkamisesta asti paperin ominaisuuksia on pyritty muokkaamaan säätämällä paperimassan ominaisuuksia. Massan ominaisuuksiin on perinteisesti voitu vaikuttaa erilaisilla raaka-aineilla, lisäaineilla sekä mekaanisella jauhamisella. Näistä jauhamista tutkittiin paljon etenkin teollisen paperinvalmistuksen alkuvaiheilla. Ennen vakiintuneiden testausmenetelmien käyttöönottoa paperinvalmistajat käyttivät jauhautuneisuuden mittarina jauhatusaikaa sekä erikseen nimettyä laaduntarkkailijaa, joka tunnusteli massan laatua aistinvaraisesti. Pian kuitenkin alettiin kehittämään testausmenetelmiä, joilla voitiin todentaa massan jauhautuneisuusaste tarkemmin kuin aistinvaraisilla havainnoilla. (Kalliokoski, 2011)

Eräs varhaisista jauhautuneisuusasteen määrittämenetelmistä on Schopper-Riegler- eli SR-menetelmä, joka mittaa massan vedenpoiston hitautta eli käänteistä freeness-arvoa. SR oli ensimmäinen massan suotautuvuuden ja jauhautumisasteen määrittämenetelmä, joka vakiintui standardikäyttöön 1900-luvun alkupuolella. Tuolloin SR-menetelmän etuna olivat sen soveltuvuus monille eri massatyypeille sekä vaadittavan laitteiston yksinkertaisuus. (Clark, 1985; Clark, 1931)

Ajan saatossa parantuneet massan tarkkailu-, valmistus- ja testausmenetelmät ovat poikineet sellulle useita eri käyttökohteita. Nykyään mielenkiinnon kohteena ovat erityisesti pitkälle jauhetut selluloosamassat. Hienojakoisten massojen sovellutuksia ovat mm. voipaperit, tarrantaustapaperit sekä osittain läpinäkyvät glassiinipaperit (Hägglom-Ahnger & Komulainen, 2006). Vielä pidemmälle jauhetuista selluloosamateriaaleista voidaan valmistaa esimerkiksi läpinäkyviä kalvoja, polymeerikomposiitteja sekä elintarvikkeiden lisäaineita. (Kangas, 2014)

Mitä hienojakoisemmaksi massa jauhetaan, sitä haastavampaa sen suotautuvuusominaisuuksien tutkiminen ja ennustaminen ovat. Hankaluuksia aiheuttaa usein hienojakoisten massojen hidas suotautuminen. Lisäksi pienikokoiset partikkelit voivat läpäistä suotautuvuusmittauksissa käytettäviä viiroja. Edellä mainituista haasteista kumpuaa tarve tarkastella jo olemassa olevia analyysimenetelmiä ja arvioida niiden toimivuutta hienojakoisten massojen sekä hienojakoista materiaalia sisältävien massaseoksien karakterisoinnissa.

Tämän diplomityön tavoitteena oli tutkia SR-menetelmän toimivuutta hienojakoista materiaalia sisältävien massaseosten suotautuvuusominaisuuksien määrittämisessä. Tavoitteena oli myös laatia kehitysehdotuksia, joilla menetelmää voitaisiin muuttaa vastaamaan paremmin

hienojakoisten materiaalien aiheuttamiin haasteisiin. Lisäksi työn tavoitteena oli kartoittaa vaihtoehtoisia menetelmiä sellun vedenpoisto-ominaisuuksien määrittelyyn ja verrata niitä SR-menetelmään.

Diplomityön ensimmäisessä luvussa käydään läpi työn taustoja, tavoitteita ja sisältöä. Työn kirjallisuusosassa kerrotaan selluloosasta, sen rakenteesta ja ominaisuuksista. Lisäksi esitellään selluloosakuidun ja veden interaktiossa tapahtuvia ilmiöitä. Kirjallisuusosassa paneudutaan myös massasulpun suotautuvuuteen, siihen vaikuttaviin tekijöihin sekä suotautuvuuden mittaamiseen.

Työn kokeellisessa osassa käydään läpi työssä käytetyt materiaalit ja menetelmät sekä pureudutaan kokeista saatuihin tuloksiin. Saatujen tulosten pohjalta tehdään kehitysehdotuksia SR-menetelmälle, kun halutaan analysoida hienojakoista materiaalia sisältäviä massoja. Työn lopussa on esitetty yhteenveto, jossa kerrataan hyvin lyhyesti työn tärkeimmät tulokset ja johtopäätökset.

Työn suotautuvuusmittauksissa on keskitytty SR-menetelmän tutkimiseen, minkä vuoksi muilla analyysimenetelmillä ei ole tehty vastaavanlaisia pitkiä koesarjoja. Lisäksi systemaattinen useiden eri selluloosamateriaalien tutkiminen on rajattu pois.

2 TEORIAOSA

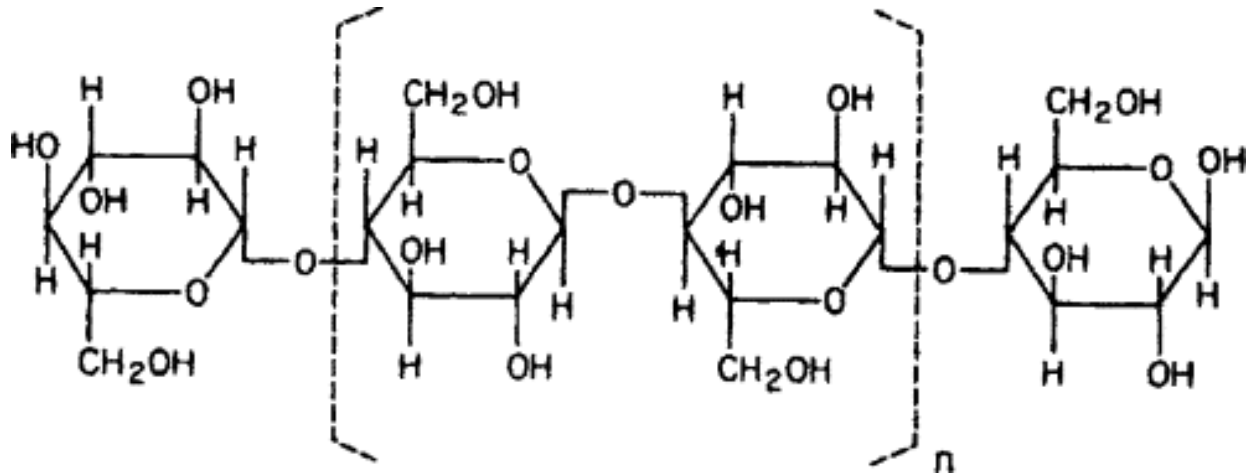
Tämän työn kappaleessa 3 käsitellään selluloosakuidun rakennetta ja sellumassan jauhamista. Kappaleessa 4 selluloosakuidun ja veden välisiä vuorovaikutuksia käydään läpi. Teoriaosan lopuksi kappaleessa 5 käsitellään massan suotautuvuutta ja eri menetelmiä suotautuvuusmittausten suorittamiseen laboratorio-olosuhteissa.

3 Selluloosamateriaalit

Sellulla tarkoitetaan puukuiduista ja vedestä keitettyä massaa eli kemiallista massaa. Sellua valmistetaan Suomessa eri puulajeista hakettamalla ja keittämällä. Yleisimpiä sellun raaka-aineita Suomessa ovat mänty, kuusi ja koivu. Lisäksi Suomessa selluun käytetään myös pieniä määriä haapaa ja tervaleppää. Muualla maailmassa sellua valmistetaan myös ruokokasveista sekä muista puulajeista, kuten eukalyptuksesta, akaasiasta ja douglaskuusesta (Puuinfo, 2018; Geman, 2014).

Puupohjaisen sellun raaka-ainetta on puun solukko eli puukuidut, jotka koostuvat välilamellista, primääriseinästä sekä kolmeen osaan jakautuvasta sekundääriseinästä. Sekundääriseinä koostuu suurimmaksi osaksi selluloosasta, mutta se sisältää myös hemiselluloosaa ja hieman ligniiniä. Sekundääriseinän kolmea osaa kutsutaan lyhenteillä S_1 , S_2 ja S_3 . Sekundääriseinistä keskimääräinen eli S_2 on selvästi paksuin, ja sen rakenne määrää pitkälti koko soluseinän ominaisuudet. (Hägglom-Ahnger & Komulainen, 2006).

Puuaines koostuu pääasiassa selluloosasta, hemiselluloosasta ja ligniinistä. Merkittävin aines puukuiduissa on selluloosa, joka muodostaa puukuidun pääasiallisen rungon. Selluloosan osuus puukuidusta on noin 40-50 massaprosenttia puulajista riippuen. Selluloosaa on suurin piirtein yhtä paljon sekä havu- että lehtipuissa. Selluloosa on pitkäketjuinen polymeeri, joka koostuu β -D-glukoosimolekyyleistä, jotka ovat kuusikulmaisia hiilivetyjä. Selluloosan polymeroitumisaste (DP) eli rakenneyksiköiden määrä yhdessä polymeerissä voi olla jopa 10000. Selluloosapolymeerit muodostavat yhdessä kimppuja, jotka ovat liittyneet toisiinsa vetysidoksilla ja van der Waalsin voimilla. Kuitukimpuissa on sekä jäykkiä kiteisiä että joustavia amorfisia alueita, mikä tekee puukuiduista yhtä aikaa kestäviä ja elastisia. Kuvassa 1 on esitetty selluloosapolymeerin toistuva rakenneosa, joka koostuu kahdesta happisillalla toisiinsa liittyneestä selluloosamolekyylisestä (Hägglom-Ahnger & Komulainen, 2006).



Kuva 1 Selluloosapolymerin toistuva rakenneos (Young, 2002).

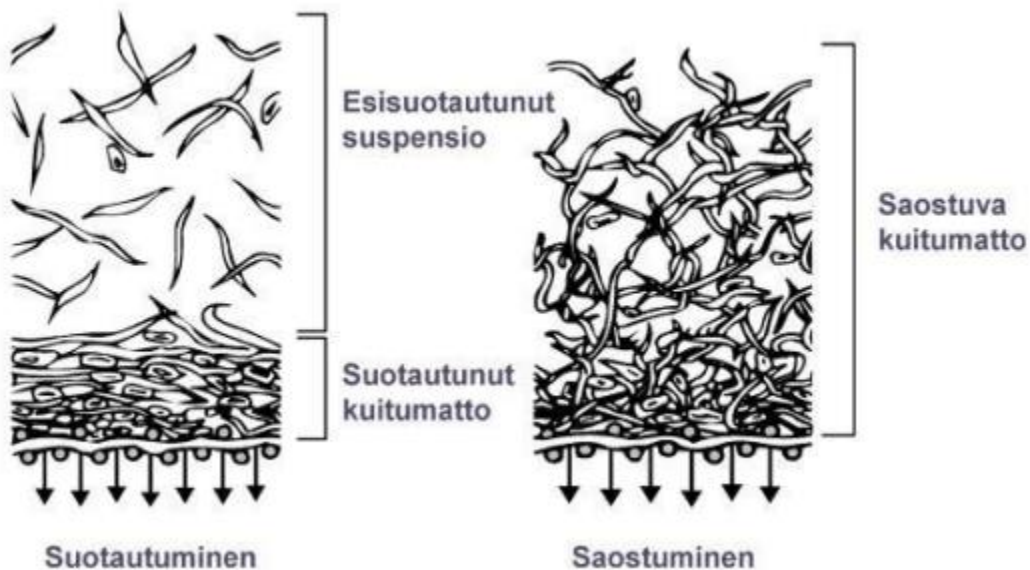
Hemiselluloosia esiintyy puukuiduissa useita erilaisia, ja niiden osuus puukuiduissa on puulajista riippuen noin 20-35 % (Hägglom-Ahnger & Komulainen, 2006). Rakenteellisesti hemiselluloosat muistuttavat hyvin paljon selluloosaa, mutta ne ovat usein heterogeenisiä eli niissä on monia erilaisia rakenneyksiköitä. Tavallisimpia rakenneyksiköitä ovat erilaiset heksoosit, pentoosit, deoksipentoosit sekä uronihapot (Gröndahl, 2005). Hemiselluloosat muodostavat selluloosan tapaan polymeeriketjuja, joiden polymeroitumisaste on kuitenkin huomattavasti selluloosaa alhaisempi, eli DP on noin 100-200 (Saukkonen, 2009). Hemiselluloosapolymeerit eivät myöskään ole aina suoraketjuisia, vaan ne voivat myös haaroittua verkkomaisiksi rakenteiksi.

Ligniini on haaroittunut ja monimutkainen molekyyli, jonka tarkkaa rakennetta ei tunneta. Ligniiniä esiintyy pääasiassa kuidun primääriseinämässä, mutta sitä esiintyy myös puukuitujen välisessä välilamellissa, jossa se ikään kuin liimaa kuituja kiinni toisiinsa. Puumassan ligniinipitoisuus on puulajista riippuen noin 20-30 %. Ligniinin tehtävänä on parantaa puun mekaanisia ominaisuuksia ja säädellä puun vesipitoisuutta. Ligniini on hydrofobista ja antaa puukuidulle sen luonnollisen värin (Hägglom-Ahnger & Komulainen, 2006).

Selluloosan, hemiselluloosan ja ligniinin lisäksi puukuidut sisältävät pieniä määriä uuteaineita eli kansan kielellä pihkaa tai mahlaa. Uuteaineiden tehtävänä on suojata puuainesta ja varastoida ravinteita. Uuteaineita ovat mm. terpeenit, alkoholit ja sokerit. Uuteaineet pyritään useimmiten poistamaan keittovaiheessa, mutta uuteainejäämiä voi jäädä myös valmiiseen massaan. Nykyään uuteaineita voidaan ottaa talteen ja niistä voidaan valmistaa esimerkiksi mäntyöljyä (Alén, 2000).

3.1 Kemiallisen massan ominaisuudet

Kaikkia puukuitujen rakenneosia yhdistää niiden kyky liittyä toisiinsa vetysidoksilla, mekaanisella linkittymisellä ja van der Waalsin sidoksilla. Kun puumassaa haketetaan ja siitä irrotetaan ligniiniä keittämällä, kuidut erkanevat toisistaan. Mikäli sellumassasta poistetaan vettä viiran läpi suodattamalla, kuidut laskostuvat yhteen, jolloin niistä muodostuu kuituverkosto. Kyky muodostaa kestävästä materiaalista kuivatuksessa onkin sellumassan tärkein ominaisuus ajatellen sen perinteisiä käyttökohteita, kuten paperin ja kartongin valmistusta. Kuitumaton muodostuminen suotautumalla on esitetty kuvassa 2. (Caulfield, 1980; Schmied, 2013)



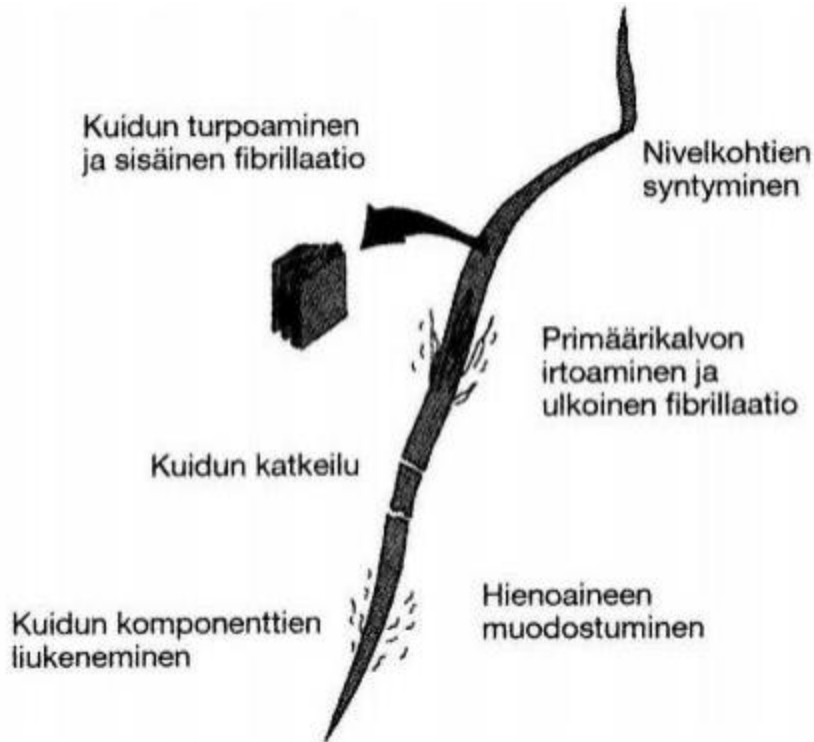
Kuva 2 Kuitumaton muodostuminen massasulpusta suotautumalla ja saostumalla. (Knowpulp, 2005).

Sellumassan eri valmistusmenetelmiä ja jatkojalostusmenetelmiä soveltamalla sellusta on mahdollista saada esiin hyvin monenlaisia ominaisuuksia. Sellumassasta valmistettujen materiaalien ominaisuuksiin vaikuttavia suureita ovat esimerkiksi sen eri rakenneosasten pitoisuudet, kuitujen dimensiot, huokoisuusaste, hienoainepitoisuus, lisäaineiden määrä ja laatu, jauhatusaste ja suotautuvuus. Kaikilla edellä mainituilla suureilla on vaikutusta muodostuvan kuituverkoston ominaisuuksiin massaa kuivatettaessa. Ominaisuuksiin pystytään vaikuttamaan valitsemalla kulloiseenkin paperinvalmistusprosessiin sopiva raaka-aine, prosessointitapa ja prosessiolosuhteet. Eri prosessiolosuhteita säätämällä pyritään saavuttamaan jokaiselle

sellumateriaalille parhaat mahdolliset ominaisuudet. (Gigac & Fiserova, 2008; Aguiar & Filho, 1998)

3.2 Sellumassan jauhaminen

Sellumassaa on perinteisesti muokattu paperin ja kartongin valmistamista varten jauhamalla. Jauhamisen tarkoituksena on lisätä kuitujen pinta-alaa ja rikkoa niiden rakennetta, jolloin kuidut sitoutuvat paremmin toisiinsa. Kun kuidut altistuvat leikkaavalle sekoitukselle tai jauhatukselle, niiden morfologiset ominaisuudet muuttuvat. Kuidut katkeilevat lyhyemmiksi pätkiksi (ei yleensä tavoiteltavaa) ja kuitujen ulkoreunoista irtoaa fibrillejä osittain tai kokonaan. (Mousavi, 2007). Kokonaan kuiduista irtoavista fibrilleistä muodostuu hienoaainesta, joka vahvistaa kuitujen välisiä sidoksia kasaantuessaan niihin, jos fibrillit saadaan sidottua paperinvalmistuksessa kuituverkoston. Fibrillien osittaista irtoamista kutsutaan puolestaan ulkoiseksi fibrillaatioksi. Ulkoinen fibrillaatio lisää sidosten muodostamiseen tarvittavaa tarttumapinta-alaa. Ulkoisen fibrillaation lisäksi jauhatuksessa tapahtuu myös sisäistä fibrillaatiota, jossa vettä pääsee kuidun välilamellin väliin ja kuitu muuttuu notkeammaksi. Sisäisen fibrillaation vaikutuksesta kuidut voivat myös painua kasaan muodostaen siten tiiviimmän kuituverkoston. Kuidut voivat suoristua tai käyristyä jauhatuksen aikana riippuen esimerkiksi kuitumassan sakeudesta. Kuidun muokkautuminen jauhatuksessa on esitetty kuvassa 3. (Hägglom-Ahnger & Komulainen, 2006; Page, 1989)



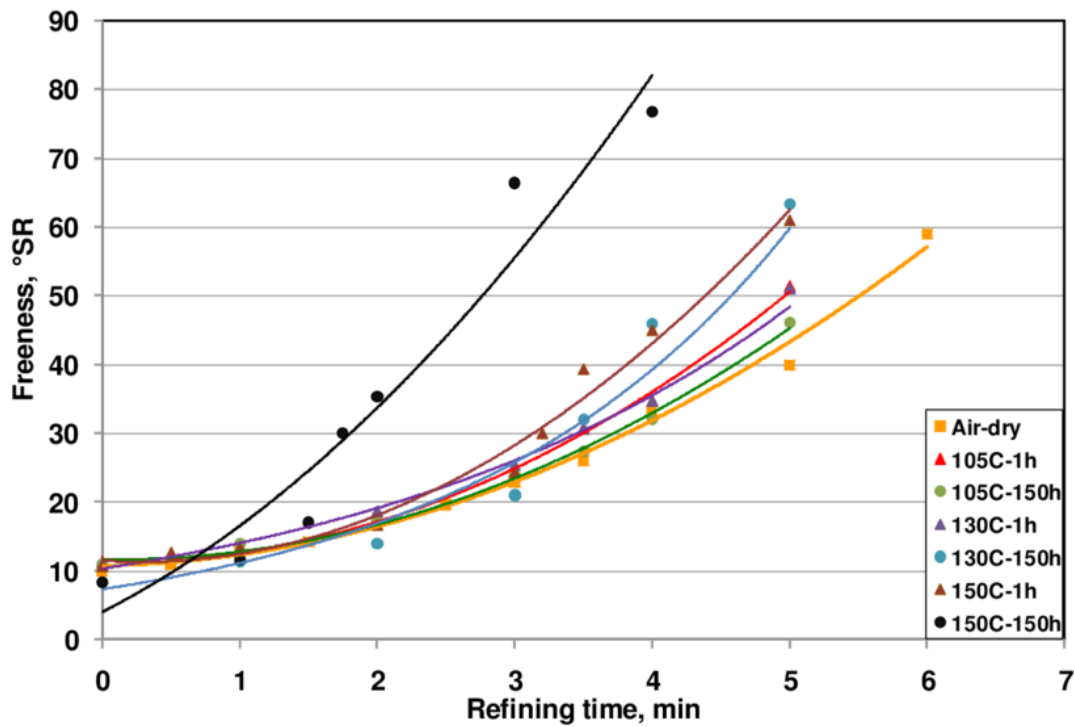
Kuva 3 Kuidun muokkautuminen jauhatuksessa. (Hägglom-Ahnger & Komulainen, 2006).

Kuitujen muokkautuminen jauhatuksen aikana vaikuttaa kuitumassan ominaisuuksiin. Täysin jauhamattomaan kuitumassaan ei synny paperinvalmistuksessa tarpeeksi kuitujen välisiä sidoksia, jolloin paperin lujuusominaisuudet jäävät riittämättömiksi. Jauhatusta myös pienentää sellumassasta valmistetun paperin huokoisuutta ja karheutta tehden paperista paremmin painatukseen ja päällystykseen soveltuvaa. Paperinvalmistuksessa on kuitenkin otettava huomioon, että jauhatusta heikentää valmiin paperin valonsirontaa, jolloin vaaleus ja opasiteetti huononevat. Massaa jauhettaessa on myös muistettava, että sen suotautuvuus huononee jauhettaessa. Suotautuvuuden huononeminen vaikuttaa voimakkaasti paperinvalmistusprosessin olosuhteisiin paperikoneen alkupäässä. Suotautuvuuden vaikutusta paperinvalmistusprosessiin käsitellään tarkemmin luvussa 4. (Hägglom-Ahnger & Komulainen, 2006)

Massaa jauhettaessa jauhautumisasteeseen vaikuttavia tekijöitä ovat massan raaka-aine ja sen ominaisuudet, jauhimen kokonaistehonkulutus (pois lukien jauhimen häviöteho ilman kuormaa ajettaessa), jauhatusterän särmien määrä ja dimensiot, sekä jauhimen kierrosluku. Mitä suuremmalla teholla ja kierrosluvulla jauhintaa ajetaan, sitä voimakkaammin massa jauhautuu.

Jauhatuksessa on kuitenkin otettava huomioon, että liian rajuissa olosuhteissa kuidut katkeilevat liikaa ja fibrilloituvat liian vähän, jolloin jauhatusta ei paranna kuitujen kykyä sitoutua toisiinsa. Nyrkkisääntönä jauhatuksessa on siis kannattavaa suosia leveää jauhinta, pitkää jauhatusaikaa ja maltillista jauhatustehoa. (Hägglom-Ahnger & Komulainen, 2006)

Laboratorio-olosuhteissa sellumassan jauhaminen voidaan suorittaa hollanterilla tai kylmähajottimella riippuen massasta, jauhatustarpeesta ja vaadittavista olosuhteista. Hollanterin ja kylmähajottimen sijaan nykyään suositaan usein muita jauhimia, kuten PFI-jauhinta tai levyjauhinta. Useimmiten massaa halutaan jauhaa laboratorio-olosuhteissa siten, että massalle tehtävä jauhatusastetta ja suotautuvuusnopeutta kuvaava SR-mittaus antaa jonkin vakioarvon. Koska sekä hollanterin että kylmähajottimen teho, terä ja kierrosluku ovat vakioita, jauhatusaste on käytännössä jauhatukseen kuluvan ajan funktio. Levyjauhimella myös jauhinterän aiheuttamaa ominaissärmäkuormaa voidaan muuttaa. Jotta jauhatusta saadaan vakioitua tiettyyn freeness-arvoon, jauhetuista massoista piirretään yleensä jauhatuskäyrä, joka esittää massan freeness-arvon jauhatusajan funktiona. Käyrä helpottaa huomattavasti jauhatusajan arviointia laboratoriojauhatuksissa ja tekee jauhatuksista toistettavampia. Esimerkki jauhatuskäyrästä on esitetty kuvassa 4. (Hägglom-Ahnger & Komulainen, 2006)



Kuva 4 Esimerkiksi sellun varastointiolosuhteiden vaikutusta sen ominaisuuksiin voidaan vertailla jauhatuskäyrien avulla. (Kucner et al., 2016).

Sellumassaa jauhetaan prosessiolosuhteissa erilaisilla teollisilla jauhimilla. Teollisessa paperinvalmistuksessa jauhukseen syötettävän massavirran on oltava täsmälleen sama kuin paperikoneelle syötettävä massavirta prosessin massatasapainon säilyttämiseksi. Koska massavirran on oltava vakio, jauhatustehon säätäminen jauhatusaikaa muuttamalla ei tule kyseeseen. Tämän takia teollisuudessa käytetään yleensä useaa sarjaan kytkettyä jauhinta, jolloin jauhatusmäärää voidaan säätää portaittain kytkemällä yksittäisiä jauhimia päälle tai pois päältä. Usean jauhimen käyttäminen mahdollistaa myös herkästi katkeilevien kuitumassojen jauhamisen pienellä jauhatusteholla.

Toisinaan teollisuudessa käytetään myös jauhimia, joiden kierroslukua voidaan muuttaa. Muuttuvan kierrosluvun jauhimet ovat kuitenkin investointikustannuksiltaan varsin kalliita. Lisäksi korkean kierrosluvun käyttö jauhatuksessa altistaa kuituja turhalle katkeilulle ja lisää runsaasti jauhimen tehonkulutusta. (Häggbloom-Ahnger & Komulainen, 2006)

3.3 Sellumassan käyttö

Sellua käytetään pääasiassa erilaisten paperi- ja kartonkilaatujen valmistamiseen. Tärkeimpiä käyttökohteita ovat pakkauspaperit ja -kartongit kuten taivekartonki ja nestepakkauskartonki, kopiopaperi, sanoma- ja aikakauslehtipaperit, sekä erikoispaperit kuten setelipaperi ja raamattupaperi. Erityisen pitkään jauhettuja massoja voidaan käyttää paperin- ja kartonginvalmistuksessa lujitteina tai niistä voidaan tehdä erikoispapereita kuten voipaperia tai läpikuultavia papereita. (Haarla, 2000)

Nykyään sellua voidaan käyttää paperien ja kartonkien lisäksi monissa muissakin sovelluksissa. Kaupalliseen kehitykseen ja toteutukseen ovat päässeet mahdollisuudet käyttää selluloosapohjaisia biomateriaaleja läpinäkyviin kalvoihin, elintarvikkeiden koostumuksen muunteluun, maalien ja pigmenttien paksuntamiseen, elintarvikkeiden säilömiseen tarkoitettuihin barrierikalvoihin, sekä painetun elektroniikan alustoihin. Selluloosaa voidaan hyödyntää myös solujen kasvatusalustoina sekä hygieniatuotteissa tehokkaana vettä absorboivana komponenttina. Lisäksi selluloosasta voidaan kehittää lasikuitua korvaavia komposiitteja esimerkiksi autoteollisuuden tarpeisiin. (Kangas, 2014)

Selluloosapohjaiset biomateriaalit ovat yksi selluteollisuuden tutkimuksen painopisteistä, joten uusia visioita niiden käyttömahdollisuuksista on olemassa runsaasti. Erityistä mielenkiintoa ovat herättäneet mahdollisuudet käyttää selluloosapohjaisia biomateriaaleja taipuisiin elektronisiin näyttöihin, älypakkauksiin, optiseen elektroniikkaan ja taipuisiin aurinkopaneeleihin. Selluloosapohjaisia biomateriaaleja koskevien patenttien vuotuinen julkaisumäärä on alati nousujohteinen, joten on todennäköistä, että sellua tullaan tulevaisuudessa näkemään lukuisissa eri sovelluksissa. (Kangas, 2014)

4 Veden ja kuidun väliset vuorovaikutukset

Sellukuidun ja veden väliset vuorovaikutukset muodostavat perustan koko paperinvalmistusprosessille. Kun selluarkki sekoitetaan veteen, kuidut muodostavat vetysidoksia niitä ympäröivien vesimolekyylien kanssa, jolloin vesimolekyylit kiinnittyvät kuitujen pinnalle ja myöskin tunkeutuvat kuitujen sisälle. Koska vesimolekyylien kuitujen kanssa muodostamat vetysidokset syrjäyttävät kuitujen väliset vetysidokset, kuidut irtoavat toisistaan veteen sekoitettaessa. Vedessä olevilla sellukuiduilla on lievä negatiivinen varaus, joten ne hylkivät hieman toisiaan. Veden kulkeutuminen kuitujen sisälle heikentää myös kuidun sisäisiä sidoksia, jolloin kuitu laajenee eli turpoaa. Poistettaessa kuitu-vesi-seoksesta vesi suodattamalla ja/tai kuivaamalla havaitaan, että kuidut muodostavat kuivuessaan uudelleen samanlaisia sidoksia kuin alkuperäisessä selluarkissa. (Caulfield, 1980)

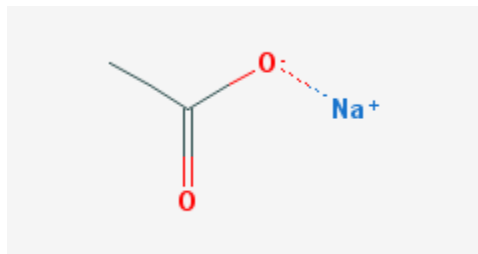
Kuidun muokkaamisen aiheuttamien muutosten lisäksi joka kerta kuidun kuivuessa sen ominaisuudet muuttuvat hieman. Tätä kuidun jäykistymistä ja huonontuvaa sitoutumiskykyä kutsutaan sarveistumiseksi eli hornifikaatioksi. Eniten sarveistumista tapahtuu kuivatettaessa massaa ensimmäisen kerran, mutta sarveistuneen massan määrä lisääntyy joka kuivatuskerralla. Sarveistumisen vaikutuksesta kuitujen kyllästyspiste laskee, eli kuitu ei enää kykene imemään yhtä paljon vettä kuin aikaisemmin. Kyllästyspisteen laskusta johtuen kerran kuivatetusta sellumassasta ei saada enää yhtä lujaa kuin kuivaamattomasta massasta. (Diniz, 2004; Minor, 1994)

Kuidun rakenneosat voidaan jakaa kahteen luokkaan: järjestyneisiin ja järjestäytymättömiin makromolekyyleihin. Järjestyneet makromolekyylit ovat selluloosamolekyylejä ja järjestäytymättömät pääosin ligniiniä ja hemiselluloosaa. Sekä järjestäytyneet että järjestäytymättömät osat sisältävät runsaasti happi- ja hiiliatomien välisiä poolisia kovalenttisia sidoksia. Pooliset sidokset mahdollistavat vetysidosten muodostumisen vesimolekyylien ja kuiduissa olevien hydroksyyliyhymien välille. Kuidun sanotaan siis olevan rakenteeltaan hydrofiilinen eli vesihakuinen. (Isotalo, 2004)

4.1 Elektrostaattinen varaus

Kuidun varaus vesifaasissa johtuu lähinnä sen järjestäytymättömissä osissa kiinni olevista ionisoituvista ryhmistä. Tärkeimpiä varauksen aiheuttajia valkaistussa sellussa ovat hemiselluloosassa kiinni olevat karboksyyliyhymät, jotka luovuttavat vesiliuoksessa vetyioneja veteen ja tekevät liuoksesta siten heikosti happaman. Positiivisesti varautuneiden vetyionien

irrotessa kuitu jää negatiivisesti varautuneeksi. Mikäli vesifaasissa on vetyionien lisäksi muita positiivisesti varautuneita ioneja kuten natrium- tai kalsiumioneja, on tavanomaista, että nämä ionit liittyvät kuituun karboksyyliiryhmästä irronneiden vetyionien tilalle. Kuidun ionisoitumista vesiliuoksessa on havainnollistettu kuvassa 5. (Sjöström, 1989)



Kuva 5 Natriumionin kiinnittyminen kuidun karboksyyliiryhmään vesiliuoksessa. (Pubchem, 2018).

Valkaisemattomassa massassa sekä mekaanisessa massassa varausta kuituun muodostavat karboksyyliiryhmien lisäksi myös ligniinissä kiinni olevat fenoliryhmät. Fenoleilla on karboksyyliiryhmiin verrattuna kuitenkin ainoastaan pieni vaikutus kuidun varaukseen, sillä ne ionisoituvat vesiliuoksissa vain osittain ja ionisoituminen vaatii korkean pH:n. Kemiallista massaa valmistettaessa ligniini liukenee keittovaiheessa ja valkaisuissa lähes kokonaan, jolloin myöskin fenoliryhmien pitoisuudet valkaistussa massassa ovat olemattomia. (Sjöström, 1989)

Koska sellunkeitossa massasta liukenee ligniinin ohella paljon hemiselluloosaa, jäljelle jääneet kuidut koostuvat suurimmaksi osaksi selluloosasta. Kuten yllä todettiin, selluloosa ei sisällä varausta aiheuttavia ryhmiä. Puhtaan selluloosan varauksettomuus on toisinaan ei-toivottu ominaisuus selluloosan jalostusprosessia ajatellen. Mikäli sellumassa sisältää vielä keiton ja valkaisuun jälkeen riittävästi ksylaania, voidaan kuitujen pinnan varausta nostaa keinotekoisesti esimerkiksi jauhamalla, sillä jauhaminen lisää kuitujen ominaispinta-alaa. (Lyytikäinen, 2017)

4.2 Turpoaminen

Kuidun turpoamisella tarkoitetaan veden tunkeutumista kuidun sisään, jolloin kuitu laajenee. Tällöin kuidun sisäiset vuorovaikutukset heikkenevät ja kuidut pehmenevät sekä muuttuvat notkeammiksi. Mikäli kuidun sidokset katkeilevat ja kuitu liukenee veteen turpoamisen vaikutuksesta, puhutaan rajattomasta turpoamisesta. Jos taas kuidun rakenteessa on riittävästi turpoamista estäviä tekijöitä, kuidun sisäiset sidokset eivät katkeile, vaikka niiden väliset

vuorovaikutukset heikkenevät. Tällöin kyseessä on rajallinen turpoaminen. Selluloosakuidun turpoaminen on aina rajallista turpoamista. (Ebeling, 1983)

Selluloosakuidun turpoaminen tapahtuu sekundääriseinämän eri kerroksissa, joissa mikrofibrillit osoittavat eri suuntiin. Kun vesi tunkeutuu mikrofibrillien väliseen amorfiseen aineeseen, sekundääriseinäjä laajenee ja kuitu turpoaa paksuussuunnassa. Selluloosakuidut eivät turpoa pituussuunnassa juuri lainkaan (Hägglom-Ahnger & Komulainen, 2006).

Kuidun turpoamista tapahtuu sekä selluloosan hydrofiilisyyden että selluloosan varautuneiden ryhmien vaikutuksesta. Kuten edellisessä alaluvussa käsiteltiin, selluloosakuitu on hydrofiilinen ja anioninen. Näistä ominaisuuksista johtuen käsittelemätön selluloosakuitu turpoaa aina vedessä, kun vesimolekyylit muodostavat sen kanssa vetysidoksia. Kuidun huokoisuus ja fibrillaatio parantavat kuidun turpoamista. Mitä huokoisempi kuitu, sitä enemmän vesimolekyyleille on tarttumapinta-alaa kuidun pinnassa, jolloin kuitu imee enemmän vettä. Kuivattaessa jotkut kuidun huokokset sulkeutuvat pysyvästi, minkä vuoksi kuivaamaton kuitu turpoaa paremmin kuin kertaalleen kuivattu kuitu (Wang et al., 2003). Myös sisäinen ja ulkoinen fibrillaatio suurentavat kuidun ominaispinta-alaa ja siten parantavat turpoamista. (Hägglom-Ahnger & Komulainen, 2006)

Mitä varautuneempi selluloosakuitu on, sitä enemmän se turpoaa joutuessaan vesifaasiin. Tätä turpoamisen ja varauksen välistä suhdetta kutsutaan Donnan tasapainoksi. Donnan tasapaino pyrkii tasaamaan varaustiheyden kuidun sisällä ja ulkopuolella. Koska kuidun sisäpuolella on paljon varautuneita ryhmiä, kuitu pyrkii tasoittamaan varauksia sisä- ja ulkopuolella imemällä vettä sisäänsä kuidun ulkokerroksen läpi. Kuidun sisään tunkeutuva vesi pakottaa kuidun laajenemaan, jolloin kuitu turpoaa. Mitä suurempi elektrolyyttikonsentraatio vesifaasissa on, sitä vähemmän vettä siirtyy Donnan tasapainon vaikutuksesta kuidun sisään ja sitä vähemmän kuitu turpoaa. (Lyytikäinen, 2017; Bäckström, 2010)

5 Massasulpun suotautuvuus

Suotautuvuudella eli vedenpoistokyvyllä tarkoitetaan painovoiman kykyä poistaa vettä tasaiselle viiralle asetetusta massasta. Suotautumisen nopeus ja tehokkuus riippuvat viiran tyypistä ja rakenteesta sekä massasulpun kemiallisista ja fysikaalisista ominaisuuksista. Vaikka sulpun suotautumismekanismit ovat nykypäivänä hyvin tiedossa, suotautumisolosuhteet ovat teollisissa prosesseissa liian monimutkaiset suotautuvuuden matemaattiseen mallintamiseen. Laboratoriokokeiden perusteella massan suotautuvuutta paperikoneella voidaan approksimoida tiettyyn rajaan asti, mutta kokonaisvaltaista mallinnusta ei pystytä useinkaan tekemään. (Aaltonen, 1983)

Tasoviiralla massasulpun suotautumisen ajavana voimana toimii painovoima. Paperikoneiden rainanmuodostusyksiköillä gravitaatiota tehostetaan rekisteriteloilla, päästölistoilla ja/tai märkäimulaatikoilla (Aaltonen et al., 1983). Massan suotautumista viiralla vastustaa puolestaan suotautumisvastus, joka muodostuu viiran aiheuttamasta vastuksesta sekä viiralle kertyvän massakerroksen aiheuttamasta vastuksesta. Suotautumisnopeus voidaan esittää Darcyn lain mukaan, joka kuvaa nesteen virtausta huokoisessa väliaineessa. Darcyn laki on esitetty yhtälössä 1. (Swodzinski & Doshi, 1986)

$$q_v = \frac{dV}{dt} = \frac{A\Delta p}{\eta LR_{tot}} \quad (1)$$

jossa	A	Kuitukakun pinta-ala, m ²
	L	kuitukakun paksuus, m
	q _v	nesteen tilavuusvirta kuitukakun läpi, m ³ /s
	R _{tot}	kuitukakun ominaissuotautumisvastus, 1/m ²
	V	SR-laitteen ylivuotoputkesta valuneen veden tilavuus, ml
	Δp	paineen muutos kuitukakun yli, Pa
	η	nesteen viskositeetti, kg/ms

Toinen suotautumisen perusyhtälöistä on suotautumisvastusta kuvaava Kozeny-Carmanin yhtälö, joka on esitetty yhtälössä 2. (Swodzinski & Doshi, 1986)

$$R = \frac{f s_0^2 (1-D)^2}{D^3} \quad (2)$$

jossa	D	pallomaisen kuitupartikkelin halkaisija, m
	f	vakio, puukuidulle 5,55 (Aaltonen, 1991)
	R	suotautumisvastus
	s_0^2	ominaispinta-ala, $1/m^2$

Molemmissa yhtälöissä on omat rajoitteensa. Sekä Darcyn että Kozeny-Carmanin laki pätevät vain laminaarisille virtauksille. Molempien lakien tapauksessa virtauksen on oltava varsin viskoottinen, sillä lait pätevät vain virtaussysteemeille, joiden Reynoldsin luku on alle 2. (Aaltonen, 1991; Kalliokoski, 2011; Ingmanson, 1961)

Massasulpun suotautuvuudella on suuri vaikutus paperinvalmistusprosessin toimivuuteen. Paperikoneen rainanmuodostusosassa massasuspensio suotautetaan viiralle erittäin alhaisessa kuiva-ainepitoisuudessa, minkä jälkeen raina puristetaan ja kuivataan paperikoneen kuivatusosassa. Mikäli sulpun suotautuvuus on liian alhainen, viiralle ei voida ajaa riittävän sakeaa massaa tai viiralle ajettavan massan määrää joudutaan vähentämään. Prosessin ajettavuuden kannalta hyvä suotautuvuus on tavanomaisesti tavoiteltavaa, mutta valmistettavan paperin tai kartongin laatuvaatimukset edellyttävät usein massan jauhatusta, mikä huonontaa suotautuvuutta. (Aaltonen, 1983)

Sulpun suotautuvuutta eniten parantavia tekijöitä ovat massan pitkäkuituisuus, hienoaineen matala tilavuusosuus, kuitujen alhainen fibrilloitumisaste ja sulpun matala kiintoainepitoisuus. Sulpun suotautumista edesauttavat myös kuitumassan korkea lämpötila ja elektrolyyttikonsentraatio. Edellä mainituista suotautumiseen vaikuttavista tekijöistä massan pitkäkuituisuus, matala hienoainepitoisuus ja kuitujen alhainen fibrilloitumisaste liittyvät olennaisesti matalaan jauhatusteeseen. Yleisesti ottaen mitä enemmän massaa on jauhettu, sitä huonompi sen suotautuvuus on. Paperikoneella massan suotautumista voidaan keinotekoisesti parantaa lisäämällä alipainetta viiran alle, lisäämällä massaan suotautumista parantavia kemikaaleja ja minimoimalla paperikoneen viiran tukkeutumista. (Aaltonen, 1983; Aaltonen et al., 1983)

Myös massan turpoaminen vaikuttaa sen suotautuvuuteen. Turpoamista voidaan arvioida esimerkiksi mittaamalla massan vesirentioarvo (WRV; Water Retention Value). WRV on suure,

jolla kuvataan massakakun kykyä pidättää vettä. Mitä suurempi WRV, sitä huonommin massa suotautuu. Koska sellun jauhaminen aiheuttaa sisäistä ja ulkoista fibrillaatiota ja suurentaa ominaispinta-alaa, ja sitä kautta lisää kuidun turpoamista, jauhatus nostaa WRV-arvoa. WRV-arvon mittaaminen perustuu vapaan veden poistamiseen imusuodatuksella muodostetusta massakakusta sentrifugoinnin avulla. WRV-arvoa on käytetty arvioimaan massojen vedenpidätysominaisuuksia ja myös mm. arvioimaan TEMPO-hapetetun nanosellun vedenpoistokykyä (Maloney, 2015). Massan WRV-arvon mittaaminen on standardisoitu menetelmä (SCAN-62:00).

Vesiretentiomittauksesta on olemassa myös muunnelma (ÅAGWR; Åbo Akademi Gravimetric Water Retention), jota käytetään yleisesti esimerkiksi päällystyspастоjen vesiretention määrittämiseen, mutta harvemmin kuitususpensioille sillä niiden vedenpidätyskyky on usein liian alhainen tarkkoihin ÅAGWR-mittauksiin. ÅAGWR-menetelmää voidaan hyödyntää erittäin pitkälle jauhettujen massojen karakterisoinnissa, mikäli näytteiden kiintoainepitoisuus on kyllin korkea mittauksen onnistumiseen. ÅAGWR-arvon mittaaminen perustuu vapaan veden poistamiseen massasta korkeapaineisessa sylinterissä membraanikalvon läpi. Myös ÅAGWR-menetelmä on standardisoitu (TAPPI T 701 pm-01). (Lahtinen et al. 2014)

5.1 Suotautuvuusmittaukset laboratorio-olosuhteissa

Vaikka laboratoriossa tehdyistä mittauksista ei suoraan saada selvitettyä massan suotautumista paperikoneen viiralla, voidaan laboratoriomittausten perusteella silti tehdä arvioita massan suotautuvuudesta ja vertailla samankaltaisia massoja toisiinsa. Suotautuvuuteen olennaisesti liittyvä termi on freeness, jolla kuvataan massan vedenpoiston nopeutta. Freeness-arvon mittaamiseen on useita eri tapoja, joista selvästi yleisimmät ovat Canadian Standard Freeness -menetelmä (CSF) ja käänteistä freeness-arvoa eli vedenpoiston hitautta mittaava Schopper-Riegler -menetelmä (SR). Vaikka freeness ei suoraan korreloi minkään paperin tai kartongin ominaisuuden kanssa, sitä käytetään silti maailmanlaajuisesti kuvaamaan massojen ominaisuuksia. (Swodzinski & Doshi, 1986; Kumar et al., 1995)

Perinteisille massoille parhaiten soveltuvia suotautumismittauksia ovat SR ja CSF. CSF sopii paremmin mekaanisille massoille ja SR kemiallisille massoille. Menetelmien käyttöön vaikuttavat myös eri maiden käytännöt, sillä CSF on yleisempi Pohjois-Amerikassa ja SR Pohjoismaissa. Pitkään jauhetuille ja huonosti suotautuville massoille SR ja CSF eivät standardien mukaan

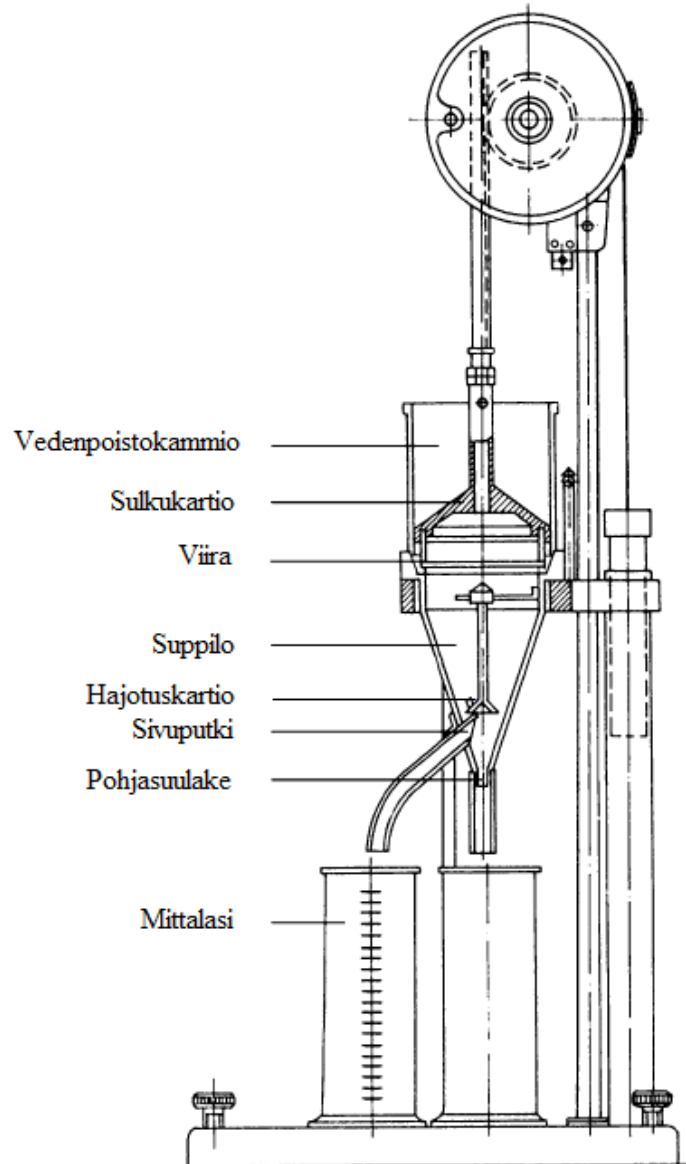
sovellu. Erittäin pitkään jauhetuille massoille ei ole olemassa omaa varta vasten määritettyä suotautumismittausta tai mittaustandardia. (Kalliokoski, 2011)

5.1.1 Schopper-Riegler –menetelmä

Schopper-Riegler-menetelmän keksi saksalainen tohtori Louis Schopper vuonna 1913. Kyseinen menetelmä oli paranneltu versio aikaisemmasta tohtori Paul Klemmin kehittämästä suotautuvuuden analysointimenetelmästä. Schopper patentoi menetelmänsä yhdessä Rieglerin kanssa, jolloin sen nimeksi vakiintui Schopper-Riegler -menetelmä. SR-menetelmä oli ensimmäinen tapa mitata massan freeness-astetta, ja siten SR-menetelmän pohjalta kehitettiin lukuisia muita analyysimenetelmiä. Tunnetuin SR-menetelmän pohjalta kehitetty menetelmä lienee Canadian Standard Freeness -menetelmä, jota käsitellään seuraavassa luvussa. (Hull, 2010)

SR -menetelmällä mitataan laimean massan käänteistä freeness-arvoa, eli suotautumisen hitautta huokoisen kuitukakun läpi. Mitä hitaammin massasta poistuu vettä, sitä suurempi SR -arvo eli SR-luku sillä on. SR-luku riippuu massan hienoinemäärästä, jauhatusasteesta, varauksesta, kuidun pituudesta sekä muista suotautuvuusominaisuuksista. SR-lukua käytetään yleisesti kuvaamaan massan jauhatusastetta, ja laboratorio-olosuhteissa kahta samasta perusmassasta yhtäläiseen SR-lukuun samalla jauhimella jauhettua massaa voidaan pitää keskenään identtisinä.

SR -mittaukset suoritetaan standardisoidulla laitteella, jonka rakenne on esitetty kuvassa 6. Laite koostuu suppilosta, vedenpoistokammioista ja sulkukartiosta. Lisäksi SR-laitteeseen kuuluu kolme irrallista litran vetoista mittalasia, joiden kyljessä on tilavuusasteikko 10 millilitran tarkkuudella. Vedenpoistokammio on sylinterin muotoinen kuppi, jonka pohjassa on viira. Viira on 0.40 mm paksu, ja siinä on yhden senttimetrin pituudella 24 kappaletta 0.17 mm paksuisia kudelankoja ja 32 kappaletta 0.16 mm paksuisia loimilankoja. Vedenpoistokammion yläpuolella on pystysuunnassa liikkuva sulkukartio, jonka tarkoituksena on varmistaa massan tasainen valuminen vedenpoistokammioon. Kartion muotoinen suppilo sijaitsee suoraan vedenpoistokammion alla. Suppilossa on kaksi ulostuloa: halkaisijaltaan pieni poistoaukko sekä huomattavasti edellistä leveämpi ylivuotoputki. Poistoaukko sijaitsee aivan kartion pohjassa. Ylivuotoputken pää puolestaan sijaitsee 7.5–8.0 cm poistoaukon yläpuolella. Suppilossa on poistoaukkojen lisäksi hajotuskartio, jonka tarkoituksena on ohjata viiran läpi putoava vesi suppilon pohjalle siten, ettei sitä roisku ylivuotoputkeen. SR -laitteen tarkka rakenne on esitetty standardissa ISO-5267/1.



Kuva 6 Schopper-Riegler -laitteen periaatekuva (Dienes et al., 2005).

SR -mittaus suoritetaan hyvin sekoitetulle massanäytteelle, jonka tilavuus on 1 litra ja joka on laimennettu ionivaihdetulla vedellä noin 0.2 prosentin sakeuteen. Mittaus aloitetaan asettamalla tyhjt mittalasi poistoaukon ja ylivuotoputken alle. Tämän jälkeen SR-laitteen sulkukartio lasketaan ala-asentoon ja massanäyte kaadetaan ripeästi ja läikyttämättä vedenpoistokammioon sulkukartion päälle. Viiden sekunnin kuluttua kaatamisesta sulkukartio nostetaan, jolloin massa valahtaa vedenpoistokammion pohjaviiralle. Painovoiman vaikutuksesta massasta erottuu vettä suppiloon. Mitä nopeampaa vedenpoisto on, sitä nopeammin suppilo täyttyy ja sitä enemmän vettä

valuu ulos poistoputken sijaan ylivuotoputkesta. Kun veden tulo ylivuotoputkesta lakkaa, voidaan SR-luku laskea ylivuotoputkesta valuneen veden tilavuudesta yhtälöllä 3.

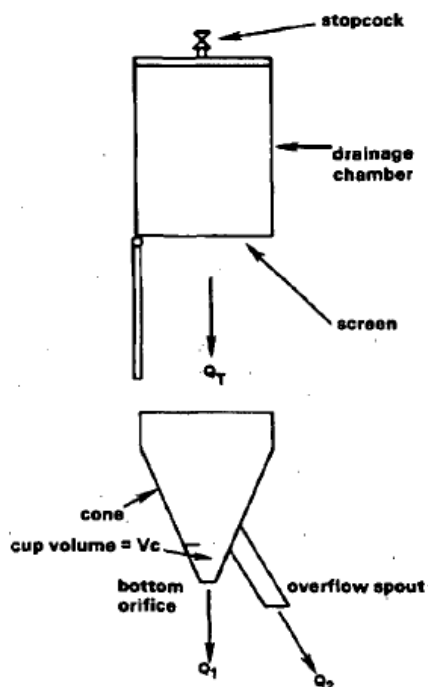
$$SR = \frac{1000 \text{ ml} - V}{10} \quad (3)$$

Vedenpoistokammion pohjaviiralle jäänyt massa otetaan talteen valmiiksi punnitulle suodatinpaperille imusuodatuksella. Suodatuksen jälkeen suodatinpaperi kuivataan pikakuivaimella ja punnitaan. Punnituksista voidaan laskea massan kuiva-ainepitoisuus ennen SR-mittausta. Mikäli kuiva-ainepitoisuus poikkeaa 0.2 %:sta, täytyy SR-lukuun tehdä korjauksia standardissa esitetyn korjaustaulukon mukaisesti. Schopper-Riegler -mittauksia tehdään jokaiselle näytteelle kaksi rinnakkaista luotettavan tuloksen saavuttamiseksi. Mikäli SR-luvut poikkeavat toisistaan enemmän kuin 4 %, on suoritettava uudelleen kaksi rinnakkaista mittausta.

5.1.2 Canadian Standard Freeness –menetelmä

Canadian Standard Freeness -menetelmä on peruseriaanteeltaan hyvin samankaltainen kuin SR-menetelmä. CSF mittaa massan freeness-arvoa, eli suotautumisen nopeutta siivilälle muodostuvan huokoisen kuitukakun läpi. Mitä nopeammin massa poistaa vettä, sitä suurempi on sen Canadian Freeness -luku eli CF-luku. Koska sekä SR- että CF-luku kuvaavat molemmat massan freenestä, myös CF-luku riippuu samoista kuituominaisuuksista kuin SR-luku.

CSF-mittaukset suoritetaan standardisoidulla laitteella, jonka rakenne on esitetty kuvassa 7. Laite koostuu standardisoituun telineeseen asetetuista suppilosta ja vedenpoistokammioista. Lisäksi laitteeseen kuuluu SR-laitteen tavoin kolme litran vetoista mittalasia, joissa on tilavuusasteikko 10 ml välein. SR-laitteesta poiketen sulkukartiota ei ole, vaan massa kaadetaan suoraan vedenpoistokammioon ja sitä pidetään paikoillaan ennen mittausta alipaineen avulla. Merkittävin ero SR-laitteeseen verrattuna on vedenpoistokammion pohjalla oleva siivilä, joka korvaa SR-laitteessa käytetyn viiran. Siivilässä on 97 pyöreää reikää neliösenttimetriä kohden. Reikien halkaisija on 0,5 mm ja siivilän paksuus on 0,5 mm.



Kuva 7 CSF-laitteen periaatekuva (Mousavi, 2007).

Mittauksen kulku on CSF-menetelmällä hyvin samankaltainen kuin SR-menetelmällä. Suurin ero on, että mitattava massa laimennetaan ennen mittausta 0.3 % sakeuteen 0.2 % sijaan. Aivan kuten SR-mittauksessa, myös CSF-mittauksessa tulos saadaan ylivuotoputkesta mittalasiin valuneen veden määrästä. CSF-mittauksessa tulosta ei tarvitse erikseen laskea, vaan massan CSF-luku on suoraan mittalasiin valuneen veden määrä millilitroina.

SR-menetelmän tavoin tulosta myös korjataan kuitukakun kuiva-ainemäärän perusteella. CSF-menetelmälle on käytössä oma korjaustaulukkonsa. Tarkka kuvaus CSF-menetelmästä on esitetty standardissa ISO-5267/2.

5.1.3 Muut menetelmät

Muita merkittäviä massojen suotautuvuusanalyseissa käytettyjä menetelmiä ovat Dynamic Drainage Analyzer (DDA) ja Dynamic Drainage Jar (DDJ). DDA perustuu samantyyppiseen viiran läpi suotautumiseen kuin perinteiset suotautuvuusmittarit, mutta suotautuminen ei tapahdu pelkän painovoiman vaikutuksesta vaan myös viiran alle muodostettavan alipaineen vaikutuksesta. Uusissa DDA-laitteissa on sisäänrakennettu sameusmittaus, lämpötilan vakiointi sekä kemikaalien annostelija. Lisäksi niissä voidaan alipainetta säätämällä vakioida suotautumisnopeus. Olosuhteita

säätämällä voidaan simuloida paperikoneella vallitsevia olosuhteita. (PulpEye, 2018; Wegner et al., 1984)

Kuten DDA, myös DDJ on hyvin samankaltainen kuin perinteiset suotautumisanalysointit. DDJ:lla suotautuminen tapahtuu painovoiman vaikutuksesta, mutta vedenpoistokammiossa on jatkuva sekoitus. Sekoituksella pyritään takaamaan tasaiset suotautumisolosuhteet ja simuloimaan paperikoneella syntyvää turbulenssia. (Antunes et al., 2008; Paper Research Material Inc., 2017)

6 KOKEELLINEN OSA

Kappaleessa 7 käydään läpi työssä käytetyt materiaalit ja menetelmät. Kappaleessa 8 kerrotaan työssä tehdyistä kokeista sekä esitetään kokeista saatuja tuloksia. Saatujen tulosten pohjalta kappaleessa 9 tehdään tuloksista johtopäätöksiä sekä esitetään kehitysehdotuksia SR-menetelmälle, kun halutaan analysoida hienojakoista materiaalia sisältäviä massoja.

7 Materiaalit ja menetelmät

Tässä luvussa käydään läpi diplomityössä käytetyt materiaalit ja menetelmät. Osa laboratoriokokeista on tehty vallitsevien ISO- tai SCAN-standardien mukaisesti, osa em. standardeja soveltaen.

7.1 Materiaalit

Diplomityön kokeellisessa osassa käytettiin pääasiallisina materiaaleina valkaistua, jauhamatonta ja kuivaamatonta mäntysellua (Stora Enso, Imatran tehtaat) sekä erilaisia modifioituja biomateriaaleja (Taulukko I).

Taulukko I Kuvaus työssä käytetyistä modifioiduista biomateriaaleista.

Koodi	Materiaali	Zetapotentiaali, mV pH 8, 0.01 M NaCl	Viskositeetti, mPas @ 10 rpm	Viskositeetti, mPas @ 100 rpm
A	Selluperäinen	-8.0	337	1212
B	Selluperäinen	-8.9	286	1580
C	Koivusellu	ei määritetty	3017	9580
D	Lehtipuusellu	-22.2	4.3	ei määritetty

Kaikki biomateriaalit säilytettiin kylmiössä koko diplomityön kokeellisen osan ajan. Materiaalit A, C ja D sekoitettiin käytettyyn 1 % perussakeuteen laborioriosekoittimella. Materiaali B jouduttiin sekoittamaan 1 % sakeuteen muista biomateriaaleista poiketen käytettävään muotoon Diaf-sekoittimella ja hyvin voimakkaalla sekoituksella sen tiiviin ja huonosti sekoittuvan koostumuksen takia. Mäntysellusta ja biomateriaaleista valmistettiin jokaista mittausta varten erikseen 11 seosta eri massasuhteissa siten, että biomateriaalin pitoisuus vaihteli välillä 0 – 100 %. Eri biomateriaalilaatuja ei sekoitettu mittauksissa keskenään.

7.2 Menetelmät

Mäntysellun ja biomateriaalien seoksista määritettiin niiden suotautuvuusominaisuudet käyttäen SR-mittausta standardin ISO-5267/1 mukaisesti. Kaikissa SR-mittauksissa käytettiin samaa Karl Schröder KG:n valmistamaa SR-laitetta. Ennen suotautuvuusmittauksia massaseokset laimennettiin ionivaihdetulla vedellä 0.2 % kiintoainepitoisuuteen. Kutakin massaseosta valmistettiin 2200 g eli 4.4 g abs. kuivaa. Tämän jälkeen massaseoksia sekoitettiin 8 litran muoviämpärissä metallisella sekoituslavalla 20 minuuttia pyörimisnopeudella 200 rpm. Sekoituksen päätyttyä massaseoksia säilytettiin 23 °C:n lämpötilassa noin vuorokauden ajan ennen SR-mittausten suorittamista.

Osassa SR-mittauksia näytteiden suolakonsentraatio ja pH säädettiin NaCl (Merck Millipore) ja 0.1 M HCl (Merck Millipore, 37 %) tai NaOH (Merck Millipore) avulla.

Suotautuvuusmittauksien yhteydessä määritettiin myös SR-laitteen viiran lävitse mittalasiin kulkeutuneen hienoaineen määrä. Mittalasiin valuneesta veden ja hienoaineen seoksesta erotettiin hienoaine Büchner-imusuodatuksella käyttäen kuivana punnittuja suodatinpapereita. Suodatuksen jälkeen suodatinpaperi ja siihen jäänyt hienoaines kuivattiin pikakuivaimella, jolloin pystyttiin laskemaan viiran läpi kulkeutuneen hienoaineen määrä.

Suotautuvuusmittauksia suoritettiin SR-menetelmän lisäksi myös CSF-menetelmällä standardin ISO-5267/2 mukaisesti. CSF-menetelmää käytettäessä massaseokset valmisteltiin samalla tavalla kuin SR-mittauksia varten, paitsi että massaseokset valmistettiin 0.3 % sakeuteen.

Massaseosten Brookfield-viskositeetit määritettiin Brookfield-viskometrillä standardin SCAN 50:84 mukaan sillä erotuksella, että spindelin annettiin pyöriä näytteessä 20 s ennen mittarin lukemista (normaalisti 30 s). Tällä pyrittiin lieventämään kuitujen laskeutumisesta aiheutuvaa vaikutusta mittaustulokseen. Kaikissa viskositeettimittauksissa käytettiin spindeliä B-RV/HA/HB-3.

Massaseosten WRV määritettiin muokatun SCAN 62:00 -standardin (Maloney, 2005) mukaan sillä erotuksella, että kiintoaineen määrä mittausta kohden pudotettiin 1.238 grammasta 0.642 grammaan. Tällä pyrittiin vähentämään imusuodatuksen kuluvaa aikaa ja helpottamaan kakun kosteuspitoisuuden arviointia.

Massojen vedenpoisto-ominaisuuksia mitattiin ÅAGWR-laitteella muunnellun TAPPI T 701 pm-01 -standardin mukaan. Ennen mittausten aloittamista kromatografisesta paperista leikattiin ja punnittiin kuusi sivun pituudeltaan 5.5 cm mittaista neliötä. Neliöt sijoitettiin membraanikalvon alle ÅAGWR-laitteeseen ja membraanin päälle annosteltiin 10 grammaa näytettä 1 % kiintoainepitoisuudessa. Tämän jälkeen annettiin näytteen olla kontaktissa membraanin kanssa ilmanpaineessa 35 sekuntia ja 50 kPa ylipaineessa 90 sekuntia. Paperit poistettiin heti kontaktiajan päättymisen jälkeen ja punnittiin uudelleen. Punnitustuloksista laskettiin lopuksi membraanin läpäisseen veden määrä neliometriä kohden standardin TAPPI T 701 pm-01 mukaan.

Lähtömassojen sekä massaseosten kuituominaisuudet mitattiin L&W Fiber Tester (Lorentzen & Wettre) kuituanalysointilaitteella. Analyysit suoritettiin sekä 1 % että 0.1 % kiintoainepitoisuudessa.

Massaseoksia kuvattiin myös pyyhkäisyelektronimikroskoopilla (SEM; Hitachi SU3500, toimintaetäisyys 5 mm). Kuvausta varten massaseokset valmistettiin 0.2 % sakeuteen. Lisäksi biomateriaaleista C ja D tehtiin kummastakin seokset, joissa oli 0,1 % em. massaa, 0,1 % jauhamatonta mäntysellua (BKSP) ja loput vettä. Kaikista seoksista otettiin 10 ml näyte ja näytettä pakastekuivattiin 3 päivän ajan. Pakastekuivauksen jälkeen näytteet kullattiin. Kuivatut ja kullatut näytteet kuvattiin pyyhkäisyelektronimikroskoopilla useilla eri suurennoksilla kuitujen ja fibrillien välisen interaktioiden tutkimiseksi.

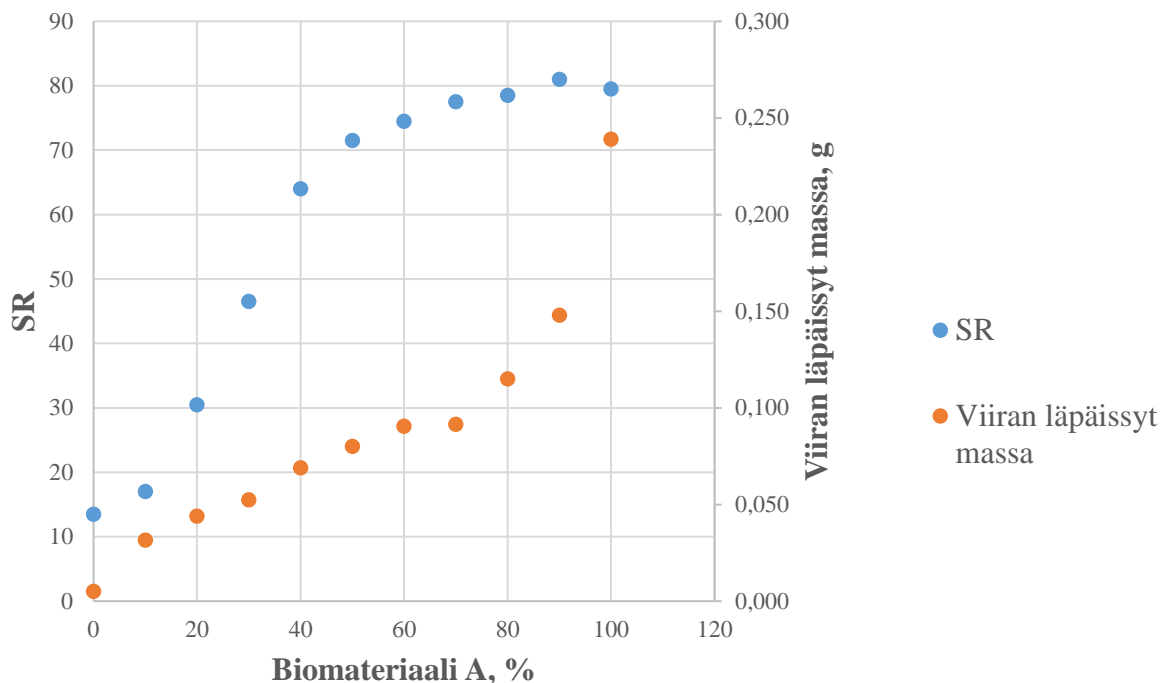
8 Tulokset

Tässä kappaleessa on esitetty laboratoriomittauksista saadut tulokset. Tulokset jakautuvat kolmeen osaan: eri menetelmillä tehtyihin kokeisiin, eri tavoilla tehtyihin SR-mittauksiin ja eri biomateriaaleilla tehtyihin mittauksiin. Eri menetelmillä tehdyissä kokeissa ja eri tavoilla tehdyissä SR-mittauksissa biomateriaalina on käytetty aina materiaalia A.

8.1 Massojen karakterisointi eri menetelmillä

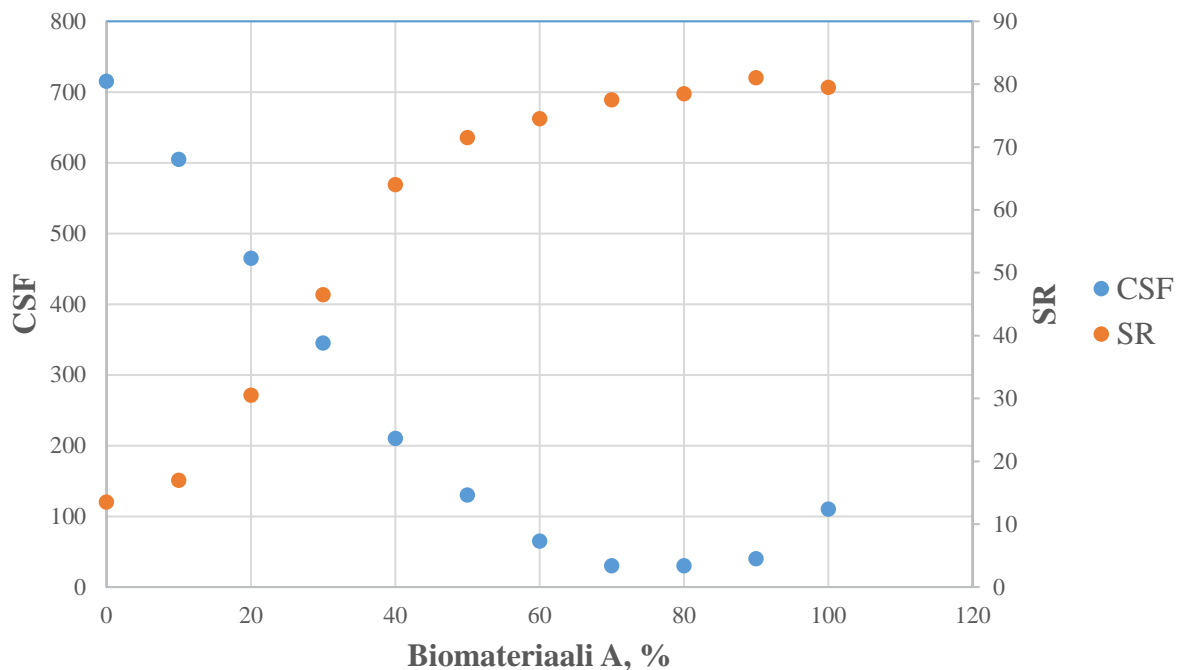
Kuvassa 8 on esitetty mäntysellusta ja biomateriaalista A valmistettujen massaseoksien SR-luku niiden sisältämän biomateriaaliosuuden funktiona. Kuvasta 8 nähdään, että SR-luku kasvaa biomateriaalia lisättäessä. SR-luku kasvaa eniten, kun biomateriaalin osuutta lisätään 10 %:sta 40 %:iin. Tällä välillä SR-luku on likimain suoraan verrannollinen biomateriaalin osuuteen. Biomateriaalin osuuden ollessa yli 40 %, SR-luvun kasvu tasaantuu ja lopulta loppuu kokonaan. Teoriassa SR-luvun tulisi kasvaa jatkuvasti hienojakoisen aineksen lisääntyessä, mutta viiran läpi pääsevän hienojakoisen materiaalin määrän lisääntyminen ja SR-laitteen mittausalueen rajan lähestyminen rajoittavat SR-luvun nousemista.

Kuvassa 8 on myös esitetty SR-mittauksessa viiran läpi päässeän biomateriaalin määrä biomateriaalilisäyksen funktiona. Kuvasta 8 nähdään, että SR-mittauksessa viiran läpi pääsee materiaalia sitä enemmän, mitä enemmän hienojakoista ainesta massa sisältää. Biomateriaalilisäyksen ollessa välillä 10 – 80 %, viiran läpi pääsevän hienojakoisen materiaalin määrä kasvaa tasaisesti. Biomateriaalipitoisuuden noustessa yli 80 % lähtee viiran läpi pääsevän hienojakeen määrä jyrkkään kasvuun, mikä johtuu todennäköisesti siitä, että pitkän sellukuidun osuuden alentuessa viiralle ei muodostu nopeasti kuituverkkoa, joka estäisi pienempiä rakenneosasia kulkeutumasta viiran lävitse.



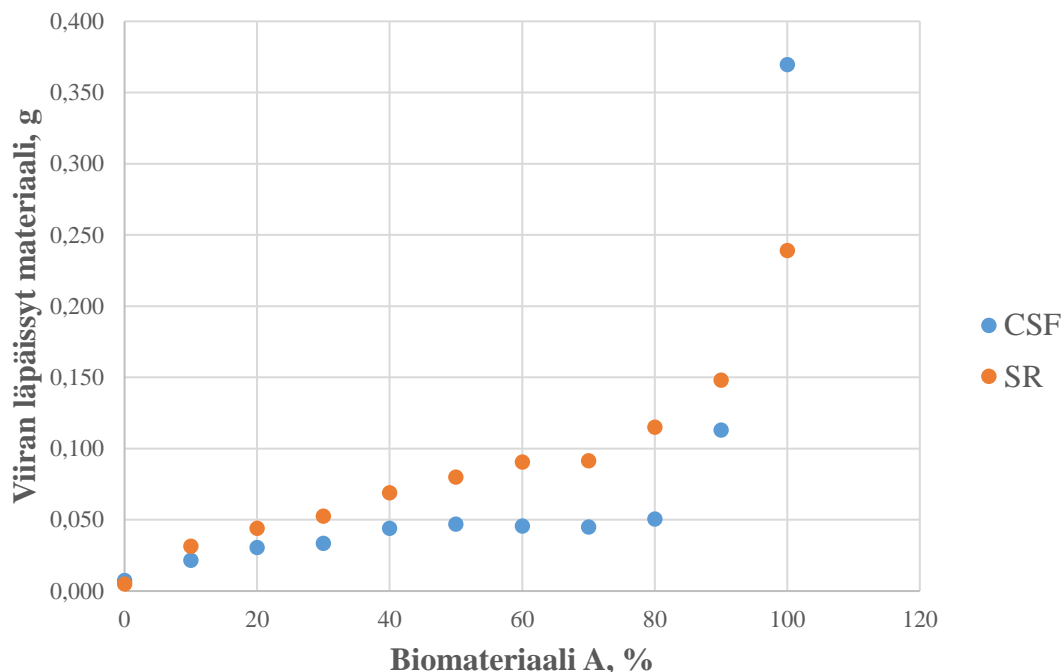
Kuva 8 Mäntysellusta ja biomateriaalista A valmistetun massaseoksen SR-luku sekä viiran läpi SR-mittauksen aikana kulkeutuneen hienoaineen määrä näytteen biomateriaalipitoisuuden funktiona.

Näytteille päätettiin kokeilla SR-mittauksen lisäksi myös toista freeness-mittausta eli CSF-mittausta. Tavoitteena oli saada selville, toimiiko CSF-mittaus SR-mittausta paremmin paljon biomateriaalia sisältäville massoille. Kuvassa 9 on esitetty CSF-mittauksista saadut näytteiden CSF-arvot sekä SR-mittauksista saadut näytteiden SR-arvot näytteiden biomateriaalipitoisuuden funktiona. Kuvasta havaitaan, että biomateriaalipitoisuuden ylittäessä 60 % sekä CSF- että SR-arvot alkavat tasoittua eikä eroja näytteiden välille synny. CSF-mittauksissa freeness jopa kääntyy nousuun biomateriaalipitoisuuden ylittäessä 80 %. Nousu johtuu hyvin todennäköisesti viiran läpi kulkeutuvan hienoaineen määrän nopeasta kasvusta biomateriaalipitoisuuden ylittäessä 80 %.



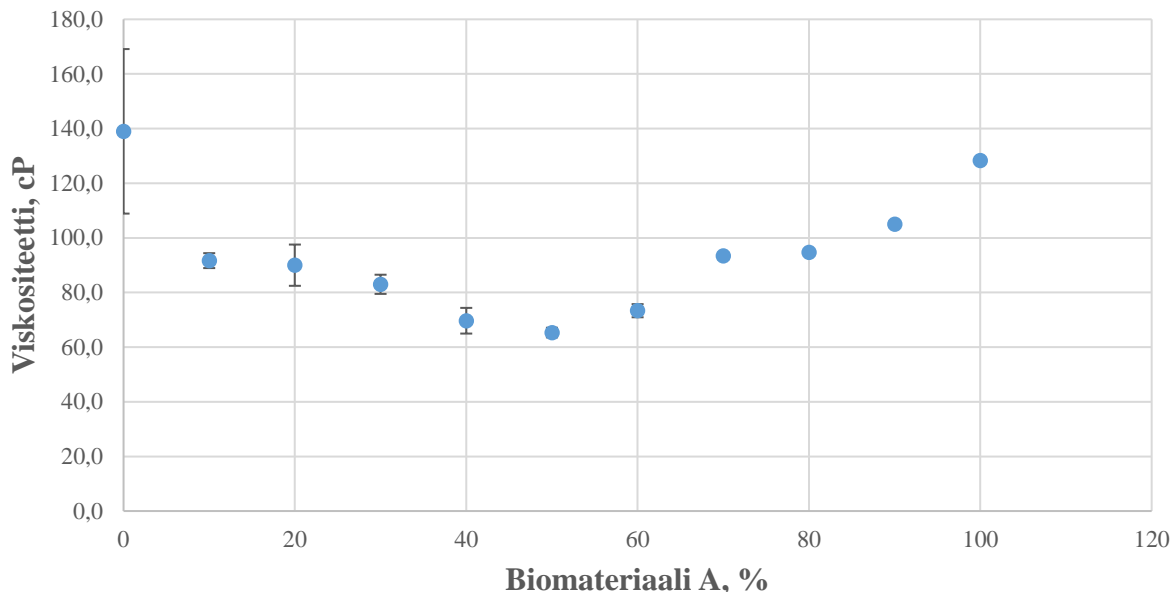
Kuva 9 Mäntysellusta ja biomateriaalista (A) valmistettujen massaseosten CSF- ja SR-luvut näytteiden biomateriaalipitoisuuden funktiona. SR-käyrä on piirretty samaa dataa käyttäen kuin kuvassa 8.

Kuvassa 10 on esitetty CSF- ja SR-mittauksissa viiran läpäisevän hienojakeen määrä näytteiden biomateriaalipitoisuuden funktiona. Hienojakoista materiaalia kulkeutui pienillä biomateriaalipitoisuuksilla CSF-mittauksessa viiran lävitse vähemmän kuin SR-mittauksessa, mutta 100 % biomateriaalipitoisuudessa hienojakoista materiaalia kulkeutui viiran lävitse jopa enemmän kuin SR-mittauksessa. CSF-mittauksista saatu hienojakeen läpäisykäyrä sekä CSF-käyrä ovat jokseenkin samanmuotoisia kuin vastaavat SR-mittauksista saadut käyrät. Vaikka pieniä eroja menetelmien välillä onkin, ei ole syytä olettaa, että CSF-menetelmällä olisi merkittäviä etuja SR-menetelmään verrattuna runsaasti hienojakoista materiaali sisältäviä massaseoksia karakterisoidessa.



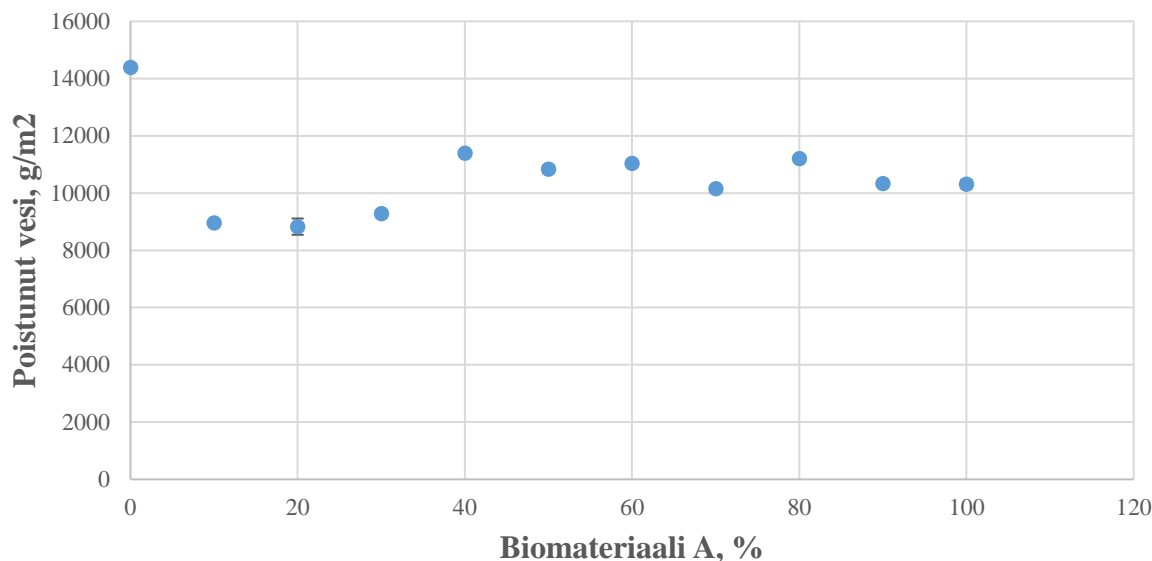
Kuva 10 CSF- ja SR-mittauksissa viiran läpi kulkeutuvan hienojakeen määrä biomateriaali A -pitoisuuden funktiona. SR-mittauksen data on sama kuin kuvassa 8.

Kuvassa 11 on esitetty massasulpun viskositeetin (Brookfield) muutos biomateriaalipitoisuuden funktiona. Kuvasta nähdään, että sulpun viskositeetti on korkeimmillaan silloin, kun se sisältää joko pelkkää mäntykuitua tai pelkkää biomateriaalia. Vastaavasti viskositeetti on alimmillaan silloin, kun sulppu sisältää yhtä paljon molempia massoja. Mitä lähemmäs puhdasta massaa liikutaan, sitä suuremmaksi viskositeetti kasvaa. Aiemmin yksittäisillä puhtailla massoilla tehdyissä kokeissa on päädytty tuloksiin, jossa viskositeetti on sitä korkeampi, mitä hienojakoisempaa mitattava materiaali on (Kang & Paulapuro, 2006). Kangin ja Paulapuron mukaan viskositeetin kasvu hienojakoisempiin massoihin liikuttaessa johtuu kasvavasta hydratoitumisasteesta. Kuvan 11 kokeessa massan keskimääräisellä hienojakoisuudella ei näyttäisi olevan vaikutusta viskositeettiin. Oletettavasti hydratoitumisastetta suurempi tekijä kahden eri massan seosta tutkittaessa on se, että jauhamattoman mäntysellun ja biomateriaali A:n erikokoiset ja -rakenteiset kuidut ja fibrillit eivät takerru toisiinsa heikoilla sidoksilla niin hyvin kuin ne takertuvat samankokoisiin ja -rakenteisiin yksiköihin.



Kuva 11 Massasulpun viskositeetin muutos biomateriaali A -pitoisuuden funktiona. Mittausten virhemarginaalit on esitetty kuvassa mustilla pystyviivoilla. Mittaukset on tehty Brookfield-viskometrillä 1 % sakeudessa viskometrin kierrosluvun ollessa 100 rpm.

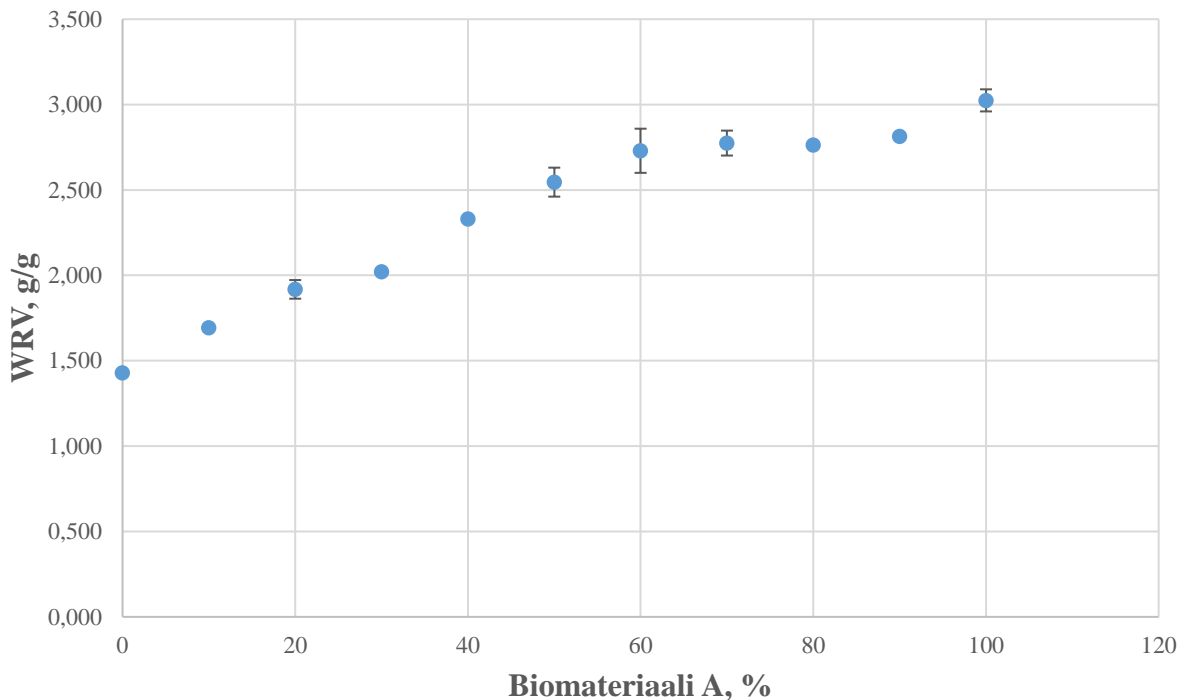
ÅAGWR-mittauksesta lasketut tulokset on esitetty kuvassa 12. Kuten kuvasta on nähtävissä, tuloksissa ei ilmennyt korrelaatiota näytteen päästämän vesimäärän ja biomateriaaliosuuden kanssa. Tulokset ovat myös selvästi ÅAGWR-menetelmän luotettavan mittausalueen ulkopuolella ($>1000 \text{ g/m}^2$), joten tuloksia ei voida pitää luotettavina. ÅAGWR-menetelmä on suunniteltu lähinnä paperien ja kartonkien päällysteille, joiden viskositeetti ja vedenpidätyskyky ovat huomattavasti kuitupohjaisia materiaaleja korkeampia. On mahdollista, että luotettavia ÅAGWR-mittauksia voitaisiin tehdä korkeammilla kiintoainepitoisuuksilla kuin tässä työssä käytetyllä 1 %:lla. Hypoteesina kuitenkin oli, että tutkittavien massojen vedenpidätyskyky ei silti riittä tulosten saamiseksi järkevälle mittausalueelle, joten mittausten jatkamista ei pidetty oleellisena diplomityön kannalta.



Kuva 12 Massaseosten (mäntysellu + biomateriaali A) ÅAGWR-arvot biomateriaalipitoisuuden funktiona. Mittausten virhemarginaalit on esitetty kuvassa mustilla pystyviivoilla. Mittaukset suoritettiin ÅAGWR-laitteella 1 % sakeudessa 30 sekunnin mittausajalla.

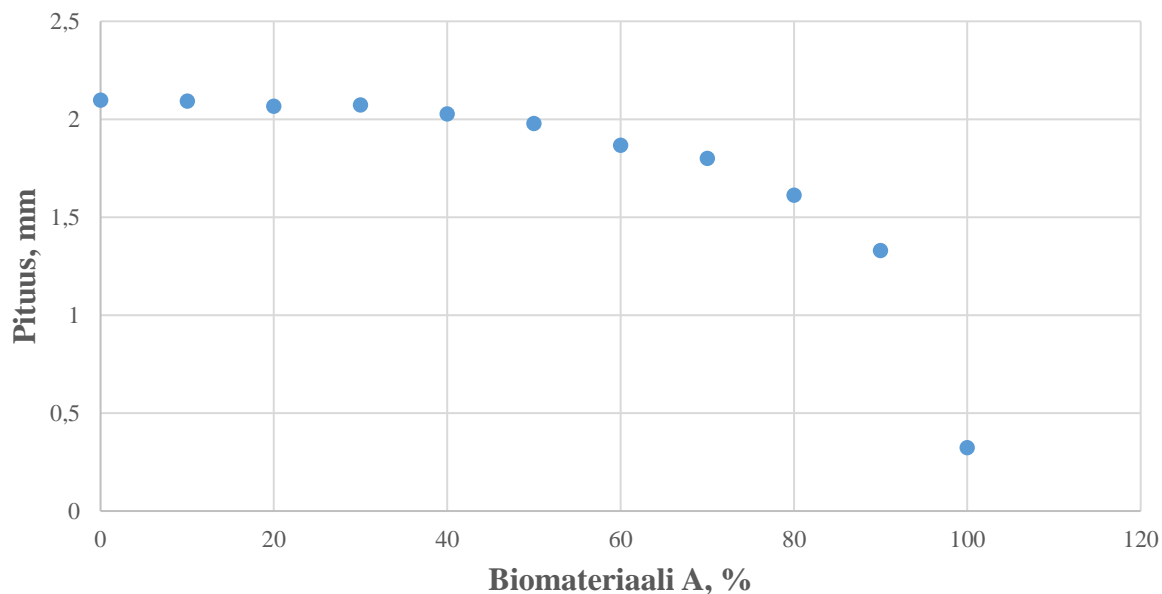
Kuvassa 13 on esitetty mänty-biomateriaaliseosten vesiretentioarvot seosten biomateriaaliosuuden funktiona. Kuvasta nähdään, että biomateriaaliosuuden kasvaessa myös WRV kasvaa. Pienillä biomateriaaliosuuksilla WRV kasvaa melko lineaarisesti, mutta biomateriaaliosuuden saavuttaessa 60 %, lineaarinen riippuvuus katoaa ja kasvu hidastuu. Kuvaajan muoto muistuttaa hieman SR-mittauksissa saatua kuvaajaa, lukuun ottamatta äkillistä WRV:n kasvua biomateriaaliosuuden saavuttaessa 100 %. Aiemmassa tutkimuksessa, jossa tutkittiin muun muassa WRV:n muutosta eräänlaisen biomateriaalin pitoisuuden vaihdellessa välillä 0 – 4 %, saatiin myös tulokseksi, että WRV kasvaa biomateriaalipitoisuuden kasvaessa (Maloney, 2015). Maloneyn tuloksilla ei kuitenkaan voida selittää mahdollisia syitä WRV:n ja biomateriaalipitoisuuden lineaariseen riippuvuuteen tai riippuvuuden katoamiseen biomateriaalipitoisuuden ylittäessä 60 %. Sen sijaan biomateriaaliosuuden ollessa 100 % suodatusaika kasvoi merkittävästi verrattuna aiempiin mittauksiin, mikä asettaa kyseenalaiseksi

mittauksen luotettavuuden ja vertailukelpoisuuden 0 – 90 % biomateriaalipitoisuuksissa tehtyihin mittauksiin.



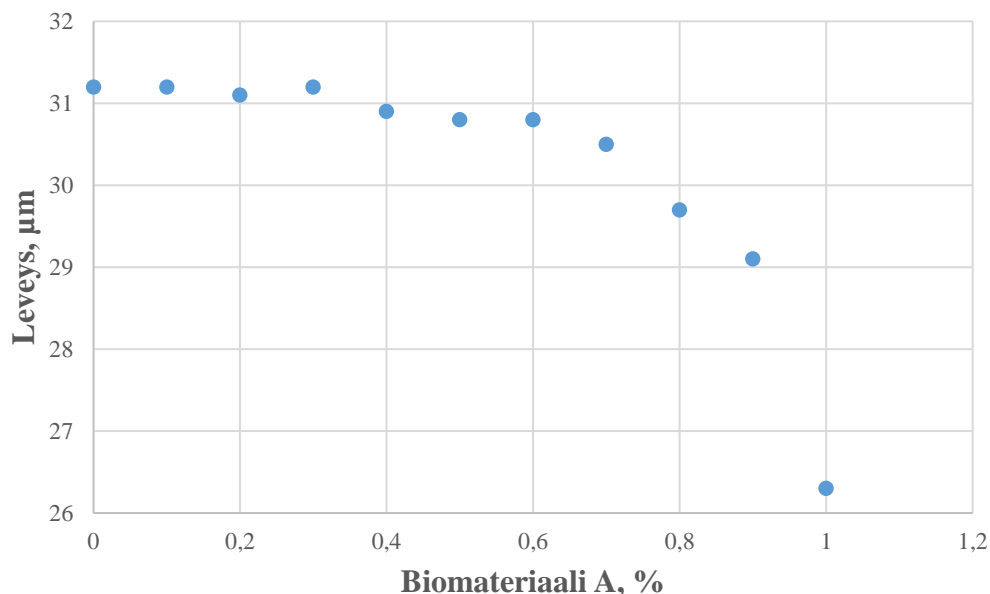
Kuva 13 Mäntysellusta ja biomateriaalista A valmistettujen massaseosten WRV-arvot näytteiden biomateriaalipitoisuuden funktiona.

Kuvassa 14 on esitetty FiberTester-laitteella mitatut kiintoainepartikkeleiden keskimääräiset pituudet massasulpun biomateriaaliosuuden funktiona. Kuvasta voidaan todeta, että partikkelien keskimääräinen pituus laskee huomattavasti biomateriaaliosuuden kasvaessa. Koska FiberTester lajittelee kaikki nano- ja mikropartikkelit hienoaineeksi eikä huomioi niitä pituusmittauksissa, suurin osa biomateriaalipartikkeleista jää huomioimatta. Tämän takia mittaustuloksia voidaan pitää vääristyneinä, eivätkä ne anna luotettavaa kuvaa partikkelien todellisesta pituusjakaumasta.



Kuva 14 FiberTesterilla mitatut kiintoainepartikkeleiden keskimääräiset kuidunpituudet massasulpun biomateriaali A -osuuden funktiona.

Kuvassa 15 on esitetty massaseosten kiintoainepartikkeleiden keskimääräiset leveydet biomateriaaliosuuden funktiona. Kuvasta nähdään, että biomateriaaliosuuden kasvaessa partikkeleiden keskimääräinen leveys pienenee. Aivan kuten partikkeleiden pituusjakauman määrittämiseen, myös leveysjakauman määrittämiseen vaikuttaa FiberTesterin kyvyttömyys tunnistaa hienoainepartikkelejä.



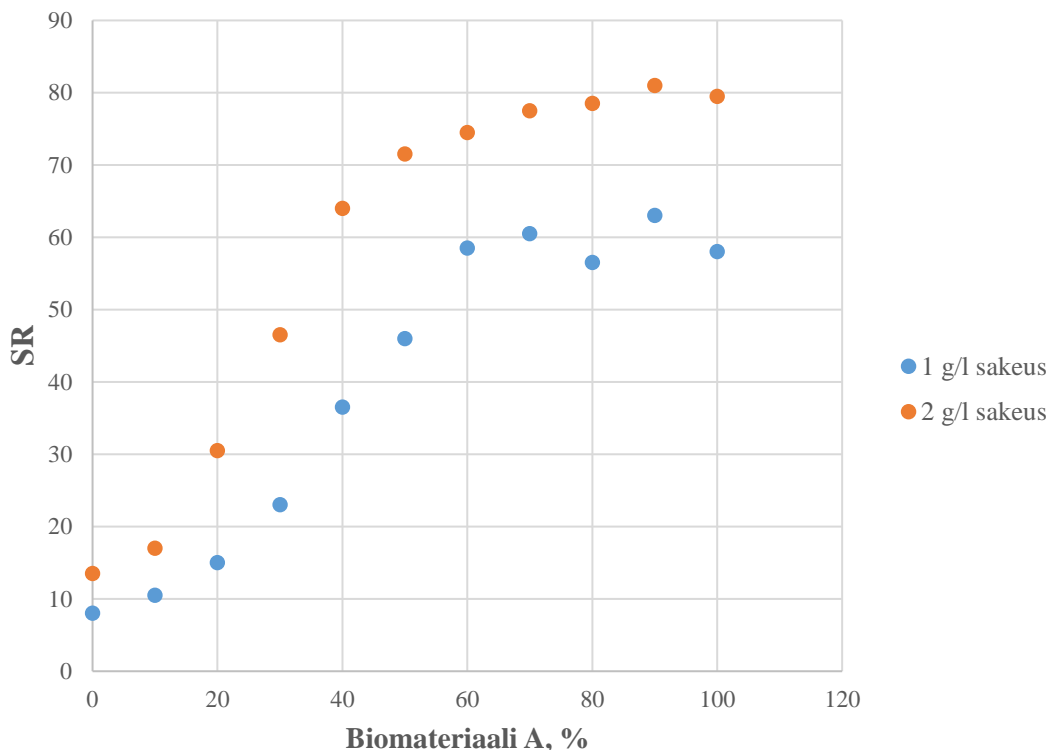
Kuva 15 FiberTesterilla mitatut kiintoainepartikkeleiden keskimääräiset kuidunleveydet massasulpun biomateriaali A -osuuden funktiona.

8.2 SR-kokeiden suorittaminen mittausparametrejä muuttamalla

SR-kokeita tehtiin standardista poikkeavilla parametreillä, jotta saataisiin selvitettyä voiko mittaustarkkuutta korkeilla hienojakeen pitoisuuksilla parantaa mittausparametrejä säätämällä. Kaikki tämän osion näytteet yhtä koesarjaa lukuun ottamatta (kuvat 23 ja 24) on valmistettu sekoittamalla jauhamatonta mäntysellua sekä biomateriaalia A eri suhteissa. Säädettäviksi parametreiksi SR-mittauksissa valittiin massaseoksen pH, näytteen kiintoainepitoisuus, elektrolyyttikonsentraatio, mittausaika ja aika näytteen valmistamisen ja SR-mittausten suorittamisen välillä. SR-mittauksia yritettiin tehdä myös asettamalla ylimääräinen viira SR-laitteen viiran päälle, mutta tässä tapauksessa SR-laite tukkeutui eikä ylimääräisellä viiralla tehdyistä mittauksista ole siten tuloksia tässä osiossa.

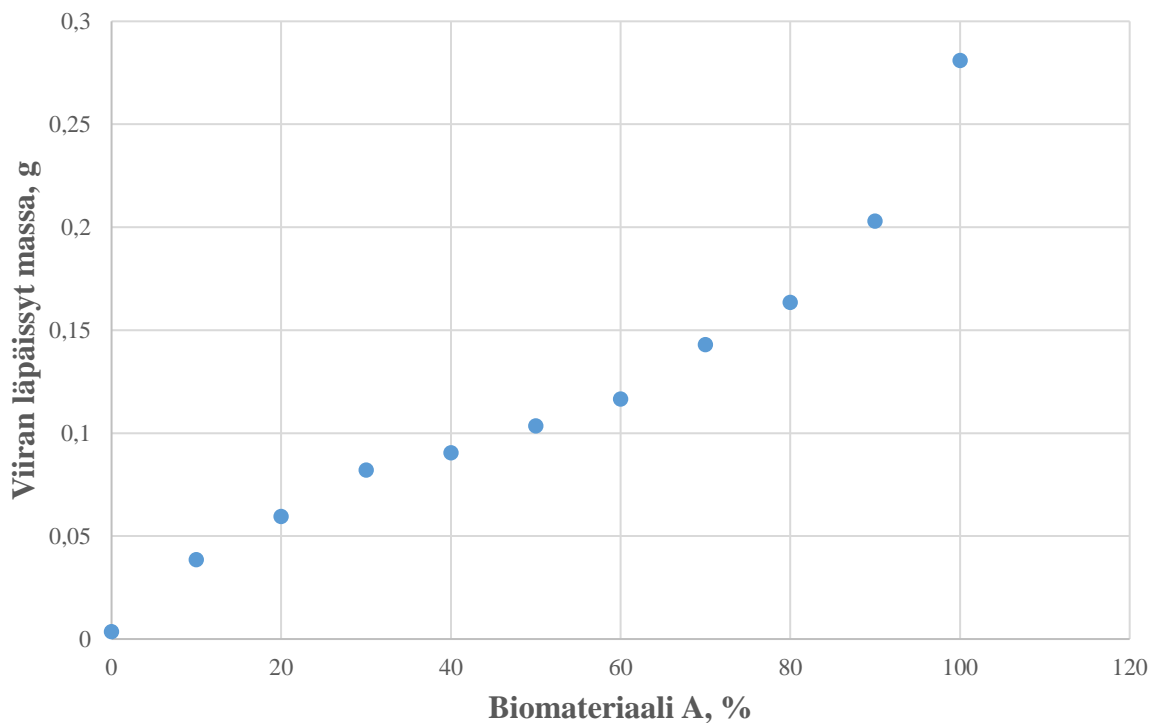
Kuvassa 16 on esitetty massaseosten SR-lukuja biomateriaaliosuuden funktiona, kun SR-mittaukset on tehty 1 g/l sakeudessa standardin mukaisen 2 g/l sijaan. Massasulpun sakeutta alentamalla yritettiin keinotekoisesti pienentää mittauksista saatavia SR-lukuja ja siten saada mittaustulosten mahdolliset erot paremmin näkyviin biomateriaalipitoisuuden ollessa korkea. Verrattaessa pienemmällä kiintoainemäärällä tehtyjä SR-mittauksia standardin mukaisiin SR-mittauksiin, huomataan, että SR-luku käyttäytyy epätasaisemmin. Tulosten virhealttius johtuu

kuitumaton epätasaisesta laskeutumisesta viiralle kiintoainepitoisuuden ollessa alhainen. Kuitumaton epätasainen muodostuminen johtaa veden epätasaiseen virtaukseen kuitumaton ja viiran läpi, jolloin tuloksissa esiintyy vaihtelua riippuen kuitumaton tasaisuudesta kulloisessakin mittauksessa.



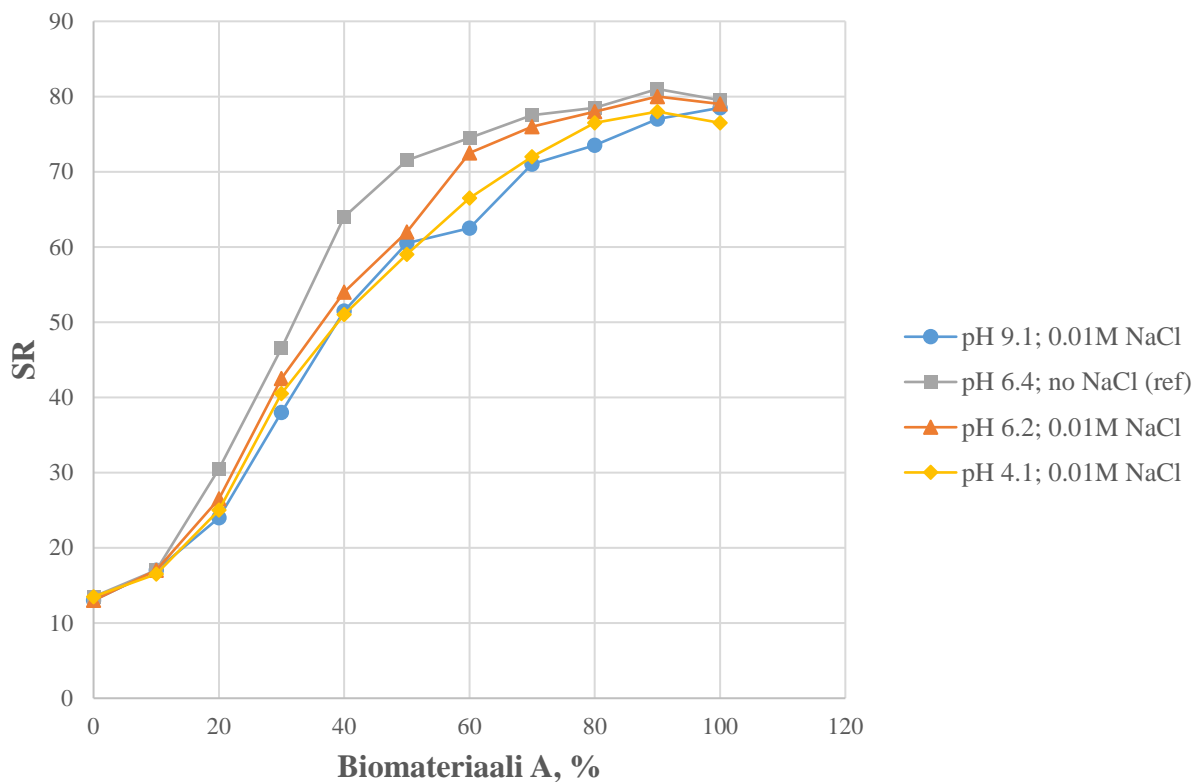
Kuva 16 Massaseosten SR-luvut biomateriaali A -osuuden funktiona. Mittaukset on suoritettu sakeudessa 1 g/l (standardin mukaisessa mittauksessa 2 g/l).

Pienemmällä kiintoainepitoisuudella mitattaessa huomataan myös, että vaikka SR-luku onkin pienempi kuin tavallisessa mittauksessa, se ei silti enää juurikaan kasva biomateriaaliosuuden ylittäessä 60 %. Tulos johtuu todennäköisesti siitä, että massaa menee viiran läpi niin paljon, että massakakku jää hyvin ohueksi. Kuvassa 17 on esitetty viiran läpi kulkevan materiaalin määrä, kun SR-mittaukset on tehty 1 g/l sakeudessa.



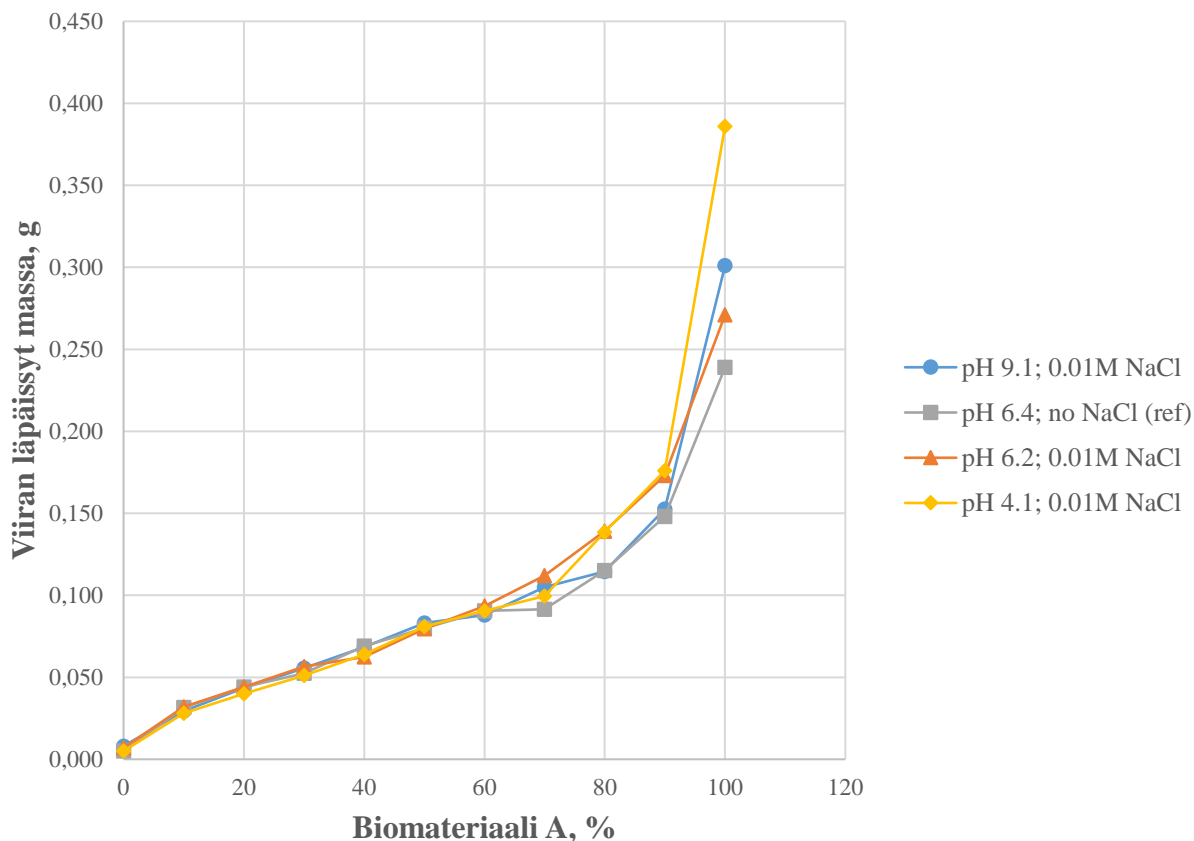
Kuva 17 Viiran läpi SR-mittauksessa kulkevan biomateriaali A:n määrä, kun SR-mittaukset on tehty 1 g/l sakeudessa.

Näytteiden SR-luvut eri pH-arvoissa on esitetty kuvassa 18. SR-mittaukset tehtiin vakioituissa pH-arvoissa (pH 4.1; 6.2 ja 9.1) ja NaCl-konsentraatioissa (0.01 M). NaCl-konsentraatio ja pH säädettiin 24 h ennen mittausta näytteen valmistuksen yhteydessä. Säätoaineina käytettiin 0.1 M suolahappoa ja 0.1 M natriumhydroksidia. Näytteiden pH-arvot mitattiin elektronisella pH-mittarilla sekä pH:n säätämisen, että SR-mittauksen yhteydessä.



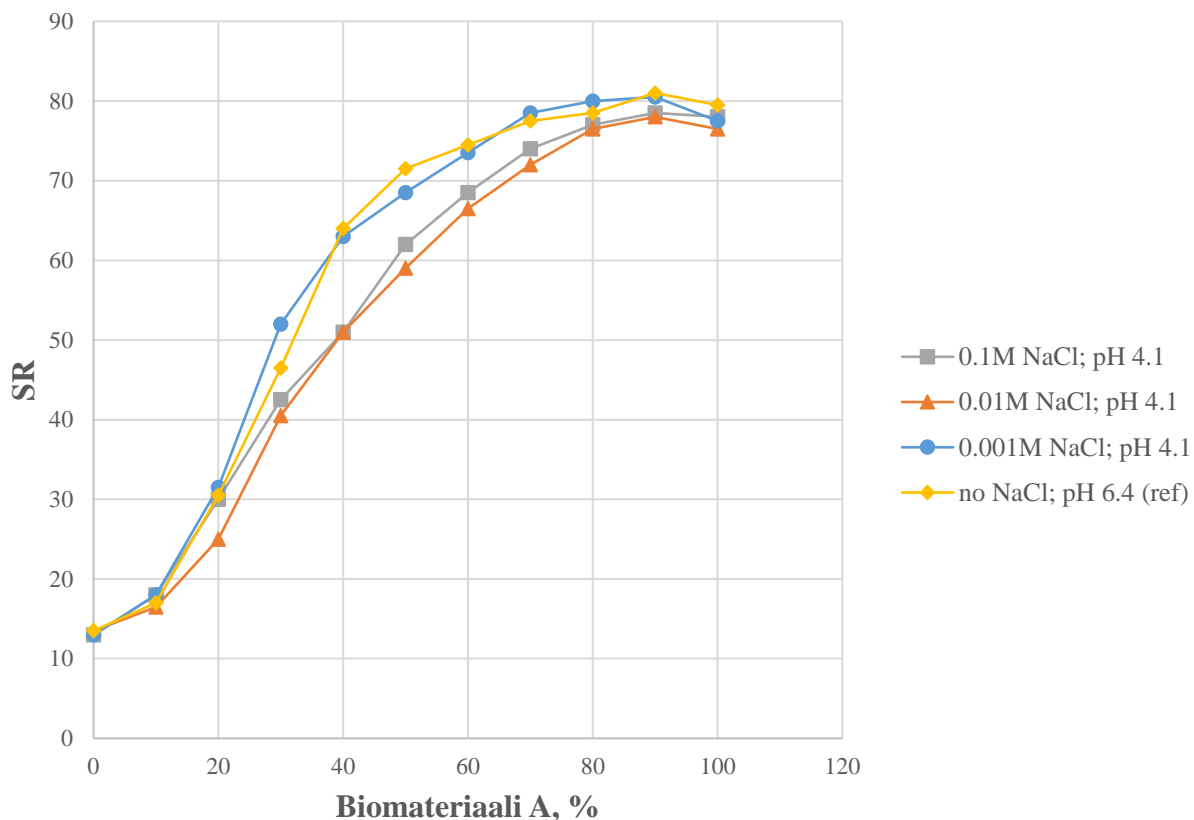
Kuva 18 Näytteiden SR-luvut vakioiduissa pH-arvoissa (4.1, 6.2 ja 9.1) ja 0.01 M NaCl-konsentraatiossa. Referenssinä on käytetty alkuperäistä SR-mittausta, jossa näytteeseen ei lisätty natriumkloridia (pH 6.4).

Verrattaessa eri pH-arvoissa tehtyjä mittauksia huomataan, ettei pH:lla ole juurikaan vaikutusta näytteiden SR-lukuihin. Saavutetut tulokset ovat linjassa kirjallisuuden kanssa, jossa on mainittu pienenkin suolakonsentraation vaikuttavan selluloosageelien turpoamiseen enemmän kuin pH-tason (Grignon & Scallan, 1980). Huomattavaa on myös, että kun massaseoksen pH on 6.2 ja NaCl-konsentraatio 0.01 M, mitatut SR-luvut ovat marginaalisesti suurempia kuin pH-tasoilla 9.1 ja 4.1. Ero selittynee sillä, että suolahapon ja natriumhydroksidin lisääminen näytteisiin nostaa samalla myös niiden suolakonsentraatiota, mikä puolestaan alentaa SR-lukua. Kuvasta 19 nähdään, että pH:lla ei ole suurta vaikutusta viiran läpi kulkeutuvan materiaalin osuuteen biomateriaalipitoisuuden ollessa pieni.



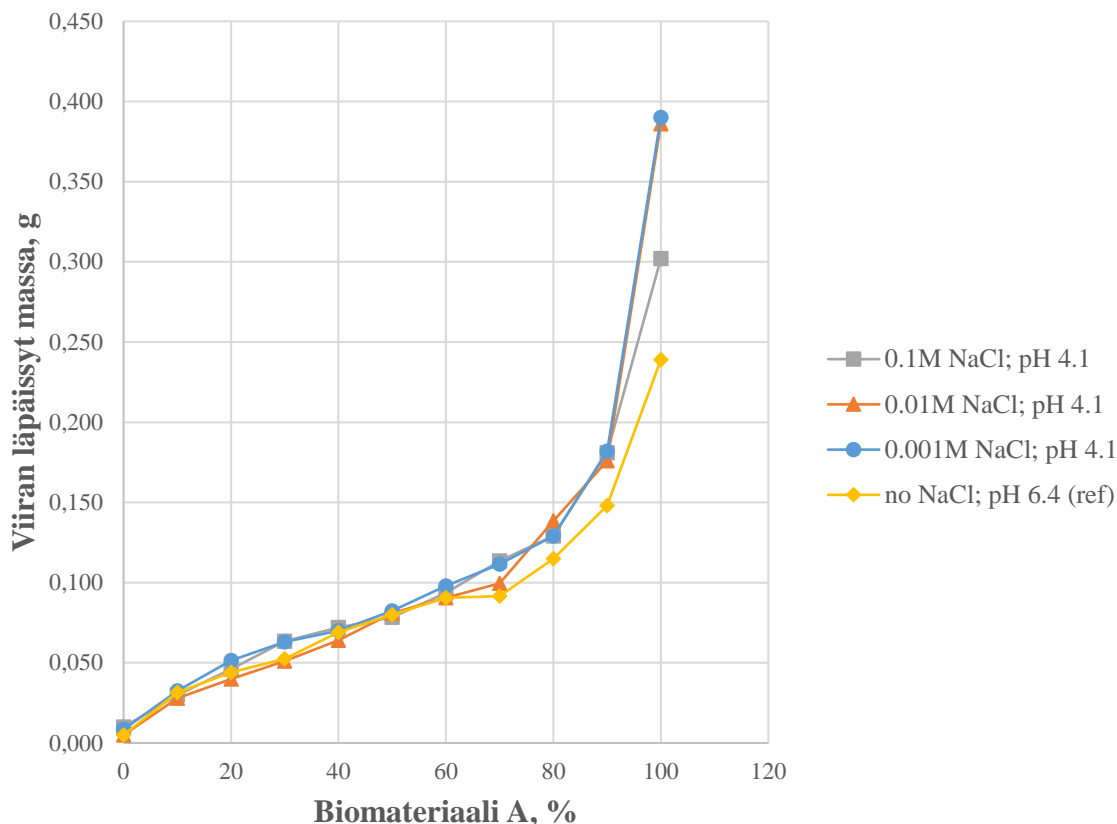
Kuva 19 SR-mittauksen aikana viiran läpäisevän biomateriaali A:n määrä vakioituissa pH-arvoissa (4.1; 6.2 ja 9.1) NaCl-konsentraation ollessa 0,01M. Referenssinä on käytetty alkuperäistä SR-mittausta, jossa näytteeseen ei lisätty natriumkloridia (pH 6.4).

Kuvasta 20 voidaan havaita, että NaCl-konsentraation ollessa hyvin matala (0.001 M), SR-luku on selvästi korkeampi kuin suuremmissa NaCl-pitoisuuksissa (0.01-0.1 M). Syynä tähän voi olla se, että suurempi NaCl-konsentraatio estää kuitujen välisiä varauksiin perustuvia vuorovaikutuksia ja tekee kuiduista siten vähemmän tiiviisti linkittyneitä. Kun NaCl-pitoisuus on saavuttanut 0,01M konsentraation, natriumkloridin lisääminen ei enää vaikuta merkittävästi SR-lukuun. Tulokset ovat linjassa aiempien julkaisujen kanssa, joissa todetaan elektrolyyttikonsentraation alentavan SR-lukua tiettyyn rajaan asti, jonka jälkeen elektrolyyttikonsentraation nostaminen ei enää laske SR-lukua merkittävästi (Huiren et al., 1993; Greve et al., 1987).



Kuva 20 Näytteen SR-luvut biomateriaali A -osuuden funktiona eri NaCl-konsentraatioissa (0.001; 0.01 ja 0.1 M) pH:n ollessa 4.1. Referenssinä on käytetty alkuperäistä SR-mittausta (pH 6.4, ei NaCl-lisäystä).

Kuten kuvasta 21 voidaan todeta, elektrolyyttikonsentraation nostaminen kasvattaa viiran läpi kulkeutuvan massan määrää, kun biomateriaalipitoisuus on korkea. Tämä johtuu todennäköisesti siitä, että elektrolyytin lisääminen massaan heikentää biomateriaalin ja kuidun välisiä vuorovaikutuksia, jolloin biomateriaalin ja kuidun osat tarttuvat huonommin toisiinsa. Heikentyneiden vuorovaikutusten seurauksena biomateriaalin osat pääsevät kulkeutumaan toistensa lomasta ja pienimmät niistä valuvat veden mukana viiran lävitse. (Huiren et al., 1993; Greve et al., 1987)

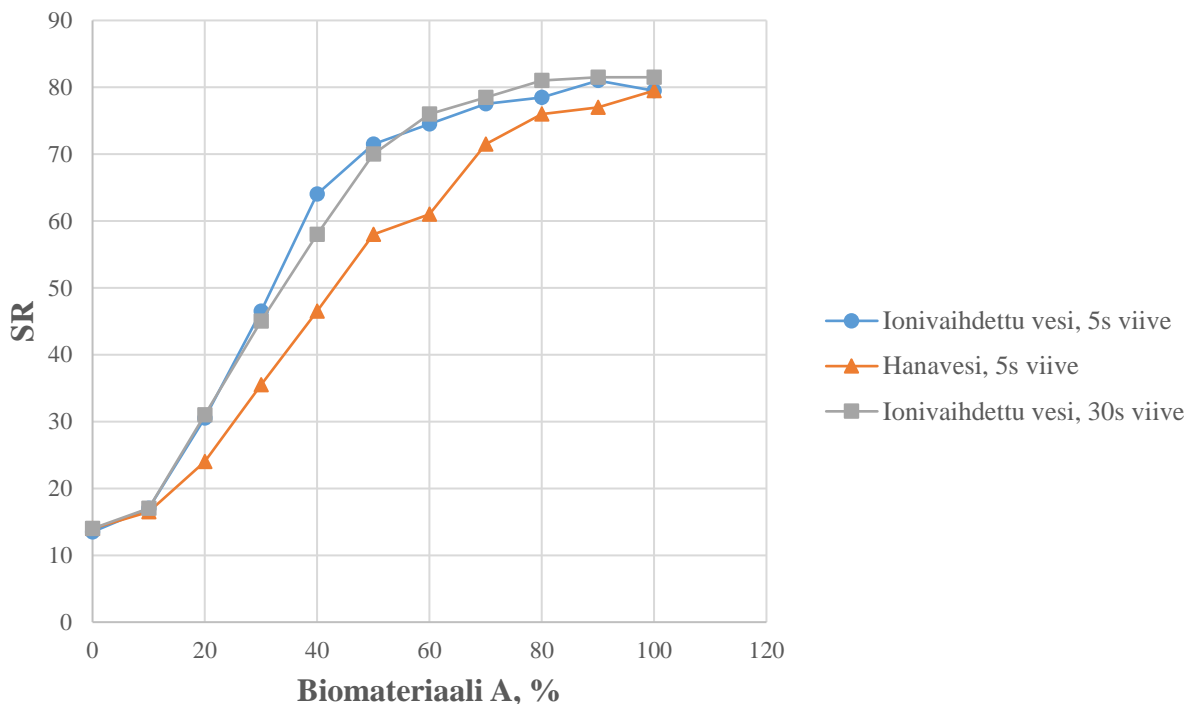


Kuva 21 Viiran läpi kulkeutuvan hienojakeen määrä näytteiden biomateriaali A -pitoisuuden funktiona eri NaCl-konsentraatioissa (pH 4). Referenssinä on käytetty alkuperäistä SR-mittausta, jossa ei ollut NaCl-lisäystä ja jonka pH oli 6,4.

SR-mittauksia suoritettiin myös siten, että näytteet valmistettiin ionivaihdetun veden sijasta hanavedeen, jonka johtokyky oli noin 150 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Hanavedellä pyrittiin simuloimaan paperinvalmistuksessa käytettävien vesien elektrolyyttikonsentraatioita. Kuten aiemmissa kokeissa havaittiin, elektrolyyttikonsentraation kasvattaminen pienentää SR-lukua. Kuvasta 22 nähdään, että hanavedeen tehtyjen massanäytteiden SR-luvut ovat huomattavasti matalampia kuin ionivaihdettuun veteen tehtyjen näytteiden.

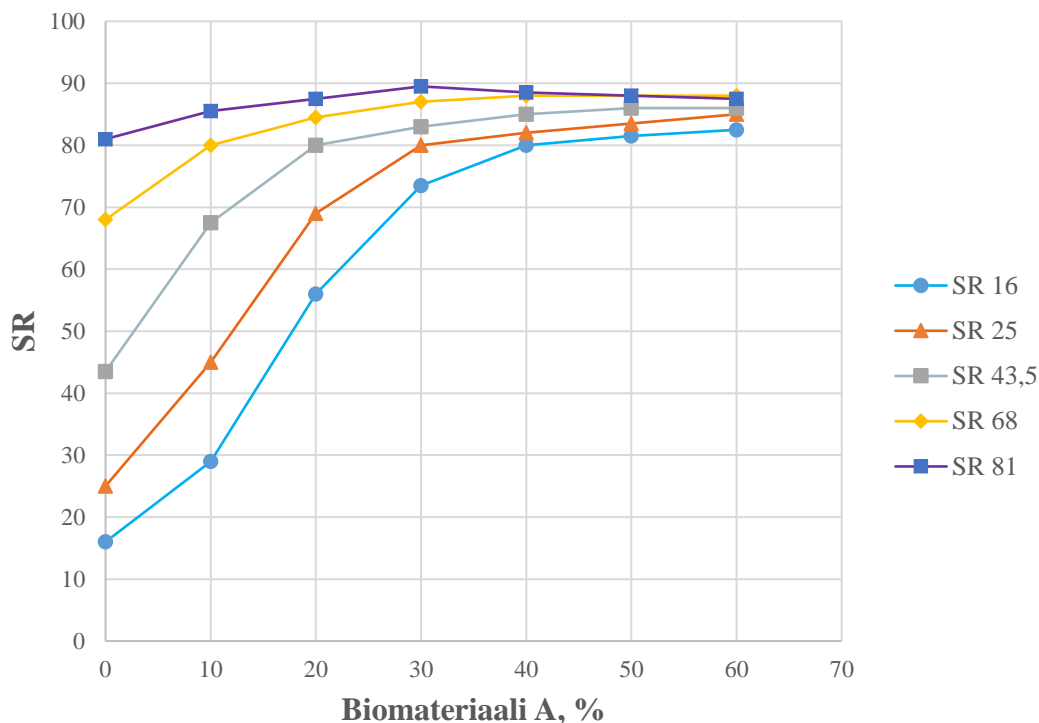
Samalla selvitettiin myös mitä seuraa, jos ennen sulkukartion nostamista näytteen annetaan laskeutua sulkukartion päälle 30 s ajan (normaalisti 5 s). Ajatuksena oli selvittää, mikäli näytteen laskeutuminen etukäteen nopeuttaisi kakun muodostumista viiralle ja siten pienentäisi viiran läpi menevän hienojakeen määrää. Kuten kuvassa 22 esitetyistä tuloksista nähdään, viiveellä ennen sulkukartion nostamista ei ollut näytteiden SR-lukuihin käytännössä mitään vaikutusta.

Hanaveden käyttäminen näytteiden valmistuksessa tai viiveen kasvattaminen ennen sulkukartion nostamista eivät kumpikaan vaikuttaneet viiran läpi pääsevän hienojakeen määrään. Ilmeisesti sulkukartiota nostettaessa massa sekoittuu uudelleen niin hyvin, ettei massan laskeuttamisella etukäteen saada muutoksia aikaan.



Kuva 22 Mittausviiveen lisäämisen ja hanaveden käytön vaikutus näytteiden SR-lukuihin. SR-luvut on esitetty näytteiden biomateriaali A -osuuden funktiona.

SR-mittauksia suoritettiin myös siten, että jauhamattoman mäntykuidun sijasta biomateriaalia lisättiin jo valmiiksi jauhettuun mäntymassaan. Valmiiksi jauhettujen mäntymassojen SR-luvut olivat 16, 25, 43.5, 68 ja 81. Mittauksilla pyrittiin selvittämään, miten perusmassan jauhuneisuusaste vaikuttaa SR-luvun kehittymiseen biomateriaalia lisättäessä. Koetulokset on esitetty kuvassa 23.

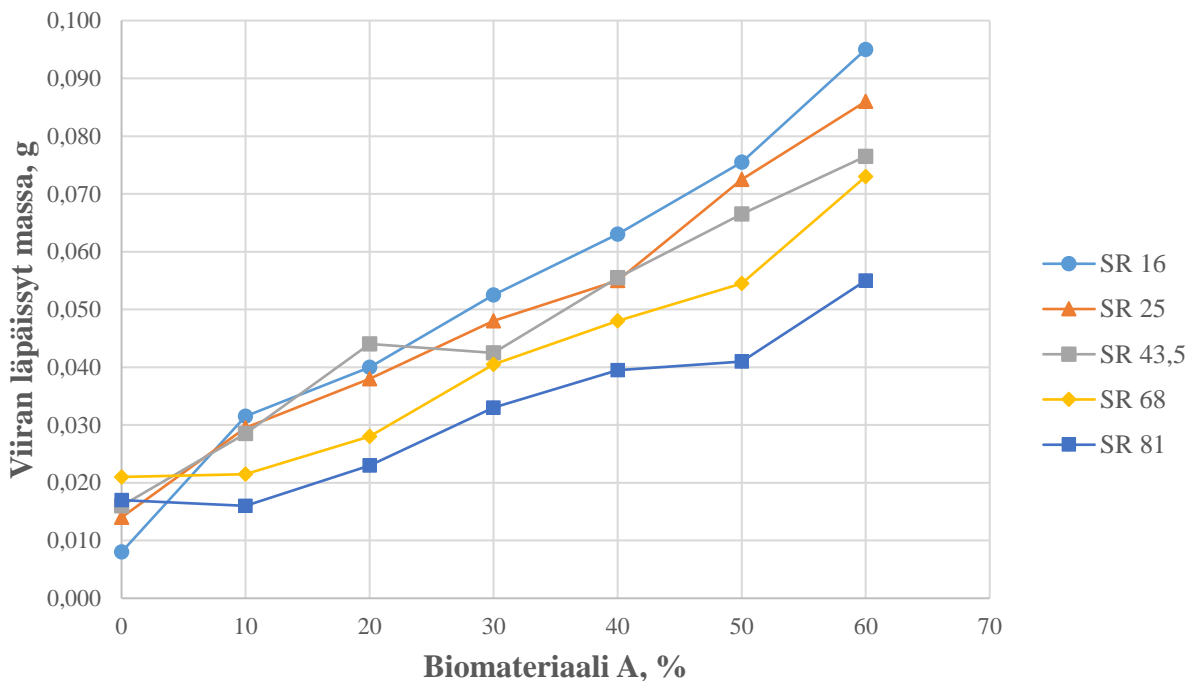


Kuva 23 Näytteiden SR-luvut biomateriaali A -osuuden funktiona, kun lähtömassoina on käytetty valmiiksi jauhatusteille SR 16, SR 25, SR 43,5, SR 68 ja SR 81 jauhettuja massoja.

Kuten oli etukäteen oletettavissa, kuvasta nähdään SR-tason pysyvän jatkuvasti sitä korkeampana mitä jauhetumpaa mäntymassaa massaseoksissa on käytetty. SR-luku ei kuitenkaan missään vaiheessa nouse yli $SR > 90$ edes kaikkein pisimmälle jauhettua (SR 81) massaa käytettäessä, vaan lähtee jopa loivaan laskuun biomateriaaliosuuden ylittäessä 30 %. Merkillepantavaa on myös se, että kaikilla mäntymassoilla SR-luku tasoittuu välille 80-90 biomateriaalipitoisuuden noustessa.

Viiran läpi kulkeutuneen hienoaineen määrä biomateriaalipitoisuuden funktiona on esitetty kuvassa 24. Biomateriaalipitoisuuden noustessa myös viiran läpi kulkeutuneen hienoaineen määrä kasvaa. On huomattava, että mäntymassan suurempi jauhautuneisuus johtaa pienempään kiintoaineen hävikkiin viiran lävitse. Pienempi hävikki selittynee sillä, että mäntykuitua jauhettaessa sen ulkopinta fibrilloituu ja siitä irtoaa fibrillejä. Kuidun pinnassa olevat fibrillit tarjoavat biomateriaalipartikkeleille paljon enemmän otollista tarttumapintaa, kuin pinnaltaan verrattain sileä jauhamaton mäntykuitu. Tästä voidaan myös päätellä, että todennäköisesti mäntykuidun ja biomateriaalin välillä on jonkinlainen vuorovaikutus. On myös huomionarvoista,

että vaikka mäntykuitua jauhetaan hyvin korkealle SR-tasolle, se ei silti ole riittävän hienojakoista kulkeutuakseen SR-laitteen viiran läpi merkittävässä määrin.



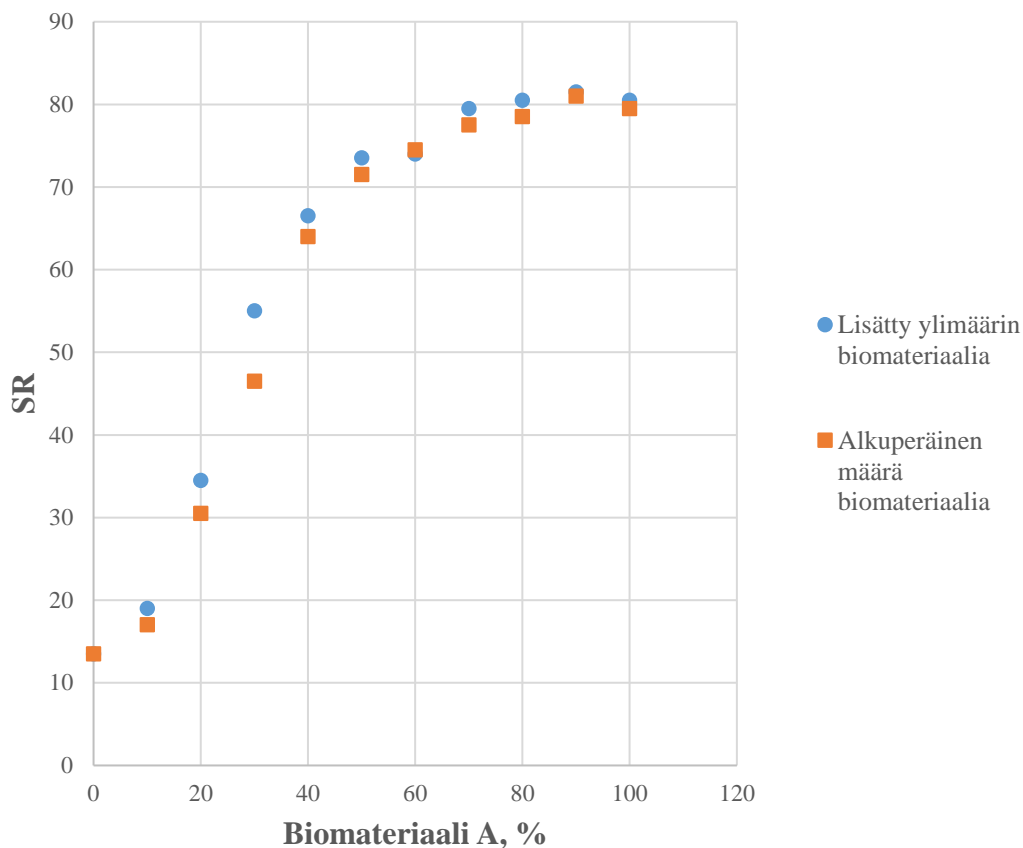
Kuva 24 SR-mittauksen aikana viiran läpäisseen hienojakeen määrä näytteiden biomateriaali A -osuuden funktiona, kun lähtömassoina on käytetty jauhatusteille SR 16, SR 25, SR 43.5, SR 68 ja SR 81 jauhettuja massoja.

Koska massaseoksissa käytetty biomateriaali on kiistattomasti hienojakoisempaa kuin SR-lukuun 81 jauhettu mäntymassa, voidaan todeta SR-menetelmän olevan kyvytön määrittämään ainakin em. kokeissa käytettyjen massaseosten suotautuvuutta. ISO-standardin 5267-1 mukaan SR-menetelmän tulisi kyetä kuvaamaan massojen jauhatustetta SR-tasolla 10...90. Biomateriaalia lisättäessä kuitenkin myös massan kulkeutuminen viiran läpi vaikuttaa mittaustulokseen.

Syynä SR-menetelmän antamiin samankaltaisiin SR-lukuihin eri verran jauhetuille massoille on todennäköisesti veden kulkeutuminen viiran läpi heti mittauksen alussa. Tällöin suotautumista hidastava massakakku ei ole vielä ehtinyt kokonaan muodostua viiralle, jolloin suotautuminen tapahtuu normaalia nopeammin. Koska sama alkuvaihe toistuu jokaiselle massaseokselle hyvin samankaltaisena, viiran läpi nopeasti alkuvaiheen aikana kulkeutuvan veden määrä on lähes vakio.

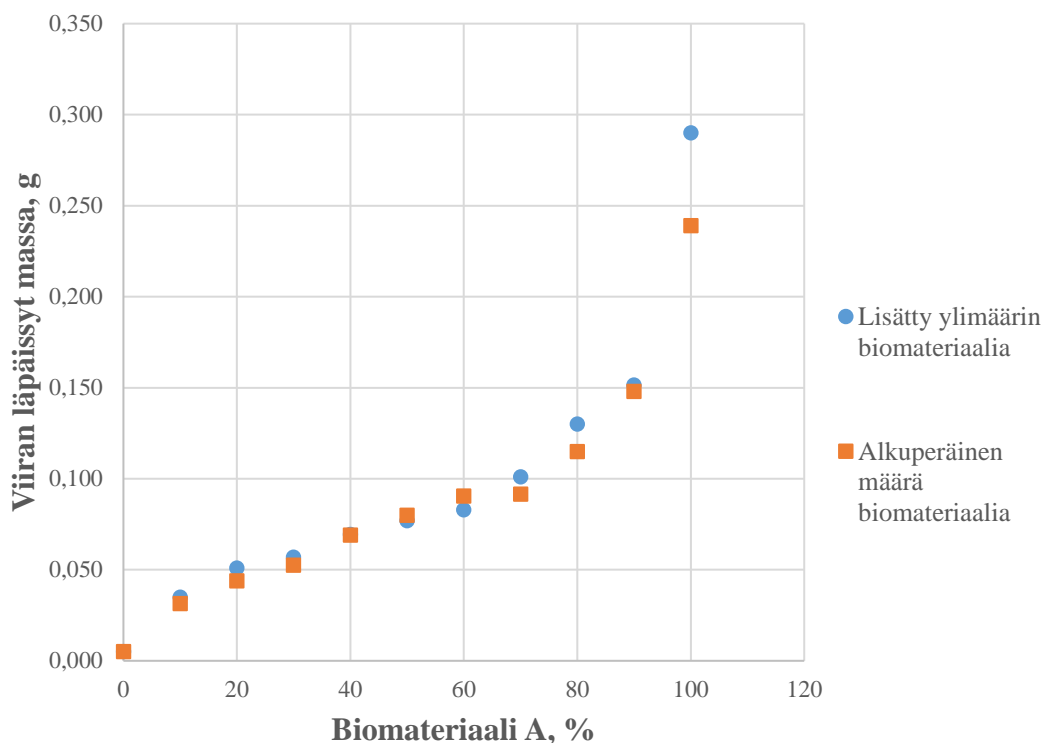
Mikäli massaseos suotautuu hyvin hitaasti, alkuvaiheen jälkeen ylivuotoputkeen ei kulkeudu käytännössä ollenkaan vettä ja SR-luku ei siten juurikaan muutu. Tästä voidaan päätellä, että SR-luku on sellaisenaan kyvytön kuvaamaan hyvin hitaasti suotautuvien massaseosten suotautumisnopeutta sekä jauhatustasetta.

SR-mittauksissa tapahtuvaa hienoaineen hävikkiä yritettiin kompensoida lisäämällä näytemassoihin biomateriaalia saman verran kuin sitä oli hävinnyt alkuperäisessä mittauksessa. Kokeista saadut tulokset on esitetty kuvassa 25. Kuvasta nähdään, että SR-lukua ei saatu nousemaan etenkin korkeissa biomateriaalipitoisuuksissa juuri ollenkaan. Muutenkin tulokset olivat hyvin samankaltaisia alkuperäisen mittauksen kanssa.



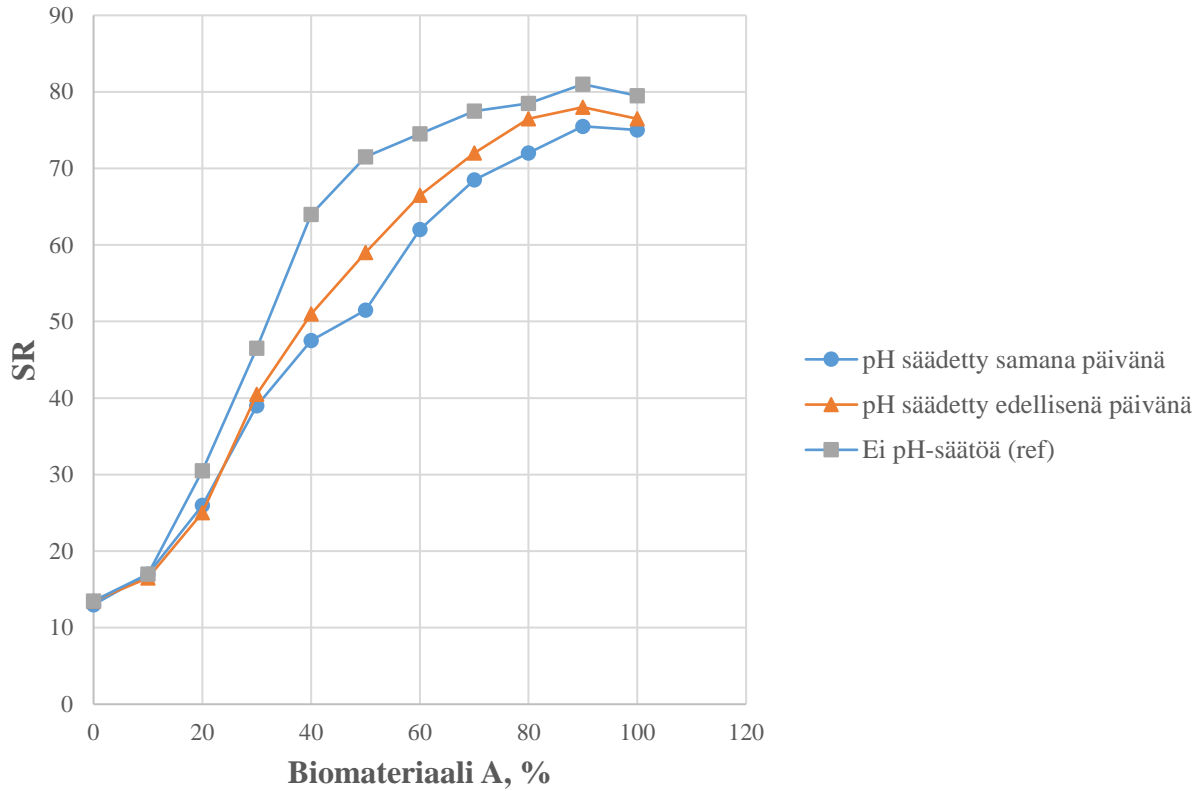
Kuva 25 Näytteiden SR-luvut massasulpun biomateriaali A -osuuden funktiona, kun hienoaineen hävikkiä (=viiran läpäissyt hienojakeen osuus) kompensoitiin lisäämällä massaseokseen ylimäärin biomateriaalia.

Odotetusti hienojakoista ainesta lisättäessä viiran läpi menneen massan määrä kasvoi hieman, etenkin biomateriaalipitoisuuden ollessa 100 %. Mittauksissa viiran läpi kulkeutuneen hienojakeen määrä on esitetty kuvassa 26. Tulosten perusteella voidaan todeta, että biomateriaalin lisääminen näytteisiin tarkoituksena kompensoida viiran läpi mennyttä hienojakoista materiaalia ei ole toimiva ratkaisu tällaisia massaseoksia SR-menetelmällä karakterisoidessa.



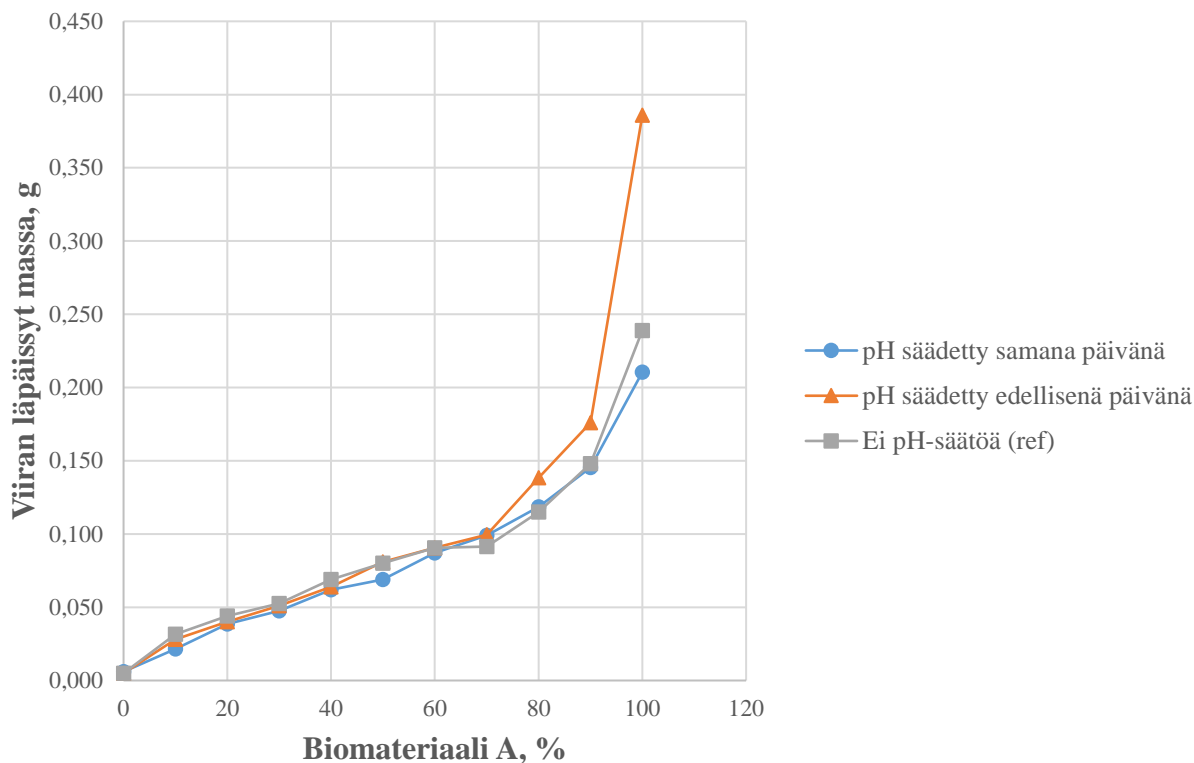
Kuva 26 SR-mittauksen aikana viiran läpi kulkeutunut massa massasulpun biomateriaaliosuuden funktiona, kun hienoaineen hävikkiä kompensoitiin lisäämällä massaseokseen ylimäärin biomateriaalia.

Kuvassa 27 on esitetty näytteiden SR-luvut, kun pH:n säätö on suoritettu 24 h ennen SR-mittauksia. Vertailun vuoksi kuvassa on esitetty myös SR-luvut massaseoksille, joiden pH on säädetty juuri ennen SR-mittausta. Kaikkien näytteiden pH-arvoiksi ennen SR-mittausta mitattiin 4 ± 0.1 yksikköä. Kuvasta 27 nähdään, että pH:n säätäminen edellisenä päivänä nostaa SR-lukua hieman. Tulos johtuu todennäköisesti siitä, että samana päivänä säädettäessä HCl toimii systeemissä lähinnä elektrolyytinä, kun systeemi ei ole vielä ehtinyt stabiloitua.



Kuva 27 Näytteiden SR-luvut massasulpun biomateriaali A -osuuden funktiona viitteellisessä pH:ssa 4 kun pH-säätö on tehty 24 h ennen SR-mittausta tai juuri ennen SR-mittausta.

Kuvassa 28 on esitetty viiran lävitse kulkeutuneen hienoaineen määrä SR-mittauksen aikana, kun massaseoksen pH-säätö (pH = 4) on tehty 24 h ennen mittausta tai samana päivänä SR-mittauksen kanssa. Kuvasta nähdään, että pH:n säätämisaikajohdalla ei ole merkittävää vaikutusta viiran läpi kulkeutuvan massan määrään.



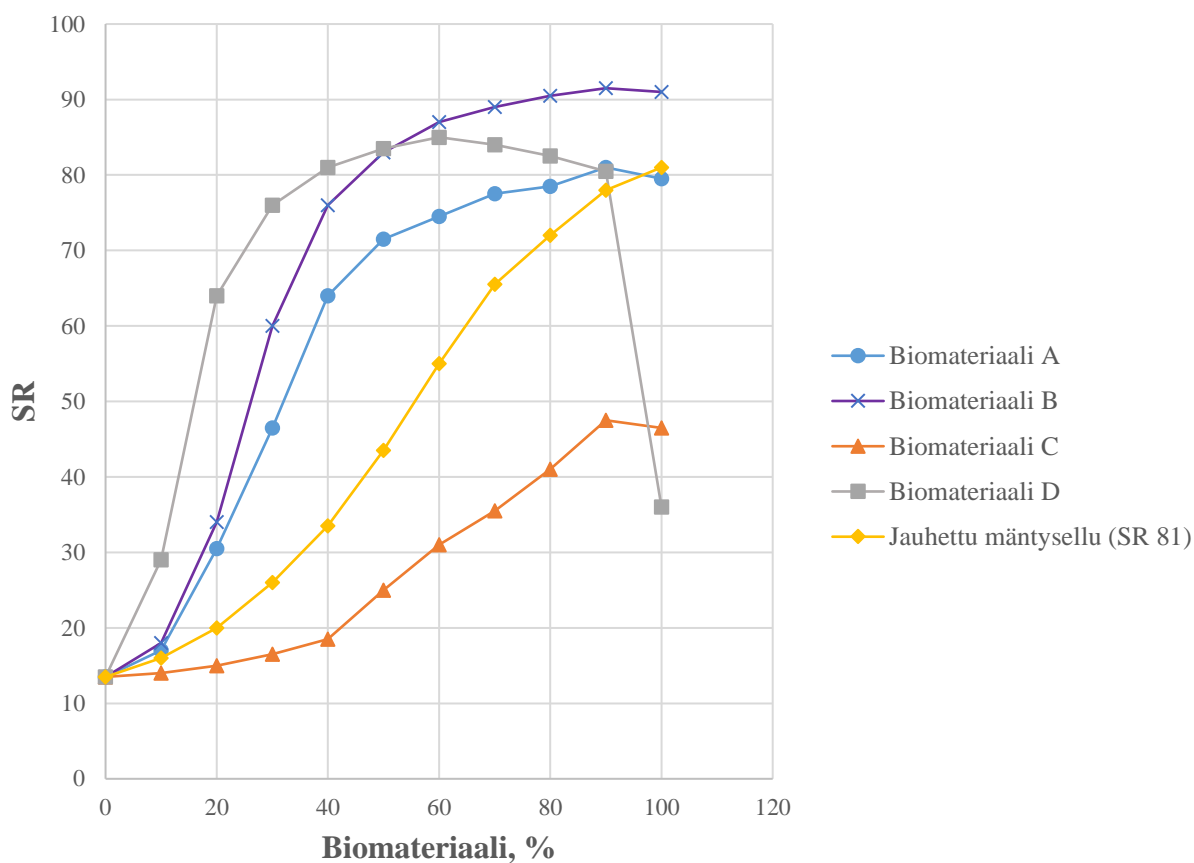
Kuva 28 Viiran läpi SR-mittauksen aikana kulkeutuneen hienoaineen määrä, kun näytteiden pH-säätö (pH = 4) on tehty 24 h ennen SR-mittausta tai juuri ennen SR-mittausta.

8.3 SR-mittaukset erilaisilla biomateriaaleilla

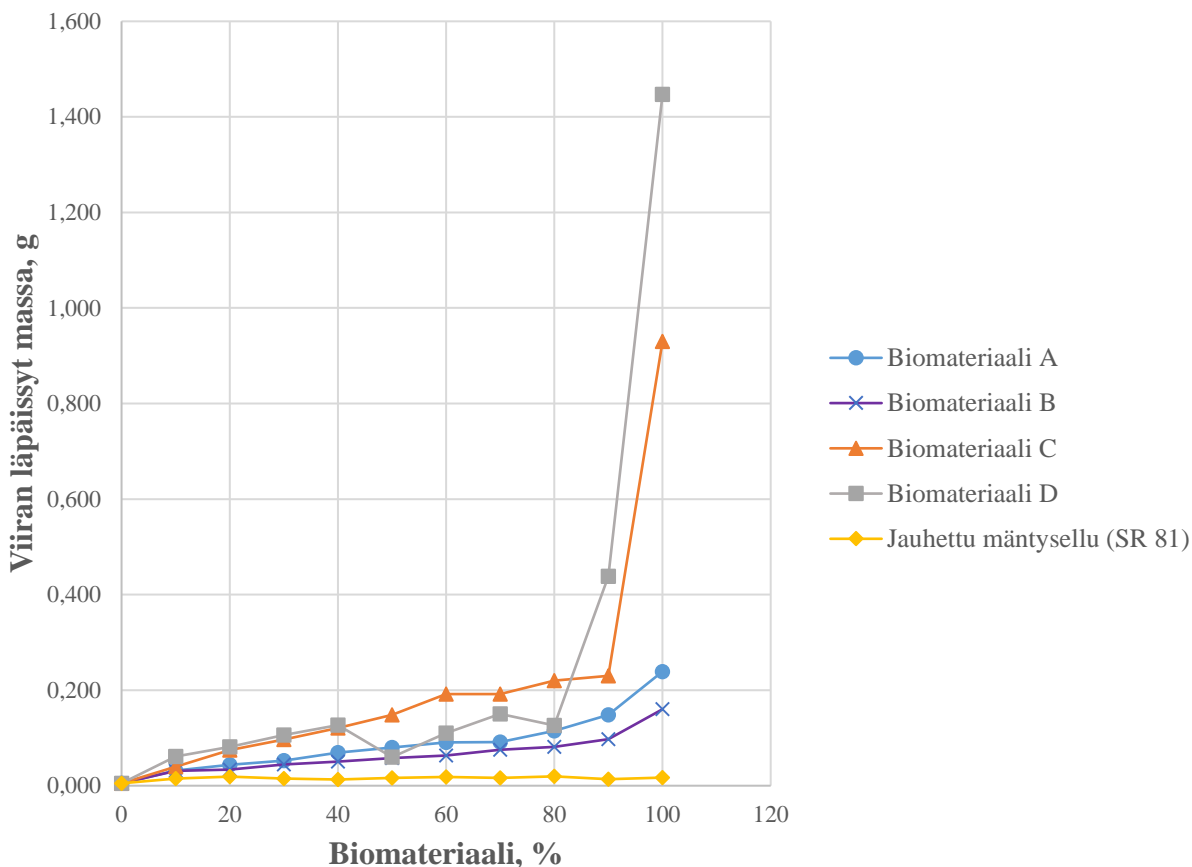
SR-mittauksia suoritettiin erilaisilla biomateriaaleilla, jotta saadaan selville käyttäytyvätkö kaikki hienojakoiset materiaalit SR-mittauksissa samalla tavoin kuin biomateriaali A. Materiaaleista otettiin myös SEM-kuvia suotautumismekanismien tutkimiseksi.

Kuvassa 29 on esitetty eri biomateriaalien ja jauhamattoman mäntykuidun seosten SR-luvut näytteiden biomateriaalipitoisuuden funktiona. Viiran läpi päässeiden hienoaineiden määrät on esitetty kuvassa 30. Kuvista nähdään, että jauhetun mäntykuidun ja jauhamattoman mäntykuidun seoksen ollessa kyseessä SR-luku kehittyy melko tasaisesti jauhamattoman mäntykuidun SR-arvosta jauhetun mäntykuidun SR-arvoon. Voidaan siis sanoa, että SR-mittauksella kyetään karakterisoimaan jauhetun mäntykuidun kaltaisia massoja. Sen sijaan biomateriaali B käyttäytyy SR-mittauksissa melko samoin kuin biomateriaali A. Tulos oli odotettavissa, sillä biomateriaali B on hyvin samankaltaista biomateriaalin A kanssa, mutta hienojakoisempaa. Biomateriaali D käyttäytyy muutoin samalla tavalla kuin biomateriaalit A ja B, mutta sen SR-luku laskee rajusti

näytteiden biomateriaalipitoisuuden ollessa 100 %. Tulos selittyy sillä, että suurilla biomateriaalipitoisuuksilla biomateriaalia D kulkeutuu viiran läpi todella paljon, jolloin suotautumista vastustava kakku jää hyvin ohueksi. Biomateriaali C puolestaan käyttäytyy hyvin erityyppisesti kuin muut materiaalit. Biomateriaali C on viiran läpäisyn perusteella eri biomateriaaleista hienojakoisinta, mutta se ei silti kykene pidättämään vettä yhtä hyvin kuin muut biomateriaalit. Syynä heikkoon vedenpidätyskykyyn voi olla esimerkiksi korkea viiran läpäisy tai vahva repulsio veden tai mäntykuidun kanssa.

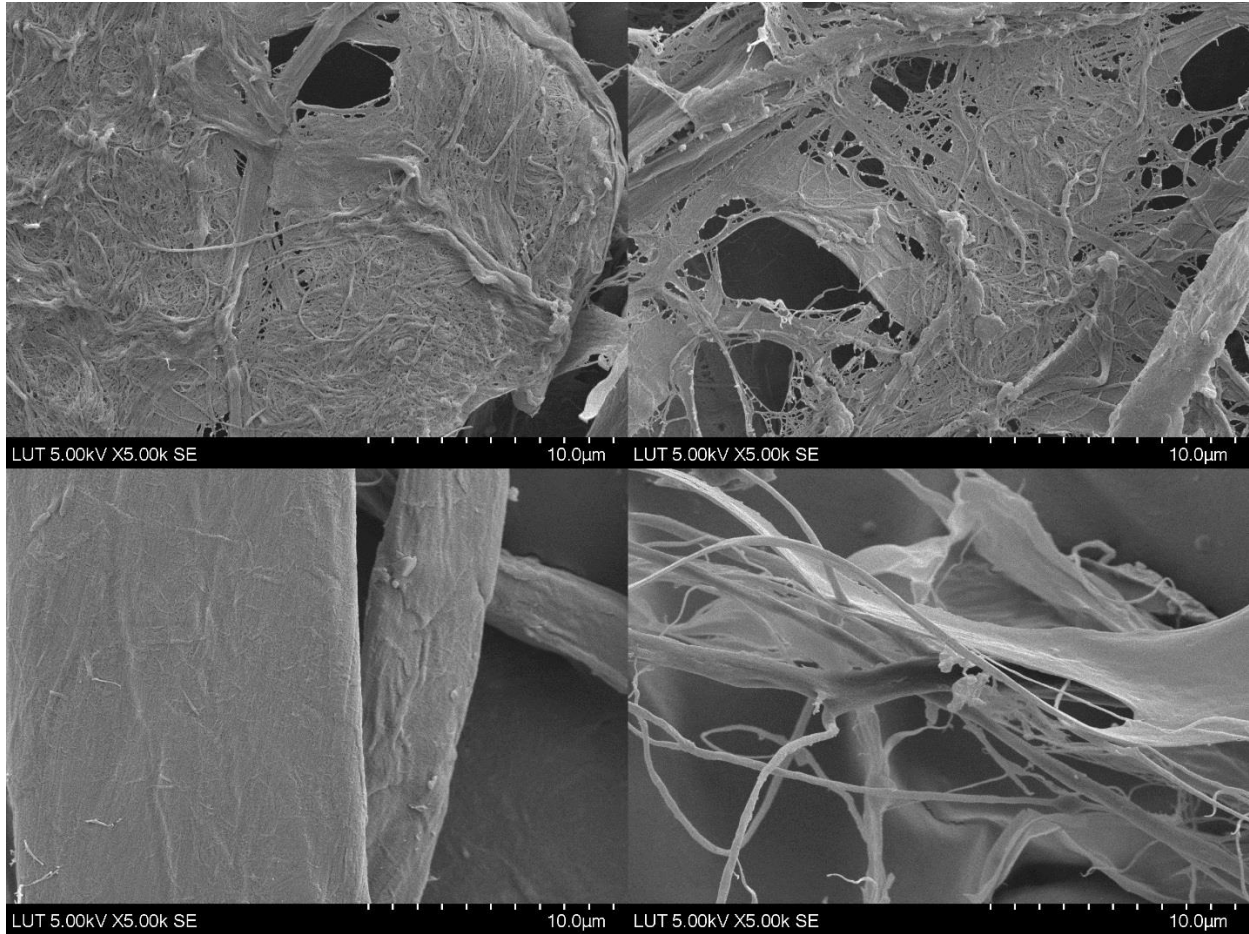


Kuva 29 Eri biomateriaalien ja mäntykuidun seosten SR-luvut näytteiden biomateriaalipitoisuuden funktiona.



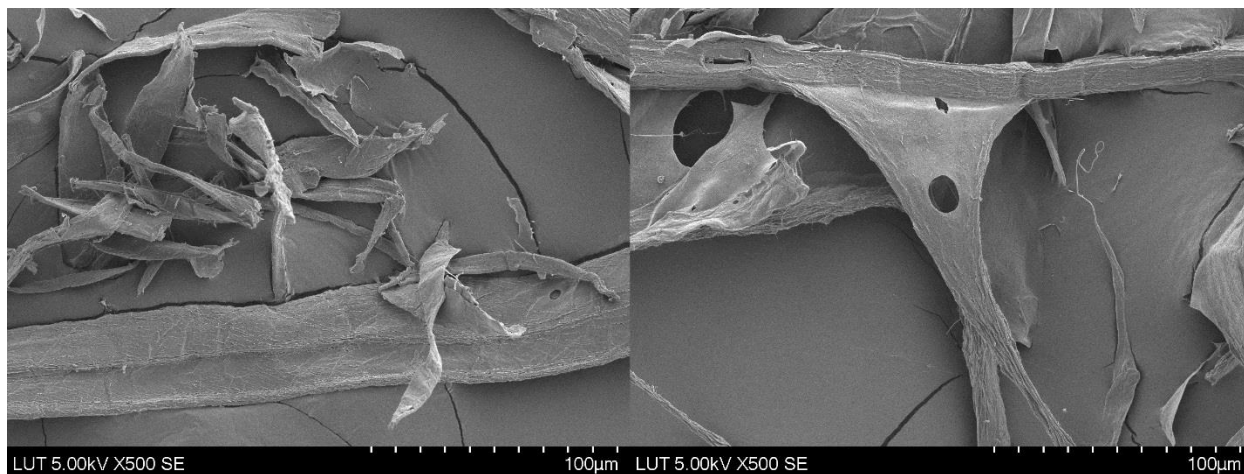
Kuva 30 SR-mittauksissa viiran läpi kulkeutuneen hienojakeen määrä näytteiden biomateriaalipitoisuuden funktiona eri biomateriaalien (A-D) ja jauhamattoman mäntykuidun seoksilla.

Eri biomateriaaleista otetut SEM-kuvat on esitetty kuvassa 31. Kuvasta nähdään, että kaikkien biomateriaalien fibrillit takertuvat toisiinsa muodostaen yhtenäisiä rakenteita. Kuten aiemmin todettiin, biomateriaalit A ja B ovat karkeajakoisempia kuin biomateriaali C, jonka yksittäisiä fibrillejä on hankala erottaa niiden muodostamista kokonaisuuksista. Biomateriaali D näyttää kuvassa lähinnä fibrilloitumattomalta kuidulta, mutta todennäköisesti fibrillit ovat pakkautuneet niin tiiviisti yhteen, että yksittäisiä säikeitä on vaikea erottaa. Materiaalit A ja B muodostavat pakastekuivatuksessa verkostoja, materiaali D tiiviitä pakkautumia ja materiaali C säikeitä sekä kalvoja.



Kuva 31 Pakastekuivattujen biomateriaalien SEM-kuvat (5000x suurennos). A= vasen yläkulma, B = oikea yläkulma, C = oikea alakulma ja D = vasen alakulma.

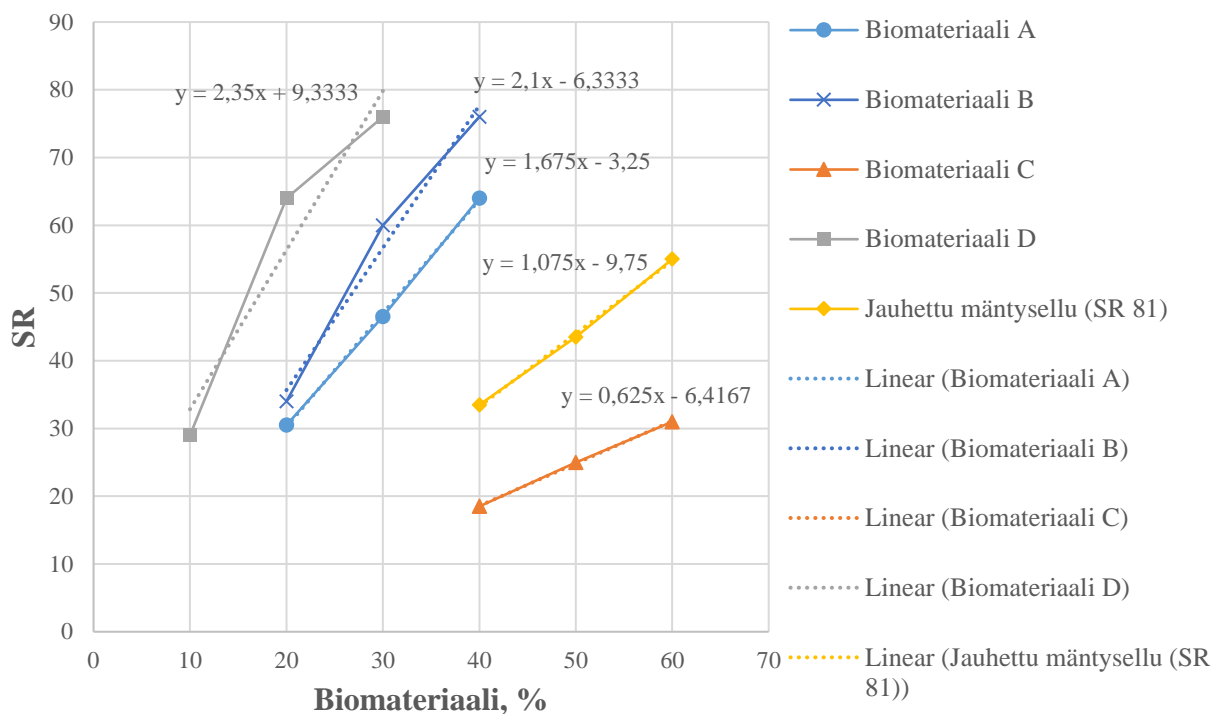
Biomateriaalit C ja D kuvattiin myös 50-50 seoksina jauhamattoman mäntykuidun kanssa (kuva 32). Kuvasta havaitaan, että biomateriaali C näyttää takertuvan mäntykuituun kiinni, biomateriaali D näyttäisi olevan irrallaan mäntykuidusta. Erilainen interaktio mäntykuidun kanssa selittää mitä todennäköisimmin biomateriaalien C ja D välille SR-mittauksissa muodostuvat merkittävät erot.



Kuva 32 SEM-kuvat biomateriaaleista C (oikealla) ja D (vasemmalla) kun ne on sekoitettu jauhamattomaan mäntykuituun (suurennos 500x).

1.1. Keinotekoisien SR-luvun luominen mittaustulosten avulla

Eräs mahdollisuus parantaa SR-mittauksen soveltuvuutta erittäin hienojakoisille massoille voisi olla hienojakoista massaa ja jauhamatonta massaa yhdistelemällä saatavien SR-käyrien tarkempi analysointi. Esimerkiksi SR-käyrän jyrkimpään kohtaan voitaisiin piirtää tangenttisuora, jonka avulla voitaisiin määrittää teoreettinen SR-luku hienojakeelle tangenttisuoran ja suoran $x = 100\%$ leikkauspisteestä. Teoreettisen SR-luvun määrittämistä on havainnollistettu kuvassa 33. Kuvan 33 teoreettiset SR-luvut ovat lähinnä suuntaa antavia ja tarkempiin määrittäisiin vaadittaisiin lisää mittauspisteitä SR-käyrien jyrkästi nouseville lineaarisille alueille.



Kuva 33 Teoreettisten SR-lukujen määrittäminen SR-käyristä ekstrapoloimalla. Teoreettinen SR-luku saadaan siitä kohdasta, jossa SR-käyrän jyrkästi nousevien lineaaristen alueiden kautta piirretty suora kohtaa 100 %:n biomateriaalipitoisuuden.

Kuten kuvasta 33 nähdään, biomateriaalin A teoreettiseksi SR-luvuksi tulisi siis 167.5. Tämä ei tietenkään ole mahdollista todellisessa SR-mittauksessa, jossa asteikon ylin arvo on 100. Kuvasta nähdään myös, että kaikilla muilla massoilla paitsi biomateriaalilla D ja pitkälle jauhetulla mäntymassalla teoreettinen SR-luku kohoaa reilusti yli sadan. Biomateriaali D kuitenkin suotautui hitaasti, vaikka sen SR-luku jäi matalaksi. Lisäksi tätä materiaalia (D) kulkeutui erittäin paljon viiran läpi. On mahdollista, että teoreettinen SR-luku kuvaa suotautuvuusominaisuuksien lisäksi myös hienojakeen ja kuidun interaktioiden voimakkuutta, mikä on syytä ottaa huomioon tuloksia tulkittaessa. On suositeltavaa siis myös titrata hienoainesta varausten selvittämiseksi tai ottaa siitä SEM-kuvia, mikäli teoreettinen SR-luku on erityisen matala tai korkea, tai mikäli tutkittava biomateriaali on ominaisuuksiltaan tuntematonta.

9 Johtopäätökset

Tässä diplomityössä tarkoituksena oli selvittää SR-mittauksen soveltuvuutta hienojakoisten massojen suotautuvuusmäärittelyyn ja kehittää parannusehdotuksia olemassa olevaan standardimenetelmään. Hienojakoisten massojen karakterisoinnissa ongelmana olivat laitteen mittausalueen vajavaisuus sekä hienojakoisen materiaalin kulkeutuminen viiran läpi.

Koska hienojakoisten massojen SR-mittauksissa havaitut ongelmat (samankaltaiset tulokset massasta riippumatta, hidas vedenpoisto, hienoaineen kulkeutuminen viiran lävitse) esiintyvät etenkin SR-asteikon yläpäässä, laboratoriokokeissa lähdettiin etsimään järkeviä keinoja SR-luvun pienentämiseen keinotekoisesti. Pienentämällä SR-lukua haettiin enemmän liikkumavaraa SR-asteikon yläpäähän, sillä teoreettisesti kuitumassan SR-luvun tulisi kasvaa koko ajan hienojakoisen aineksen osuuden ja fibrilloitumisasteen noustessa.

Saatujen tulosten perusteella SR-lukua pystytään keinotekoisesti pienentämään lisäämällä näytteeseen suoloja tai suorittamalla SR-mittaus heti näytteen valmistamisen jälkeen. Vaikka SR-luku pieneni em. menetelmillä, SR-luvun kasvaminen tasoittui biomateriaalipitoisuuden kasvaessa siten, että biomateriaalipitoisuuden ollessa 70-100 %, SR-luku pysyi käytännössä samana. Koska SR-luku tasoittui vakioarvoon, SR-mittauksella ei voitu edelleenkään tehdä päätelmiä massan suotautuvuudesta biomateriaalipitoisuuden ollessa yli 60 %.

Toinen ongelma, joka ilmeni mitattaessa biomateriaalipitoisten massojen SR-lukuja, oli massan hienoaineen kulkeutuminen SR-laitteen viiran lävitse. Viiran läpi kulkeutuva hienojakoisen aines vähentää viiran päälle jäävän massan määrää ja siten parantaa vedenpoistoa sekä laskee SR-lukua. Viiran läpäisseen hienojakeen määrä oli vain 0 – 4 % kun biomateriaalipitoisuus oli matala, mutta biomateriaalipitoisuuden kasvaessa viiran läpäisseen hienojakeen määrä nousi paikoin jopa neljäsosaan lisätyn biomateriaalin määrästä.

Hienojakoista ainesta ja vettä menee SR-mittauksen alussa viiran läpi erityisen paljon, kun kuitukakku ei ole vielä ehtinyt muodostua. Läpäisy on alussa nopeaa, koska kuitukakku muodostaa suurimman osan SR-mittauksen suotautumisvastuksesta. Alussa tapahtuvan läpäisyn aikana vettä ja hienoainesta menee viiran läpi yhteensä noin 100-150 millilitraa. Näin ollen vettä ei kulje SR-mittauksen aikana poistoputkesta muulloin kuin aivan mittauksen alussa. Tällä alkuläpäisyllä on

merkitystä erityisesti, kun biomateriaalipitoisuus on 100 % tai kun SR-luku on korkea. Tällöin kaikista mittauksista saadaan samankaltaisia tuloksia.

SR-käyriä ekstrapoloimalla saatiin aikaiseksi suoria, joilla voidaan mahdollisesti kuvata kunkin hienojakeen suotautuvuutta suhteessa muihin hienojakeisiin. Mikäli mittauksissa käytetty jauhamaton mäntysellu vakioitaisiin yhdessä mittaus- ja laskentaproseduurin kanssa, voitaisiin keinotekoista SR-lukua käyttää laajemminkin eri hienojakeiden vertailuun. Lupaavuudestaan huolimatta menetelmä vaatii kuitenkin vielä testaamista ja hiomista, sillä suotautuvuuden lisäksi tuloksiin vaikuttaa todennäköisesti myös kuidun ja hienoaineen keskinäinen vuorovaikutus.

Käytetyistä biomateriaalilaaduista otetuista SEM-kuvista kävi ilmi, että biomateriaalit A-C muodostavat hyvin fibrillimäisiä rakenteita siinä missä biomateriaali D on varsin hiutalemainen. Biomateriaali D ei myöskään näyttäisi tarttuvan mäntykuituun samalla tavalla kuin muut biomateriaalilaadut. On siis perusteltua olettaa, että biomateriaali D ei tartu suodatettaessa kuituverkon seinämiin vaan valuu helposti kuituverkon ja viiran lävitse. Koska biomateriaali D ei takerru kuituverkkoon, myös kuituverkon huokokset pysyvät auki, jolloin vesi läpäisee kuituverkon helposti ja massan suotautuvuus on hyvä. Nämä havainnot ovat linjassa saatujen keinotekoisien SR-lukujen kanssa. On siis perusteltua sanoa, että ekstrapoloimalla saatuja keinotekoisia SR-lukuja voidaan käyttää jonkinlaisena työkaluna massojen suotautuvuuksia arvioidessa.

Tässä työssä saavutetut tulokset osoittavat, että biomateriaalin kulkeutumista viiran läpi ei ole helppoa kompensoida pelkästään näytteiden ominaisuuksia muuttamalla, muuta biomateriaalia kuituun sekoittamalla tai mittausproseduuria säätämällä. Nämä rajoitteet huomioon ottaen voidaan ajatella, että voisi olla hyödyllistä kokeilla tehdä fysikaalisia muutoksia laitteen rakenteeseen. SR-luku kuvaa massan suotautuvuutta eli kuinka pitkään ja kuinka paljon viiran pinta-alan läpi kulkee enemmän vettä kuin pohja-aukon läpi. Tästä seuraa, että periaatteessa SR-laitteen pohja-aukon kokoa voitaisiin pienentää, jolloin laite muuttuisi herkemmäksi hitaasti suotautuville massoille ja vähemmän herkäksi nopeasti suotautuville massoille. Pohja-aukon pienentäminen voisi siis tuoda enemmän eroja SR-asteikon yläpäähän ja mahdollisesti pienentäisi niitä asteikon alapäässä, mikä auttaisi etenkin hienojakoisten massojen karakterisoinnissa.

Toinen mahdollinen fysikaalinen muutos SR-laitteeseen olisi viiran tiheyden suurentaminen, jotta viiran läpi kulkeutuisi vähemmän hienojakoinen ainesta. Tiheämmän viiran haittana on, että se hidastaa veden kulkeutumista viiran läpi, mikä puolestaan tekee SR-mittauksesta vähemmän

herkän hitaasti suotautuville massoille. Tiheämmän viiran käyttö vaatisi siis pohja-aukon pienentämistä entisestään, mikä oletettavasti pidentäisi mittausten kestoa huomattavasti. Tiheämpää viiraa käytettäessä vaarana on myöskin suotautumisen täydellinen lakkaaminen kuitujen ja hienojakoisen materiaalin tukkiessa viiran. Joka tapauksessa tiheämmän viiran käyttö on pohja-aukon pienentämisen ohella kokeilemisen arvoinen keino suoritettaessa SR-mittauksia hienojakoisille massoille.

10 Lähteet

Aaltonen, P. 1983. Sulpun suotautuminen. Paperin valmistus III, Osa 1. 2 painos. Arjas, A. (toim.). Turku: Suomen Paperi-insinöörien yhdistys ry. s. 121-149.

Aaltonen P. 1991. Kuituraaka-aineen ja paperin testausmenetelmiä. Otatieto 492. Helsinki. s. 128

Aaltonen, P., von Pfaler & Ryti, N. 1983. Rainanmuodostus. Paperin valmistus III, Osa 1. 2 painos. Arjas, A. (toim.). Turku: Suomen Paperi-insinöörien yhdistys ry. s. 551-606

Aguiar, H. & Filho, R. 1998. Modeling and optimization of pulp and paper processes using neural networks. *Computers & Chemical Engineering*, vol. 22, supplement 1, pp. 981-984.

Alén, R. 2000. Structure and chemical composition of wood. In: P. Stenius (Ed.) *Forest Products Chemistry, Papermaking Science and Technology*, Book 3. Fapet Oy, Jyväskylä, Finland, pp. 12-57.

Antunes, E., Garcia, F., Ferreira, P., Blanco, A., Negro, C. & Rasteiro, M. 2008. Use of new branched cationic polyacrylamides to improve retention and drainage in papermaking. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 47. no. 23, pp. 9370-9375.

Bäckström, M. 2010. Influence of counter-ions to the charged groups on the refinability of never-dried bleached pulps. *Bioresources*. no. 5, vol. 4, pp. 2751-2764.

Caulfield, D. 1980. *Interactions at the Cellulose-Water Interface*. Paper Science & Technology: The Cutting Edge. Institute of Paper Chemistry.

Cheng, Q., Wang, J., McNeel, J. & Jacobson, P. 2010. Water Retention Value measurements of cellulosic materials using a centrifuge technique. *BioResources*, vol. 5, no. 3, pp. 1945-1954.

Clark, F. 1931. The Development of Freeness Testers. *Paper Trade Journal*. Vol. 92, pp. 42-48. (TAPPI-osio)

Clark, J. 1985. *Pulp Technology and Treatment for Paper*. 2. painos. San Francisco, Miller Freeman Publications Inc. pp. 585-589.

Dienes, D., Kemény, S., Egyházi, A. & Réczey, K. 2005. Improving the capability of the Schopper-Riegler freeness measurement. *Measurement*, vol. 38, pp. 194-203.

Diniz, J., Gil, M. & Castro, J. 2004. Hornification – its origin and interpretation in wood pulps. *Wood Science and Technology*, vol. 34, pp. 489-494.

Ebeling, K. 1983. Puukuidun vesisorptio ja turpoaminen. Paperin valmistus III, Osa 1. 2 painos. Arjas, A. (toim.). Turku: Suomen Paperi-insinöörien yhdistys ry. s. 47-66.

Geman, H. 2014. *Agricultural Finance: From Crops to Land, Water and Infrastructure*. John Wiley & Sons. pp. 158-164.

Gigac, J. & Fiserova, M. 2008. Influence of pulp refining on tissue paper properties. *Tappi Journal*, vol. 7, no. 8, pp. 27-32.

Greve, T., Pachniewski, J. & Göttching, L. 1987. Schopper-Riegler-Messung und Wasserqualität. *Wochenblatt für Papierfabrikation*, no. 11/12, pp. 493-498.

Grignon, J. & Scallan, A. 1980. Effect of pH and Neutral Salts upon the Swelling of Cellulose Gels. *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 25, pp. 2829-2843.

Gröndahl, M. 2005. *Effects of Molecular Architecture of Xylans on Material Properties*. Doctoral Thesis, Chalmers University of Technology.

Haarla, A. 2000. Printing and writing papers. In: H. Paulapuro (Ed.) *Paper and Board Grades*. Papermaking Science and Technology, Book 18. Fapet Oy, Jyväskylä, Finland, pp. 14-53.

Huiren, Hu., Yufeng, X. & Shulan, S. 1993. Effect of water quality in freeness testing. *Tappi Journal*, vol. 76, no. 10, pp. 135-138.

Hull, J. 2010. Let Freeness Ring: The Canadian Standard Freeness Tester as Hegemonic Engine. *Spontaneous Generations: A Journal for the History and Philosophy of Science*, vol. 4, no. 1, pp. 61-70.

Hägglom-Ahnger, U. & Komulainen, P. 2006. Paperin ja kartongin valmistus. s. 24-25, 113-115

Ingmanson, L. 1951. *Investigation of the mechanism of water removal from pulp slurries*. Doctoral Thesis, Lawrence College, Appleton, Wisconsin, 119 pp.

- Isotalo, K. 2004. Puu- ja sellukemia. 3. Painos. Opetushallitus.
- Kalliokoski, J. 2011. Models of filtration curve as a part of pulp drainage analyzers. Doctoral Thesis, University of Oulu, 135 pp.
- Kang, T. & Paulapuro, H. 2006. Characterization of Chemical Pulp Fines. Tappi Journal, vol. 5, no. 2, pp. 25-28.
- Kangas, H. 2014. Opas selluloosananomateriaaleihin. VTT:n opas, 89 pp.
- Kucner, M., Przybysz, P., Dubowic, M., Przybysz, K., Małachowska, E. 2016. The impact of storage conditions of pulp on its susceptibility to refining and properties of fibers. Materials, Methods & Technologies, vol. 10, pp. 224-231.
- Kumar, P., Wei, H., Ramarao, B. & Doshi, M. 1996. A Model for Freeness Measurement of Papermaking Suspensions. Chemical Engineering Community, vol. 152-153, pp. 287-306.
- Lahtinen P., Liukkonen S., Pere J., Sneck A. & Kangas H. 2014. A comparative study of Fibrillated Fibers from Different Mechanical and Chemical Pulp. BioResources, no. 2, vol. 9, pp. 2115-2127.
- Lyytikäinen, K. 2017. Removal of xylan from birch kraft pulps and the effect of its removal on fiber properties, colloidal interactions and retention in papermaking. Doctoral Thesis, LUT Lappeenranta University of Technology, Lappeenranta, Finland, 105 pp.
- Maloney, T. 2015. Network swelling of TEMPO-oxidized nanocellulose. Holzforschung, no. 69, vol. 2, pp. 207-213.
- Minor, J. 1994. Hornification – its origin and meaning. Progress in Paper Recycling, vol. 3, no. 2, pp. 93-95.
- Mousavi, P. 2007. A novel approach to characterizing pulp fibres using pressure filtration and an interpretation of Canadian Standard Freeness.
- Page, D. 1989. The Beating of Chemical Pulp – the Action and the Effects. Pulp and Paper Research Institute of Canada.
- Paper Research Material Inc. 2017. Description of the Dynamic Drainage Jar. [Verkkolähde]. Saatavilla: <http://www.brittjar.com/product.html>

PubChem. 2018. Carboxymethylcellulose Sodium. [Verkkolähde]. Saatavilla: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/23706213#section=Top>

PulpEye. 2018. Dynamic Drainage Analyzer 5. [Verkkolähde]. Saatavilla: http://www.pulpeye.com/products/dynamic_drainage_analyzer_5/

Puuinfo. 2018. Puulajit. [Verkkolähde]. Saatavilla: <https://www.puuinfo.fi/puutieto/puulajit>

Saukkonen, E., Lyytikäinen, K. & Backfolk, K. 2012. Alkaline xylan extraction of bleached kraft pulp – effect of extraction time on pulp chemical composition and physical properties. Tappi Journal, vol. 11, no. 4, pp. 37-43.

Schmied, F., Teichert, C., Kappel, L., Hirn, U., Bauer, W. & Schennach, R. 2013. What holds paper together: Nanometre scale exploration of bonding between paper fibres. Scientific Reports, vol. 3, no. 2432, pp. 1-5.

Sjöström, E. 1989. Origin of charge on cellulosic fibers. Nordic Pulp & Paper. no 2. vol 4.

Swodzinski, P. & Doshi, M. 1986. Mathematical Models of Canadian Standard Freeness (CSF) and Schopper-Riegler Freeness (SR). IPC Technical Paper Series, no. 172.

Wang, X., Maloney, T. & Paulapuro, H. 2003. Internal fibrillation in never-dried and once-dried chemical pulps. Appita Journal, vol. 56, no. 6, pp. 455-459.

Wegner, T., Springer, A. & Chandrasekaran, S. 1984. Single procedure for measuring drainage, retention, and response to vacuum of pulp slurries. Tappi Journal, vol. 67, no. 4, pp. 124-126.

Young, R. 2002. Cross-Linked Cellulose and Cellulose Derivatives. Textile Science and Technology. vol. 13, pp. 233-281.