

# DIPLOMITYÖ

Alexi Sillanpää

2020

LUT-Yliopisto

School of Engineering Science

Master's Programme in Chemical Engineering and Water Treatment

Alexi Sillanpää

Uuteainehallinnan tehostaminen sellutehtaan pesulinjalla

Diplomityö, 2020

Työn ohjaaja: DI Sanna Kyllönen

Työn tarkastajat: Professori Tuomas Koiranen, Vanhempi tutkija Eeva Jernström

## **TIIVISTELMÄ**

LUT-yliopisto

LUT School of Engineering Science

Master's Programme in Chemical Engineering and Water Treatment

Aleksi Sillanpää

### **Uuteainehallinnan tehostaminen sellutehtaan pesulinjalla**

Diplomityö

2020

88 sivua, 50 kuvaa, 7 taulukkoa ja 6 liitettä

Tarkastajat: Professori Tuomas Koiranen, Vanhempi tutkija Eeva Jernström

Avainsanat: Uuteaineet, pihka, sellun valmistus, ruskean massan pesu

Tämän diplomityön tarkoituksena oli kartoittaa lipofiilisten ja neutraalien uuteaineiden peseytyvyyttä sellutehtaan pesulinjalla sekä siirtymistä yksikköprosessien välillä massan ja suodoksien mukana. Työssä keskityttiin koivusellun valmistukseen ja koivupuun lipofiilisiin uuteaineisiin. Teoriaosuudessa on esitelty koivupuun yleisimpiä uuteaineita, massatehtaan pesulinjan prosessi, uuteaineiden aiheuttamia ongelmia, uuteaineiden käyttäytymistä eri prosessivaiheissa ja siihen vaikuttavia tekijöitä. Soveltavassa osuudessa on tutkittu Metsä Fibren biotuotetehtaan uuteainetasoja massatehtaan ruskealla puolella ja niiden muuttumista koivujaksojen aikana. Uuteainemäärityksiä varten prosessista otettiin massa- sekä suodosnäytteitä, joille suoritettiin kaasukromatografia ja massaspektrometria. Analyysituloksiin perustuen tehtiin myös massatehtaan ruskean puolen uuteainetaseet. Analyysituloksien ja uuteainetaseiden avulla pyrittiin löytämään prosessista keskeisimmät alueet ja prosessiolosuhteiden muutokset uuteaineiden poistettavuuden kannalta. Analyysitulosten perusteella prosessissa todettiin esiintyvän kasvavia määriä tahmaavia uuteainekomponentteja. Soveltavassa osuudessa suoritettiin myös tehdaskoeajo, jossa hartsisaippuaa annosteltiin myös ruskean massan pesuvaiheeseen keitinpesun lisäksi. Uuden hartsisaippuan annostelupaikan avulla rasva- ja hartsihappojen välisen suhteen heittäilyä saatiin tasoitettua, mikä vaikutti positiivisesti uuteaineiden poistettavuuteen ruskean massan pesussa. Suljetulla vesikierrolla ja hartsisaippua-annoksen määrällä näytti olevan suuri vaikutus uuteaineiden käyttäytymiseen ja poistumiseen prosessissa. Nykyaikainen entistä suljetumpi sellutehtaan vesikierto näyttäisi analyysitulosten perusteella kumuloivan uuteaineita suodoskiertoihin.

## **ABSTRACT**

LUT-University  
LUT School of Engineering Science  
Master's Programme in Chemical Engineering and Water Treatment

Aleksi Sillanpää

### **Enhancement of wood resin and extractives control in pulp washing line**

Master's Thesis

2020

88 pages, 50 figures, 7 tables and 6 appendices

Examiners: Professor Tuomas Koironen, Senior Researcher Eeva Jernström

Key words: Extractives, wood resin, pulp production, brownstock washing

The purpose of this thesis was to study the washability of lipophilic and neutral extractives and their transition between unit processes via pulp and filtrates in the pulp mill washing line. The work focused on the production of birch pulp and the extractives of birch wood. The theoretical part presents the most common extractives of birch wood, the process of the pulp mill washing line, the problems caused by wood extractives, the behavior of extractives at different process stages and the factors influencing them. In the experimental part, Metsä Fibre's bioproduct mill extractive levels and their changes during the birch periods on the brownstock side of the pulp plant were studied. Pulp and filtrate samples were taken from the process, and they were analyzed with gas chromatography and mass spectrometry. Material balances of extractives in brownstock area were determined based on the results of analyses. From analysis results and material balances, the most important and versatile areas of the process in means of extractives control were identified. Changes in process conditions in terms of extractives removal were also studied. Based on the results of the analysis, increasing amounts of tacky extractive components were found to be present in the process. A factory test run was also performed in the experimental part, in which the resin soap was fed also into the brownstock washing phase in addition with digester feed. With the new resin soap dispense, the sway in the fatty- and resin acid ratio became more moderate, which had a positive effect on the removability of the extractives in the brownstock washing. The closed water circuit and the amount of resin soap dose appeared to have a large effect on the behavior and removal of the extractives in the process. Based on the results of the analysis, a modern, more closed pulp mill water cycle would seem to accumulate extractives in the filtrate circuits.

## **Alkusanat**

Tämä diplomityö tehtiin Metsä Fibre Oy:n biotuotetehtaan toimeksiantona Äänekoskella syksyn 2019 ja kevään 2020 välisenä aikana. Kiitän Raili Koposta mielenkiintoisesta ja haastavasta diplomityöaiheesta, jossa pääsi yhdistämään yliopisto-opintojen aikana opittuja tietoja kesätöiden sellutehtailta opittujen taitojen kanssa. Haluan myös kiittää Sanna Kyllöstä selkeästä työn ohjaamisesta ja aiheen pitämisestä aisoissa. Kiitokset kuuluvat myös massatehtaan väelle, jotka auttoivat työssä tehtyjen toimenpiteiden ideoinnissa ja toteutuksessa. Kiitän myös esimiehiäni Janne Rantasta sekä Minna Nymania, jotka järjestivät erinomaiset puitteet tehdä lopputyötä. Erityismainintana myös kiitos kanssaloopputyöntekijä Santtu Heinospelä sekä LIKE:n porukalle, joiden kanssa lopputöidemme asioita mietittiin yhdessä ilta myöhäänkin.

Kiitän myös professori Tuomas Koirasta ja vanhempi tutkija Eeva Jernströmiä työn ohjaamisesta.

Diplomi-insinöörin nimike tuntui hyvin kaukaiselta ajatukselta, kun syksyllä 2015 astuin ensimmäisiä kertoja Lappeenrannan teknillisen yliopiston eli nykyisen LUT-yliopiston pääovista sisään. Tätä työtä tehdessä tuo 5 vuoden opiskelu-aika tuntuikin jo silmänräpäykseltä. Yliopisto-opintojen ja Lappeenrannassa asumisen aikana tuli koettua paljon kaikenlaista ja hankittua mitä hienoimpia ystävyys-suhteita ja kontakteja. Kiitos myös Kemiantekniikan killalle, joka tarjosi opiskelun ohelle sitä oikeanlaista kemiaa.

Lopuksi haluan myös antaa suurimmat kiitokset perheelleni ja läheisilleni, jotka olivat tukenani koko opiskeluajan. Teidän kannustuksella oli sanoinkuvailematon rooli jaksamisessani ja siinä, että minustakin pystyi joskus tulemaan diplomi-insinööri.

Ottaako Herra Maisteri pullaa? – kysyttiin vanhoissa suomalaisissa elokuvissa. Nyt kysymykseen voi vastata.

Lappeenrannassa 26.4.2020

*Alexi Sillanpää*

## Sisällysluettelo

<b>SYMBOLI- JA LYHENNELUETTELO .....</b>	<b>9</b>
<b>1. Johdanto.....</b>	<b>10</b>
<b>2. Tutkimuskysymys .....</b>	<b>11</b>
<b>3. Massatehtaan esittely .....</b>	<b>12</b>
<b>3.1. Pesemö.....</b>	<b>13</b>
<b>3.2. Pesuteoria.....</b>	<b>14</b>
<b>3.3. DD-pesurit.....</b>	<b>15</b>
<b>4. Uuteaineet .....</b>	<b>16</b>
<b>4.1. Uuteaineet koivussa.....</b>	<b>17</b>
<b>4.2. Rasvat ja rasvahapot .....</b>	<b>18</b>
<b>4.4. Terpeenit, terpenoidit ja sterolit .....</b>	<b>20</b>
<b>4.5. Hartsihapot .....</b>	<b>22</b>
<b>5. Uuteaineiden käyttäytyminen prosessissa.....</b>	<b>23</b>
<b>5.1. Misellien toiminta uuteaineiden poistossa .....</b>	<b>24</b>
<b>5.1.1. Amfiifilit ja itseohjautuvuus.....</b>	<b>24</b>
<b>5.1.2. Misellien muodostuminen ja cmc-piste .....</b>	<b>25</b>
<b>5.1.3. Solubilisaatio.....</b>	<b>27</b>
<b>5.2. Keitto ja keitinpesu .....</b>	<b>29</b>
<b>5.2.1. Alkalin vaikutus .....</b>	<b>30</b>
<b>5.3. Ruskean massan pesu .....</b>	<b>32</b>
<b>5.3.1. Lämpötila .....</b>	<b>32</b>
<b>5.3.2. Ionivahvuus.....</b>	<b>33</b>
<b>5.3.3. Rasva- ja hartsihappojen suhde.....</b>	<b>35</b>
<b>5.4 Happivaihe.....</b>	<b>37</b>
<b>5.5. Lisäkemikaalit .....</b>	<b>37</b>
<b>5.5.1. Pinta-aktiiviset aineet.....</b>	<b>38</b>
<b>5.5.2. Talkki .....</b>	<b>38</b>

5.5.3. Hartsisaippua.....	39
5.5.4. Vaahdonestoaineet .....	39
5.6. Kalsium .....	40
6. Suljettu vesikierto .....	43
KOKEELLINEN OSUUS .....	45
7. Uuteaineiden määrittäminen .....	46
7.1. Näytteidenottosuunnitelma .....	46
7.2. Käytetyt analyysimenetelmät ja uuteainemääritykset.....	49
7.2.1. Massanäytteet .....	49
7.2.2. Mustalipeä- ja suodosnäytteet.....	50
7.3. Analyysitulokset .....	51
7.3.1. Massanäytteiden kokonaisuuteainemäärät.....	51
7.3.2. Massanäytteiden komponenttiosuudet.....	53
7.3.3. Massanäytteiden rasva- ja hartsihapposuhte .....	56
7.3.2. Mustalipeä- ja suodosnäytteiden kokonaisuuteainemäärät .....	59
7.3.2. Mustalipeä- ja suodosnäytteiden komponenttiosuudet.....	61
7.4. Prosessivaiheiden uuteainereduktiot .....	66
7.5. Prosessin epävarmuuslähteet .....	70
8. Uuteainetaseet.....	70
9. Faasiutumiskokeet ja ionivahvuus.....	74
9.1. Suodosfaasien analysointi.....	75
9.2. Faasiutumisen tutkiminen ja ionivahvuuden määrittäminen .....	76
9.2.1. Laskutuskoee .....	76
9.2.2. Natriumin ja ionivahvuuden määrittäminen .....	77
10. Hartsisaippuakoeajo .....	80
10.1. Koeajosuunnitelma .....	80
10.2. Tulokset.....	82
11. Johtopäätökset.....	83
11.1. Jatkoehdotukset .....	84

<b>Lähdeluettelo .....</b>	<b>86</b>
<b>LIITE 1.1</b> Viiveaikalaskenta	
<b>LIITE 1.2</b> Näytteidenottoaikataulu	
<b>LIITE 2.1</b> Åbo Akademin uuteaineanalyysien tulokset, osa 1	
<b>LIITE 2.2</b> Åbo Akademin uuteaineanalyysien tulokset, osa 2	
<b>LIITE 2.3</b> Åbo Akademin uuteaineanalyysien tulokset, osa 3	
<b>LIITE 3.1</b> Uuteainemääräkuvaajien lukuarvot, osa 1	
<b>LIITE 3.2</b> Uuteainemääräkuvaajien lukuarvot, osa 2	
<b>LIITE 3.3</b> Uuteainemääräkuvaajien lukuarvot, osa 3	
<b>LIITE 4.1</b> Kokonaisuuteainetaseet koivujakson keskellä ja lopussa	
<b>LIITE 5.1</b> Liekkifotometrillä tehtyjen kokeiden tulokset ja Metsä Board TC:n tekemän suopa-analyysin tulokset	
<b>LIITE 6.1</b> Hartsisaippuakoejaon tulokset, osa 1	
<b>LIITE 6.2</b> Hartsisaippuakoeajon tulokset, osa 2	



**SYMBOLI- JA LYHENNELUETTELO**

AA	Aktiivinen alkali
ADt	Ilmakuivattu tonni
BODt	Bone dry -tonni
BSTFA	N, O-bis (trimetyylisilyyli)trifluori-asetamidi
cmc	Kriittinen misellinmuodostuskonsentraatio
COD	Kemiallinen hapen tarve
DD	Drum Displacement
EA	Tehollinen alkali
GC	Kaasukromatografia
HH	Hartsihappo
<i>K</i>	Nopeusvakio
<i>K<sub>s</sub></i>	Liukoisuustulo
<i>M</i>	Molaarisuus
Mg <sub>3</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub>	Talkki
MS	Massaspektrometria
RH	Rasvahappo
<i>S</i>	Sähkönjohtavuus, Siemens
TMCS	Trimetyylisilyylikloridi
VOC	Haihtuva orgaaninen yhdiste

## 1. Johdanto

Puun uuteaineet eli yleisesti pihkayhdisteet, muodostavat sellunvalmistuksen näkökulmassa oman tarkasteltavan kokonaisuutensa puun rakenneaineiden lisäksi. Käsitteenä uuteaine koostuu monista erilaisista yhdisteistä, jotka ovat komponenttikohtaisesti vaihtelevan alttiita erilaisille sellunvalmistusprosessien olosuhteiden muutoksille. Uuteaineita ja niiden hallintaa on vuosien varrella tutkittu paljon eri metsäteollisuuden aloilla. Esimerkiksi sellun, paperin- ja kartonginvalmistuksessa uuteaineet nähdään ongelmakomponentteina, joista halutaan mahdollisimman tehokkaasti eroon. Ratkaisuja uuteainehallintaan on löydetty ympäri maailman paljonkin, joista osa perustuu tehdaskohtaisiin prosessiratkaisuihin ja osa tehdaskohtaisesti kytkeytymättömiin kemiallisiin reaktioihin. Uuteaineiden käyttäytyminen prosesseissa on usein operatiivisesti näkymätöntä eikä siihen ole olemassa yksiselitteistä reaaliaikaista säätöparametria. Lopputulos nähdään vasta valmiissa tuotteessa tai erilaisten ongelmien ilmaantuessa, jolloin erilaisia prosessiparametreja muutetaan niiden mukaan.

Koivun uuteaineita on tutkittu kemiallisen sellun valmistuksessa paljon niiden aiheuttamien ongelmien takia. Uuteaineet aiheuttavat ongelmia yleensä sellunvalmistuksen prosessin loppupäässä kuivauskoneilla sekä asiakaspuolella valmiin sellun jatkokäsittelyssä. Uuteaineet tarttuvat kuivauskoneella perinteisesti tela- sekä sylinteripinnoille, huoville ja viiroille keräten samalla epäorgaanisia yhdisteitä itseensä. Nämä kertymät aiheuttavat kuivaus- sekä ajettavuusongelmia heikentäen laitteistojen toimivuutta ja edelleen tuotteen laatua. Pihkaantuminen aiheuttaa myös saostumia joidenkin sellun jatkokäsittelylaitteisiin. Uuteaineilla on myös suuria ei-toivottuja vaikutuksia esimerkiksi elintarvikekartongissa, missä ne voivat aiheuttaa hajun- ja makuongelmia. Ongelmia aiheuttavat uuteainekomponentit ovat yleensä lipofiilisiä yhdisteitä, joiden erottaminen prosessista on hankalaa. Vaikka suurin osa lipofiilisistä uuteaineista peseytyy selluprosessista pois liueta mustalipeään ja erottuen myöhemmin suopana omaksi jatkojalostusvirrakseen, aiheuttavat ne pieninäkin määrinä suuria ongelmia. Uuteaineiden aiheuttamien ongelmien vuoksi uuteaineiden poistamiseen on panostettu entistä enemmän sellunvalmistuksessa. Uuteaineet pyritään ohjaamaan sellumassavirrasta suovan sekaan, joka toimii mäntyöljyn raaka-aineena.

## 2. Tutkimuskysymys

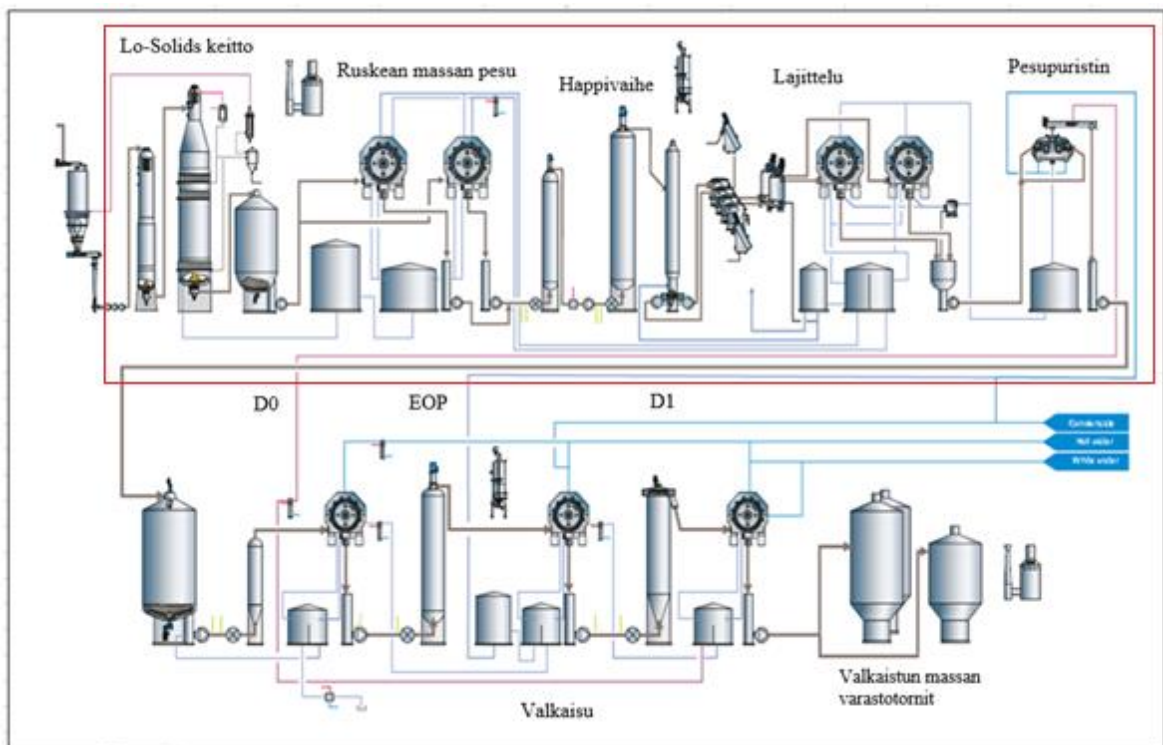
Metsä Fibren biotuotetehtaan kuivauskoneilla ja asiakkaiden kartonkikoneilla on ilmennyt uuteaineiden aiheuttamia kerääntymiä heidän omissa prosesseissaan. Asiakkaiden ja kartonkikoneen pihkautumisongelmat ovat olleet esimerkiksi erilaisten tahmeiden yhdisteiden kerääntymistä sylinteri- ja telapinnoille, viiroille sekä huoville aiheuttaen laitteistojen toiminnan heikkenemistä ja erilaisten prosessilaitteistojen tukkeutumista. Suurimmaksi osin ongelmia ilmenee, kun ajettavana lajikkeena on koivusellua. Asiakkaiden ilmoittamien ongelmien takia biotuotetehtaalla on aloitettu kiinnittämään enemmän huomiota uuteaineiden määrään valmistetussa koivusellussa. Biotuotetehtaalla on huomattu, että koivujakson aikana valmiissa koivuselluarkeissa gravimetrisesti määritetyt uuteainepitoisuudet kasvavat koivujakson edetessä.

Valmiin kuivatun koivusellun seassa on melkein aina pieniä määriä uuteainejäämiä, joita ei satunnaisten syiden takia onnistuta erottamaan sellun valmistuksen aikana. Näillä uuteainejäämillä on tapana kumuloitua jatkokäsittelyprosessien kierroissa ja muodostaa tahmeita sekä tarttuvia yhdisteitä. Nämä tarttuvat yhdisteet jäävät kiinni eri prosessilaitteistojen pinnoille ja voivat myös tukkia kriittisiä paikkoja, kuten putkistoja ja automaatiolaitteita. Sellun jatkokäsittelyn ongelmien poistamiseksi on syytä myös tarkastella sellunvalmistusprosessin toimivuutta uuteaineiden hallinnan kannalta ja sitä, onko omassa prosessissa joitain keinoja paremman tuotelaadun aikaansaamiseksi.

Tämän työn tarkoituksena on tutkia, miten lipofiilisten uuteaineiden pitoisuudet muuttuvat koivujakson aikana eri puolilla sellunvalmistusprosessia ja etsiä juurisyytä sille, mikä selittää kasvavat uuteainepitoisuudet jakson edetessä. Työssä tutkitaan myös massatehtaan eri vaiheiden olosuhteiden vaikutusta uuteaineiden käyttäytymiseen sekä niiden peseytyvyyteen pois sellumassavirroista.

### 3. Massatehtaan esittely

Metsä Fibren Biotuotetehtas Äänekoskella on yksilinjainen Kraft- eli sulfaattisellutehtas, joka käynnistyi vuonna 2017. Kuitulinja valmistaa jatkuvatoimisella Lo-Solids keittomenetelmällä jaksoittain kemiallista havu- ja koivusellua. Kuitulinjasta puhutaan myös yleisesti massatehtaana. Massatehtas voidaan jakaa neljään osa-alueeseen: Keittämö, happivaihe, lajittelu ja valkaisu. Valkaisusekvenssi on kolmivaiheinen, mihin kuuluu D<sub>0</sub>, EOP ja D<sub>1</sub>-vaiheet. Tämä työ keskittyy suurimmaksi osaksi keiton; happivaiheen ja lajittelun alueille, mutta myös valkaisusta palaavat virrat otetaan tarkasteluissa huomioon. Massatehtaan prosessikuvaus on esitetty kuvassa 1.



Kuva 1. Massatehtaan yleiskuva [3]. Työn tutkimusalue rajattu punaisella. (D<sub>0</sub> = klooridioksidivaihe 1, EOP = vetyperoksidi vaihe, D<sub>1</sub> = klooridioksidivaihe 2.)

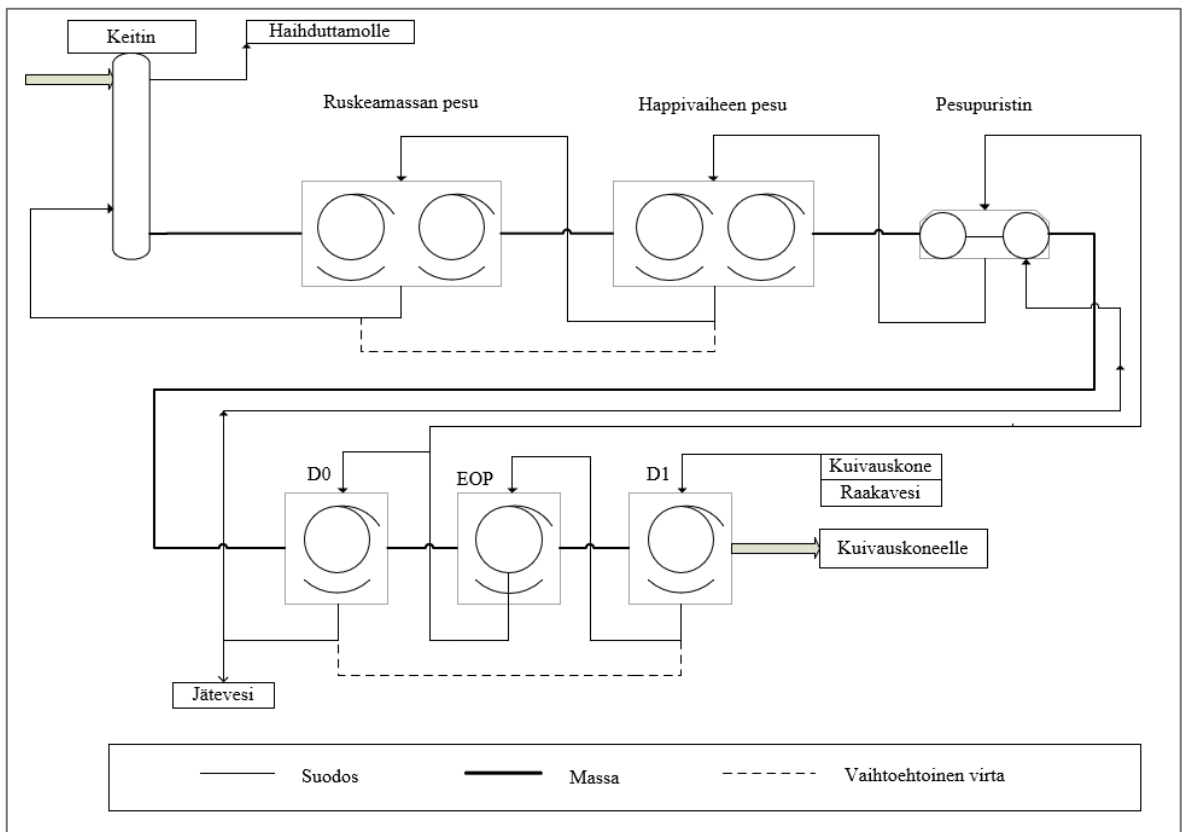
Massatehtas vastaa sellun valmistuksesta. Keitossa ja sen jälkeisissä vaiheissa pyritään pääsemään mahdollisimman tehokkaasti puuaineksen sisältämästä ligniinistä eroon. Ligniinin määrää massassa mitataan online eli jatkuvatoimisena kappaluvun avulla, jota pyritään redusoimaan prosessissa. Tätä toimenpidettä kutsutaan myös delignifoinniksi.

Sulfaattikeittomenetelmä perustuu emäksisiin keitto-olosuhteisiin, missä keittokemikaalina käytetään valkolipeää. Valkolipeä on natriumhydroksidin NaOH ja natriumsulfidin Na<sub>2</sub>S liuos, joka sisältää myös muita kiertoprosessin ja kaustisoinnin sivutuotteita. Happivaiheessa delignifointi tehdään hapetetun valkolipeän avulla. Massaa myös valkaistaan samaan aikaan hapetetun valkolipeän avulla. Suurin osa massan valkaisusta tapahtuu kuitenkin myöhemmin kolmivaiheisessa valkaisussa. Valkaisussa päävalkaisukemikaaleina käytetään klooridioksidia ClO<sub>2</sub> ja vetyperoksidia H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. [1]

### 3.1. Pesemö

Jokaisen reaktori- tai yksikköprosessikokonaisuuden jälkeen massaa pestään. Pesulla pyritään puhdistamaan massaa syrjäyttämällä siitä reaktiokemikaalit ja sivutuotteet pois ennen seuraavaa vaihetta. Sellun peseminen on metsäteollisuudessa käytetty käsite, joka voidaan kuitenkin rinnastaa toimintaperiaatteeltaan yleisesti kiinteä-neste uuton ja syrjäyttämisen muodostamaan kokonaisuuteen. Kiinteä-neste uuton parametrejä käytetäänkin pesulaitteistojen mitoituksessa ja toiminnan suunnittelussa. [2]

Biotuotetehtaalla massan peseminen suoritetaan DD-pesureilla. Ennen valkaisusekvenssiä on käytössä pesupuristin. Sellumassan pesusekvenssiin lasketaan mukaan myös keitinpesu, joka perustuu massan huuhtomiseen keittimen pohjassa. Nykyaikaisilla sellutehtailla jätevesiä pyritään hyödyntämään mahdollisimman tehokkaasti, jolloin vesikiirroista tulee myös entistä suljetumpia. Tämä tarkoittaa sitä, että pesuvedet kulkevat prosessissa vastavirtaan, jolloin pesusuodos käytetään aina edeltävän eli likaisemman massan pesuvaiheessa. Kuvassa 2 on esitetty suodoskierto päävirroittain pesuvaiheiden välillä.



Kuva 2. Massa- ja suodosvirrat pesuvaiheiden välillä. (D0 = klooridioksidivaihe 1, EOP = vetyperoksidi vaihe, D1 = klooridioksidivaihe 2.)

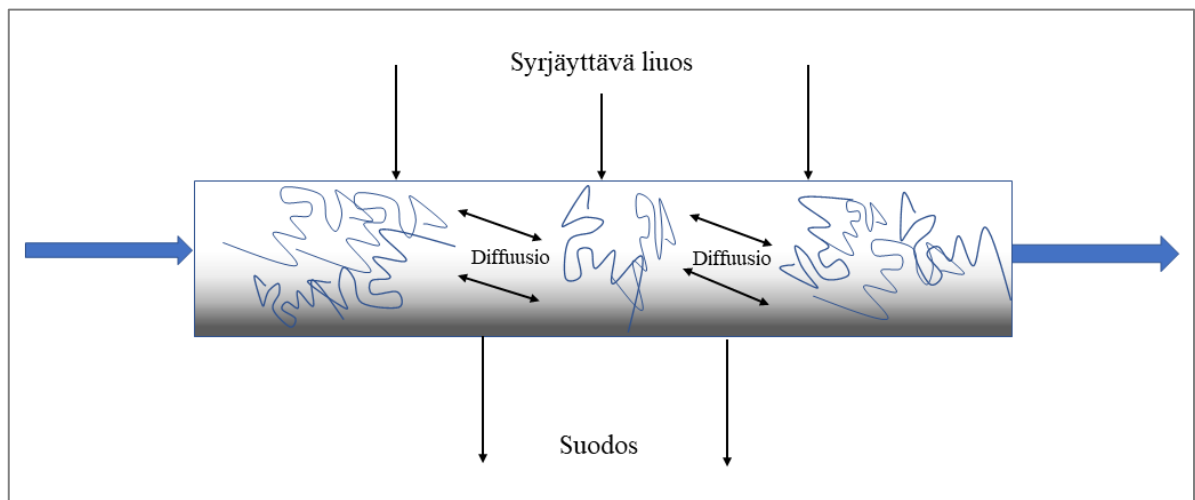
### 3.2. Pesuteoria

Sellumassan pesu perustuu massan sisällä ja sitä ympäröivän likaisemman nesteen syrjäyttämiseen puhtaammalla nesteellä. Sellumassaa voidaan tarkastella huokoisena petinä, jonka huokoisuus riippuu kuitujen ominaisuuksista. Nestefaasilla on taipumuksena olla sellumassassa vapaasti liikkuvana sekä kuitujen välissä seisovana osana. Näin ollen massan peseytyvyys voidaan jakaa kahteen osaan:

1. Vapaasti liikkuvan nestefaasin syrjäytys massapedistä
2. Seisovan ja vapaasti liikkuvan nestefaasin välinen diffuusio ja konsentraatioerojen tasoittuminen

Massan syrjäytys likaisemmasta nesteestä tapahtuu pääsääntöisesti vapaasti liikkuvassa nestefaasissa, missä likaisempaa nestettä korvataan puhtaammalla. Tällöin vapaasti liikkuvassa nestefaasissa tapahtuu konsentraatiomuutoksia eri aineiden suhteen, jolloin

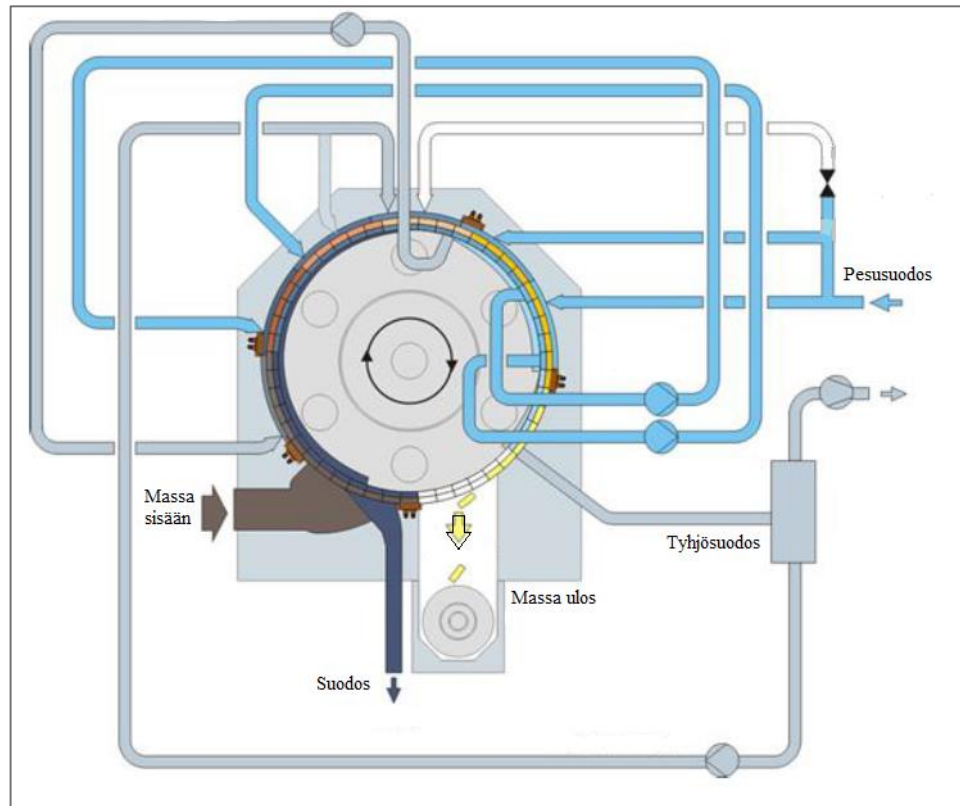
syntyy konsentraatioeroja kuitujen välissä olevan seisovan nestefaasin ja vapaasti liikkuvan nestefaasin välille. Konsentraatioerot aiheuttavat diffuusiota kuitujen seinämien läpi vapaaseen faasiin.[2] DD-pesurien toiminnan kannalta syrjäytysteholla on suurempi merkitys kuin diffuusiolla, sillä pesurien läpimenoaika on hyvin lyhyt muutamista sekunneista minuuttiin riippuen rummun pyörimisnopeudesta. Diffuusiolla on suurempi vaikutus muissa yksikköoperaatioissa, joissa läpimenoaika on pitempi. Kuvassa 3 on kuvattuna pesutapahtuma.



Kuva 3. Massan pesutapahtuma on diffuusion ja syrjäytyksen tulos

### 3.3. DD-pesurit

DD-pesurin toiminta perustuu sihtilevyllä varustettuun rumpuun, jonka päällä massapeti kulkee rummun pyöriessä. Rummun sisällä on alipaine, joka aiheutetaan pesusuodoksien pumpuilla, jotka liikuttavat rummusta suodattunutta suodosta eteenpäin. Alipaine aiheuttaa rummun sihtilevylle imun, jolloin syrjäytettävä liuos suodattuu massapedin ja sihtilevyn läpi. Rummun sisällä suodokset jakautuvat lokeroihin niiden suodatuspaikkojen mukaan likaisemmasta puhtaimpaan. Likaisin suodos saadaan rummun pesuvyöhykkeen alusta ja puhtain suodos pesuvyöhykkeen lopusta. DD-pesurin monivaiheisuus perustuu näiden jakeiden kierrättämiseen pesurin sisällä, jolloin puhtaampaa suodosta käytetään aina likaisemman vyöhykealueen pesuliuksena. Massa kulkee pesurin läpi vain kerran ja läpimenoaika on esimerkiksi vuopesureihin verrattuna varsin nopea.[2] Kuvassa 4 on kuvattuna DD-pesurin toiminta ja suodoskierrot.



Kuva 4. Kaksiulotteinen kuvaus DD-pesurin suodosvirtauksista ja toiminnasta edestäpäin katsottuna [3].

#### 4. Uuteaineet

Puun rakenneaineiden eli selluloosan, hemiselluloosan ja ligniinin lisäksi puut sisältävät myös paljon erilaisia kemiallisia yhdisteitä, joista suurin osa luokitellaan uuteaineiksi. Uuteaineet ovat puun komponentteja, jotka ovat liukoisia orgaanisiin liuottimiin tai veteen. Uuteaineet edustavat pientä osaa puun rakenteesta, mutta niillä on tärkeä rooli puun biologisessa toiminnassa ja niitä sijaitsee niin kvalitatiivisesti kuin kvantitatiivisesti erinäisiä määriä jokaisessa puun osassa kuoresta sydänpuuhun.[1] Uuteaineiden osuus koko puun rakenteesta on vain muutamia prosentteja, mutta pitoisuudet paikallisesti esimerkiksi kuoressa ja oksissa ovat yleensä korkeammat. Uuteaineiden määrät ja komponentit vaihtelevat paljon eri puulajien välillä. Myös puun iällä, kasvu olosuhteilla ja korkeudella on suuri vaikutus uuteaineiden määrään ja variaatioon puun sisällä. Esimerkiksi



uuteaineiden pitoisuus on korkeampi 50-vuotisessa kuin 25-vuotisessa puussa ja uutepitoisuus kasvaa puun juuresta latvaan päin noustessa.[4,5]

Uuteaineet käsitteenä sisältävät hyvin suuren määrän erilaisia kemiallisia yhdisteitä, mutta yleisesti ne voidaan jakaa kahteen pääryhmään: lipofiilisiin eli rasvaliukoisiin ja hydrofiilisiin eli vesiliukoisiin yhdisteisiin.[1] Sulfaattisellun valmistuksessa juurikin lipofiiliset uuteaineet aiheuttavat ongelmia ja yleisesti niitä kutsutaan pihkaksi. Lipofiiliset uuteaineet voidaan jakaa seuraavanlaisesti [4]:

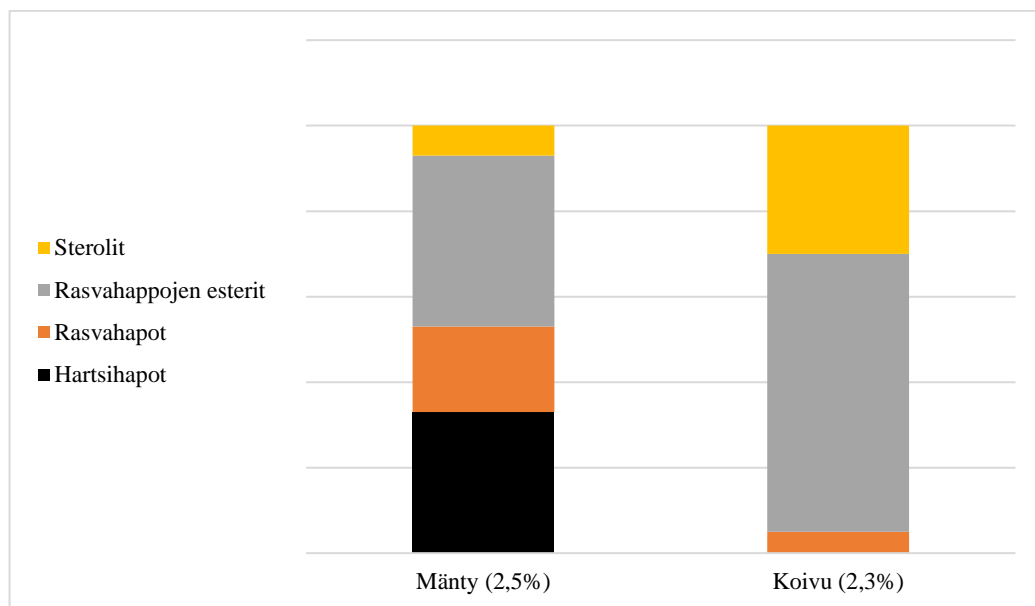
1. Rasvat ja rasvahapot
2. Steryyliesterit ja sterolit
3. Terpenoidit, terpeenit ja polyisopreenit
4. Vahat, pitkäketjuiset alkoholit ja niiden esterit

#### **4.1. Uuteaineet koivussa**

Uuteaineiden sijainti puussa vaihtelee puolajettain. Puun uuteaineet voidaan jakaa kahteen osaan myös niiden sijainnin mukaan eli patologiseen- ja fysiologiseen pihkaan. Fysiologisella pihkalla tarkoitetaan yleensä parenkyymipihkaa eli puun parenkyymisoluisia esiintyvää pihkaa. Parenkyymisolut ovat puun elävää solukkoa, joiden toiminta vähenee sydänpuuta kohti mentäessä. Patologinen pihka vuorostaan käsittää pihkatiehyissä ja pihkarakkuloissa sijaitsevaa pihkaa, mitkä ovat havupuille ominaisia rakenteita. Pohjoismaisissa lehtipuissa ei ole pihkatiehyitä lainkaan, joten uuteaineet koostuvat hyvin pitkälti vain fysiologisesta pihkasta. Pihkatiehyiden puuttuessa, pohjoismaisessa koivussa ei ole myöskään hartsihappoja, joita havupuissa on runsaasti. Fysiologisen pihkan uskotaan osallistuvan pääsääntöisesti puun metaboliaan ja elintoimintoihin, kun taas vuorostaan patologinen pihka toimii puun suoja-aineena.[5]

Koivun uuteaineet sijaitsevat pääasiassa parenkyymisoluisia eli puun elävissä soluissa, joita on puun kuoressa ja pintapuussa. Sydänpuussa parenkyymisolut ovat kuolleet.[6] Koivun parenkyymisolujen huokoset ovat myös pienempiä kuin havupuilla, minkä takia uuteaineiden poistaminen koivusta on hankalampaa kuin esimerkiksi mäntypuusta [7]. Koivun fysiologinen pihka koostuu suurimmaksi osin rasvahappojen triglyserideistä, steroleista, steryyliestereistä, rasvahapoista, rasva-alkoholeista, alkeeneista ja terpeeneistä

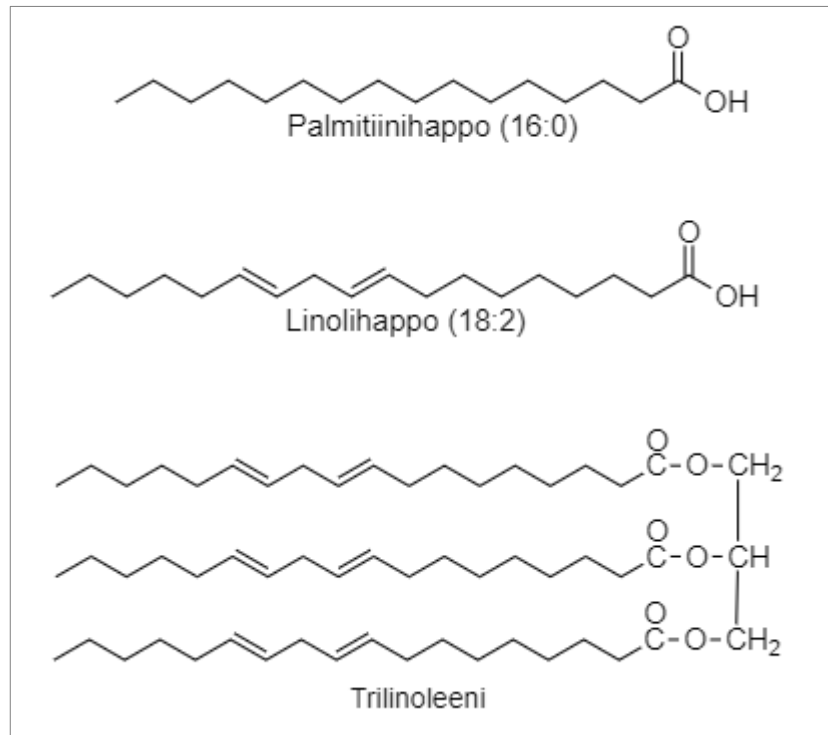
[8,7]. Pintapuussa parenkyymipihka koostuu pääosin rasvoista ja steryyliestereistä. Sydänpuussa kuolleiden parenkyymisolujen pihkan koostumus on hieman erilainen. Yleensä ennen solun kuolemaa ja muuttumista sydänpuuksi parenkyymisolut kiihdyttävät toimintojansa, jolloin pihkan tuottaminen lisääntyy. Ilmiö perustuu puun suojaamiseen ulkoisilta infektioilta, kun puun huokosten läpäisevyys paranee kosteuspitoisuuden pienentyessä sydänpuussa. Uuteaineet ovat varastoituneet sydänpuun huokosiin ja siksi sydänpuu sisältää enemmän uuteaineita kuin pintapuu.[5] Koivun kuori sisältää koivupuulle ominaista betulinia jopa 75-85% kaikesta lipofiilisestä uuteaineksesta kuoressa. Betulinoli kuuluu triterpenoideihin ja se antaa koivun kuorelle valkoisen värin [7]. Kuvassa 5 näkyy havu- ja koivupuun sisältämien uuteaineiden erot.



Kuva 5. Männyn ja koivun uuteainejakaumat dietyylietteriuutolla määritettynä, ja lipofiilisen kokonaisuuteaineen %-osuus kuivasta puusta. [8]

#### 4.2. Rasvat ja rasvahapot

Rasvahapot ovat pitkäketjuisia monokarboksyylihappoja, jotka voivat olla joko tyydyttyneitä tai tyydyttymättömiä. Tyydyttyneissä rasvahapoissa ei ole lainkaan kaksoissidoksia hiiliatomien välillä. Rasvahapoista käytetään yleisesti kahdella luvulla esitettävää merkintää, mistä nähdään hiiliketjun pituus (C) ja kaksoissidosten määrä ketjussa (D).[9] Kuvassa 6 on esitettyinä rasvahappojen ja rasvan rakenteita.



Kuva 6. Esimerkkejä tyydyttyneestä ja tyydyttymättömästä rasvahaposta sekä triglyseridistä

Puussa suurin osa rasvahapoista ovat esteröityneessä muodossa. Yleensä esteröityneenä glyserolin kanssa mono-, di- ja triglyserideiksi muodostaen rasvoja tai rasva-alkoholien kanssa muodostaen vahoja tai sterolien kanssa muodostaen steryyliestereitä. Rasva-alkoholeja esiintyy myös vapaina alkoholeina. Yleensä puuaineksen rasvahapot ovat pituudeltaan 16-24 hiiliatomisia ja hiiliatomien määrä on parillinen. Myös haaroittuneita rasvahappoja esiintyy jonkin verran.[5] Alkalisissa keitto-olosuhteissa koivun parenkyymisolujen rasvat ja vahat hydrolysoituvat muodostaen vapaita rasvahappoja. Parenkyymisolujen rasvoista suurin osa on triglyseridejä.[4,7] Koivun yleisimpiä rasvahappoja on esitetty taulukossa 1.

Taulukko 1. Yleisimmät koivun rasvahapot. C = hiiliatomien määrä, D = kaksoissidosten määrä. [4,5]

Rasvahappo	(C:D)	%-osuus rasvahapoista
Tyydyttyneet		
Palmitiinihappo	(16:0)	9,2
Steariinihappo	(18:0)	4,9
Lignoseriinihappo	(24:0)	8,1
Muut	(12,14,20,22:0)	5,3
Tyydyttymättömät		
Oleiinihappo	(18:1)	5,6
Linolihappo	(18:2)	59,0
Alfalinoleenihihappo	(18:3)	1,3
Eikoseenihihappo	(20:1)	4,7
Muut		1,9

#### 4.4. Terpeenit, terpenoidit ja sterolit

Terpeenit ja niiden johdannaiset edustavat ryhmää, joiden kemiallisen rakenteen runkona toimii isopreenirunko  $C_5H_8$ . Terpeeneiksi luokiteltuja yhdisteitä löytyy kasvukunnasta laaja kirjo ja jopa yli 4000 erilaista terpeeniä on eristetty ja tunnistettu. Terpeenit voidaan jakaa ryhmiin niiden linkittyneiden isopreeni yksiköiden lukumäärän perusteella. Kemiallisesti käsite ”terpeeni” tarkoittaa puhtaita isopreenihiilivetyjä ja käsite ”terpenoidi” tarkoittaa terpeeneitä, joihin on kiinnittyneenä muita funktionaalisia ryhmiä.[7] Metsäteollisuudessa näitä kahta käsitettä käytetään kuitenkin yleisesti sekaisin tarkoittaen kaikkia terpeenejä ja terpenoideja saman käsitteen alla. Taulukossa 2 on esitettyä terpeenien ryhmäjako.

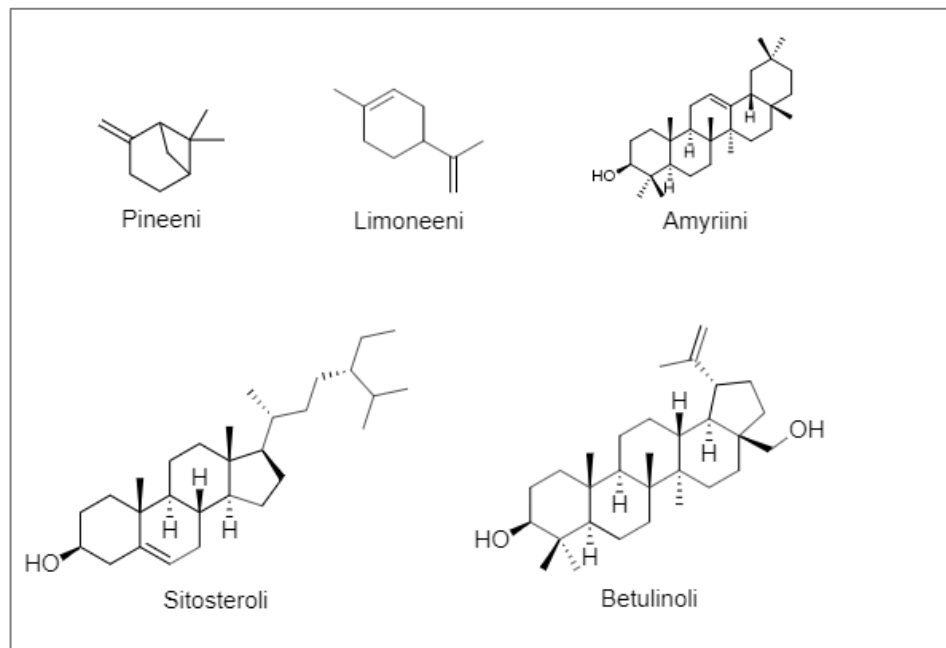
Taulukko 2. Terpeenien ryhmäjako.[7]

Isopreeni		$C_5H_8$
Terpeenit	$C_{10}H_{16}$ yksikköjen lukumäärä	Molekyylikaava
Monoterpeenit	1	$C_{10}H_{16}$
Seskviterpeenit	1,5	$C_{15}H_{24}$
Diterpeenit	2	$C_{20}H_{32}$
Triterpeenit	3	$C_{30}H_{48}$
Polyterpeenit	>4	$C_{40}H_{64}$

Havu- ja lehtipuiden terpeenit eroavat toisistaan huomattavasti. Havupuissa terpeenit ovat pääsääntöisesti mono-, seskvi- ja diterpeenejä sekä steroleja. Mono- ja seskviterpeenit kuuluvat haihtuviin orgaanisiin yhdisteisiin eli VOC-yhdisteisiin ja antavat esimerkiksi havupuille niille ominaisen hajun. Korkean haihtuvuutensa takia mono- ja seskviterpeenejä ei kraft-sellussa ole juuri lainkaan, kun suurin osa niistä haihtuu jo hakekasoilla ympäröivään ilmaan ja loput erotetaan keittimen kaasusta ulos tärpätin muodossa. Lehtipuissa terpeenit koostuvat enimmäkseen steroleista, triterpenodeista ja korkeamman asteen terpeeneistä kuten polyprenoleista, ja sisältävät vähemmän VOC terpeenejä.

Koivukuoren betulinoli kuuluu triterpenodeihin ja on yksi hankalimmista uuteainekomponenteista poistettavuutensa kannalta selluprosessissa. Betulinoli on kemialliselta rakenteeltaan kristallimainen ja se reagoi niukasti muiden aineiden kanssa. Betulinolin sulamispiste on 242°C, mikä myös vaikeuttaa sen poistamista prosessista, kun yhtä korkeita lämpötiloja ei saavuteta missään vaiheessa prosessia. Tehokkain keino betulinolin hallintaan on tehokas kuorinta.[5] Betulinolin ja samankaltaisen aineen lupeolin on todettu muodostavan tahmeita ja likaavia komponentteja rasvahappojen sekä kalsiumin kanssa [10].

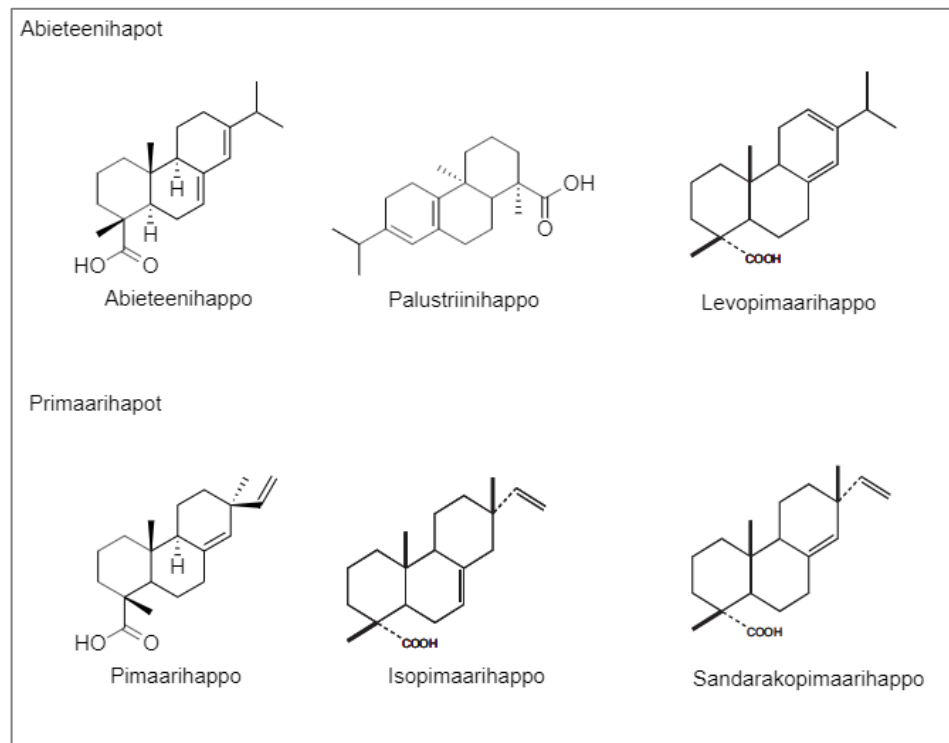
Sterolit ja steryyliesterit ovat samankaltaisia yhdisteitä kuin triterpeenit, mutta niillä on erityinen tetraasyklinen rakenne. Yleisin steroli puuaineksessa on sitosteroli, joka muistuttaa rakenteeltaan hyvin pitkälti eläinkunnan yleisintä sterolia eli kolesterolia. Sterolit ja steryyliesterit eivät liukene veteen ja niitä sijaitsee yleensä puun parenkyymisoluisissa rasvahappo-estereiden muodossa.[4,5] Kuvassa 7 on esitettyä esimerkkejä terpeeneistä, triterpenoidista ja sterolista.



Kuva 7. Esimerkkejä terpeeneistä, sterolista ja triterpenoidista

#### 4.5. Hartsihapot

Kuten aiemmin on todettu, koivussa ei ole lainkaan hartsihappoja pihkatiehyiden puuttuessa. Hartsihapot ovat havupuiden dominoiva pihkaryhmä, jotka ovat trisyklisiä diterpenoidihappoja. Hartsihapot saippuoituvat alkalisissa keitto-olosuhteissa rasvahappojen tavoin. Hartsihapot ovat sellunvalmistuksen kannalta erittäin tärkeitä komponentteja, joilla on suuri vaikutus sellun uuteaineiden hallinnassa vaikuttaen neutraaliaineiden peseytyvyyteen. Hartsihappojen saippuat erottuvat rasvahapposaippuoiden kanssa mustalipeästä suopana.[5] Hartsihappojen vaikutuksesta prosessissa kerrotaan tarkemmin luvussa 5.3.3. Kuvassa 8 on esitettyjä yleisimmistä hartsihapoista.



Kuva 8. Esimerkkejä yleisimmistä havupuiden hartsihapoista [5].

## 5. Uuteaineiden käyttäytyminen prosessissa

Puun uuteaineita ja niiden käyttäytymistä on tutkittu sellunvalmistuksessa hyvin laajasti ja aiheesta löytyy kirjallisuutta perustuen erilaisiin prosesseihin ympäri maailman. Kirjallisuuden eri lähtökohdista huolimatta uuteaineiden hallinnan keinot perustuvat kuitenkin samoihin asioihin kuten esimerkiksi prosessiolosuhteiden muuttamiseen ja lisäaineiden käyttöön. Vaikka kirjallisuudesta löytyy paljon ratkaisuja erilaisiin ongelmiin, niiden peilaaminen käytännön prosessiin on vaikeaa tehdaskohtaisten eroavaisuuksien takia. Esimerkiksi yksikköprosessien järjestys, kemikaalit ja virtaustaseet ovat eri tehtailla erilaiset.

Uuteaineille ei ole olemassa yhtä selkeitä tuotannonohjaus- tai online-mittareita kuten esimerkiksi massan ligniinipitoisuudelle kappa-luvun muodossa, joka indikoi prosessin operoinnille massan hetkellisestä laadusta. Uuteaineilla ei ole myöskään olemassa selkeää suoraa vaikutusta prosessin reaaliaikaisiin olosuhdeparametreihin kuten lämpötiloihin tai pH:hon. Uuteaineiden pitoisuus mitataan perinteisesti valmiista selluarkista massaprosenttina. Reaaliaikaisten indikaattoreiden puuttuessa uuteaineiden hallinta

sellunvalmistuksen aikana on haasteellista ja niihin pyritään vaikuttamaan lisäkemikaaleilla tai muuttamalla prosessiolosuhteita. Muutoksien vaikutus nähdään vasta seuraavasta näytteestä valmiista selluarkista. Uuteaineiden aiheuttamat vaikeudet prosesseissa painottuvat varsinkin loppukesälle ja kevät-talvelle, jolloin uuteaineiden pitoisuudet raaka-aineessa ovat korkeimmillaan.[11]

Sulfaattisellun valmistuksessa suurin osa lipofiilisista uuteaineista liukenee kuumissa olosuhteissa pesu- ja keittovaiheissa mustalipeään. Mustalipeän kuiva-aine osuuden noustessa ja liuoksen jäähtyessä suopa erottuu omaksi faasikseen mustalipeästä haihduttamalla. Suopa erotetaan mustalipeästä omaksi virrakseen haihduttamalla ja ohjataan omaan jatkokäsittelyvaiheeseen, missä siitä valmistetaan mäntyöljyä.

## **5.1. Misellien toiminta uuteaineiden poistossa**

Monissa eri tutkimuksissa on osoitettu, että yksi tärkeimmistä perustoista ja edellytyksistä uuteaineiden poistamiseen selluprosessista on aikaansaada optimaaliset olosuhteet pinta-aktiivisten yhdisteiden eli surfaktanttien toiminnalle keitossa ja ruskeamassan käsittelyssä. Surfaktantit pystyvät muodostamaan misellejä, joihin liukenee huomattavia määriä neutraaleja uuteaineita. Tätä ilmiötä kutsutaan solubilisaatioksi. Misellit poistavat tietyissä olosuhteissa tehokkaasti uuteaineita ja poistuvat ulos prosessista mustalipeän mukana haihduttamolle.[10,12,13]

### **5.1.1. Amfiifiilit ja itseohjautuvuus**

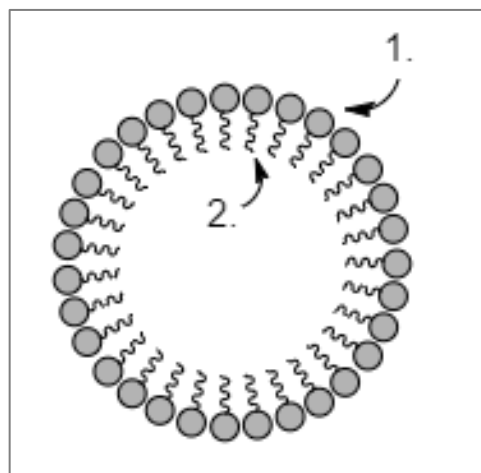
Sellunvalmistuksessa rasva- ja hartsihapot voidaan luokitella aktiivisiksi eli saippuoituviksi yhdisteiksi. Rasva- ja hartsihapot muodostavat alkalisissa olosuhteissa saippuoita eli suoloja pääsääntöisesti natriumin ja kalsiumin kanssa. Näillä saippuoilla on niin sanottu amfiifiilinen rakenne. Amfiifiilit ovat yhdisteitä, joilla on hydrofiilinen veteen liukeneva sekä hydrofobinen rasvoin liukeneva pää. Amfiifiilit järjestäytyvät yleensä päiden hakuisuuden mukaan polaaristen ja ei-polaaristen faasien välillä ja konsentroituvat yhteen muodostaen kolloidin, jossa hydrofobiset ja -fiiliset päät ovat omilla puolillaan. Tämän seurauksena amfiifiilit pienentävät esimerkiksi kahden faasin välistä pintajännitystä. Amfiifiileja, joilla on voimakkaasti liukoiset päät, voidaan kutsua surfaktanteiksi eli niillä on itseohjautuvainen



kyky muodostaa rakenteita, jotka pienentävät rajapinnan pintajännitystä. Rasva- ja hartsisaippuat toimivat alkalisissa olosuhteissa surfaktanteina, kun taas niiden hapot eivät yksinään voi muodostaa kolloideja niiden heikkojen vuorovaikutusominaisuuksien takia.[7,5,12]

### 5.1.2. Misellien muodostuminen ja cmc-piste

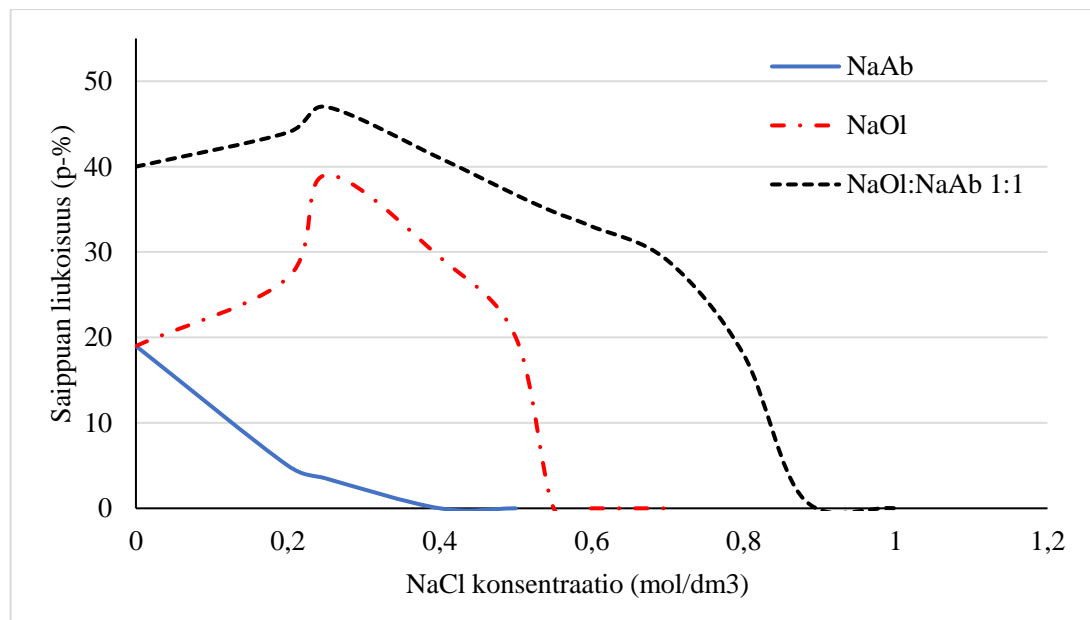
Kun surfaktanttien konsentraatio kasvaa liuoksessa tarpeeksi korkeaksi, surfaktantit alkavat itseohjautuvasti muodostaa rakenteita, kuten edellisessä luvussa on mainittu. Kraft -sellunvalmistuksessa rasva- ja hartsisaippuat muodostavat pallomaisia ja kolloidimaisia supramolekyylejä eli misellejä. Misellejä alkaa muodostua liuokseen, kun surfaktanttien konsentraatio ohittaa kriittisen misellinmuodostuspisteen eli cmc -pisteen.[12] Misellit ovat yksinkertaisimpia kolloideja, joita amfiifiliset aineet voivat muodostaa. Misellissä surfaktantit ovat järjestäytyneet niin, että hydrofiiliset päät ovat pallorakenteen pinnalla suojaten misellin sisällä olevia hydrofobisia häntiä, jolloin ei-toivottu kontakti vesiliuoksen kanssa minimoituu. Yleensä misellit ovat epäjärjestäytyneitä eli niiden surfaktantit koostuvat monista eri komponenteista. Tällöin ne ovat myös rakenteeltaan stabiilimpia kuin samoista surfaktanteista koostuvat misellit. Kraft -sellunvalmistuksessa misellit ovat muodostuneet yleensä rasva- ja hartsihappojen saippuoista, jotka muodostavat sekamisellejä.[14,13] Kuvassa 9 on hahmotelmakuvaus misellin rakenteesta.



Kuva 9. Kaksiulotteinen kuva miselistä, jossa 1. Saippuan hydrofiilinen pää; 2. saippuan hydrofobinen pää.

Misellien muodostukseen vaikuttaa surfaktanttien konsentraation lisäksi myös lämpötila. Tätä lämpötilaa kutsutaan nimellä Krafft-lämpötila tai Krafft-piste, jossa misellien muodostuminen alkaa. Tämän lämpötilan ylittyttyä surfaktanttien liukoisuus ympäröivään liuokseen alkaa nousta huomattavasti.[5] Liukoisuuden kasvaessa, surfaktantit siirtyvät veden ja ilman rajapinnalta vesiliuokseen ja alkavat muodostaa misellejä. Liukoisuuteen vaikuttaa myös surfaktanttien kasvava konsentraatio.

Cmc-piste vallitsee samassa pisteessä kuin Krafft-lämpötila. Toisin sanoen cmc-piste on misellien konsentraatio Krafft-lämpötilassa. Cmc-pisteeseen ja surfaktanttien liukoisuuteen vaikuttaa myös hyvin vahvasti ympäröivän liuoksen ionivahvuus. Ionivahvuus vaikuttaa misellien surfaktanttien päiden väliseen elektromagneettiseen repulsioon eli toisiaan hylkivään voimaan. Mitä suurempi repulsio on, sitä vaikeampaa misellien muodostuminen on [13,15,16]. Kuvasta 10 nähdään, kuinka ionivahvuus vaikuttaa saippuoiden liukoisuuteen. Liukoisuuden nousu vaikuttaa myös veden pintajännitykseen sitä laskevasti. Tällöin vesiliuoksen huuhtomisominaisuudet paranevat. Kuvasta nähdään myös, että liian korkea ionivahvuutta tulee myös välttää. Liian korkea ionivahvuus johtaa misellien erkaantumiseen liuoksesta niin sanotulla ”salting out” ilmiöllä eli surfaktantit muodostavat nestekiteitä, jotka saostuvat omaksi faasikseen.[5,13]

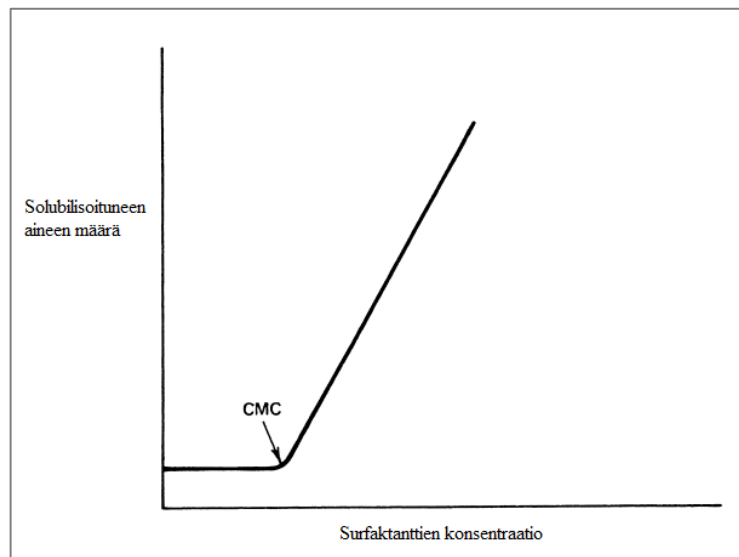


Kuva 10. Oleiini- ja abieteenihapon natriumsaippuoiden sekä niiden seoksen liukoisuus 60°C lämpötilassa. Liuoksen ionivahvuus on mitattu liuenteen NaCl määränä. Prosessiolosuhteissa NaCl sijaan ionivahvuuteen vaikuttavana kemikaalina toimii  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , jolloin NaOl:NaAb liukoisuusraja on noin 1,45 M.[5,13]

Rasva- ja hartsihapposaippuoiden hiilivetyketjujen pituudella on myös vaikutus cmc-pisteeseen. Cmc-piste laskee mitä pitempiä saippuoiden hiilivetyketjut ovat. Tämä johtuu saippuan liukoisuuden pienenemisestä, kun hiilivetyketju kasvaa. Kaksoissidosten määrä vaikuttaa myös liukoisuuteen ja samalla myös misellien muodostukseen.[5]

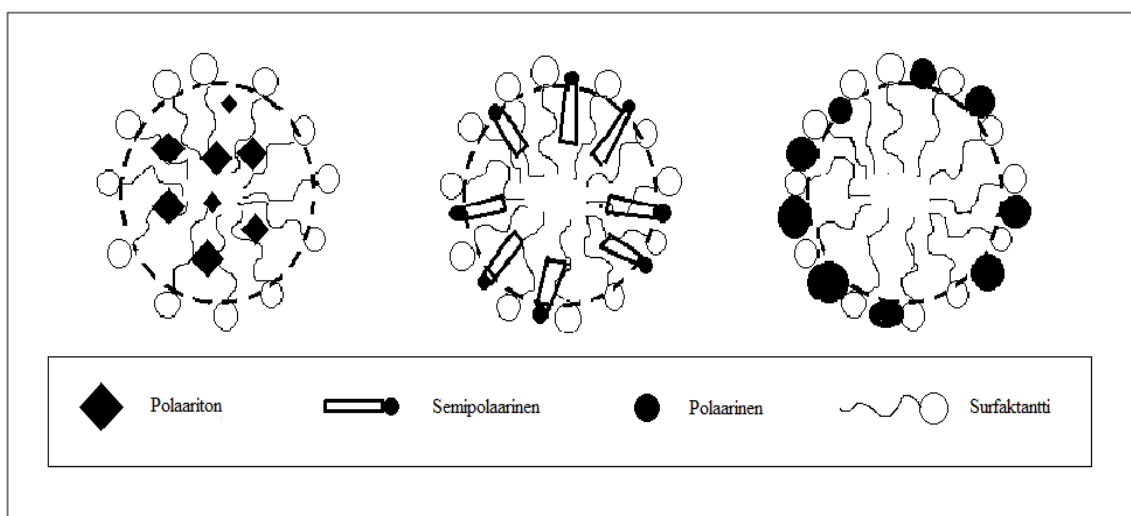
### **5.1.3. Solubilisaatio**

Kuten aiemmissa luvuissa on todettu, miselleillä on erityinen kyky sitoa itseensä veteen liukenemattomia yhdisteitä ja neutraaliaineita. Tätä ilmiötä kutsutaan solubilisaatioksi. Solubilisaatiolla on merkittävä rooli neutraalien veteen liukenemattomien uuteaineiden poistamisessa prosessista. Solubilisaatio perustuu mekanismiin, jossa misellin lipofiilinen ydin vetää puoleensa veteen liukenemattomia yhdisteitä vangiten nämä misellin sisään. Tämän mekanismin avulla normaalisti kohdeseokseen tai liuokseen liukenemattomia yhdisteitä saadaan näennäisesti liukoiseksi. Solubilisaatiota ei pidä rinnastaa emulsioon, missä liuos on selvästi dispergoitunut toisesta liuksesta omaksi faasikseen. Solubilisaatiossa misellit ovat vielä hienosti dispergoituneena faasissa, mistä solubilisoitunut aine on peräisin. Kuvassa 11 on havainnollistettu surfaktanttien konsentraation ja solubilisoituneen aineen määrän välinen yhteys. Kun kohdeliuoksen surfaktanttipitoisuus nousee ja liuokseen alkaa syntyä misellejä, niin normaalisti veteen liukenemattomien aineiden liukoisuus alkaa nousta. Tällöin cmc-piste voidaan asettaa rajaan, jossa liukoisuus alkaa selvästi nousta.[15]



Kuva 11. Solubilisaation ja surfaktanttien konsentraation välinen yhteys.[15]

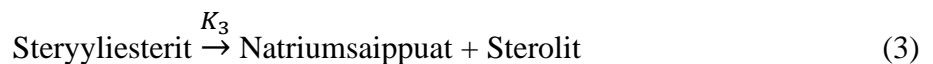
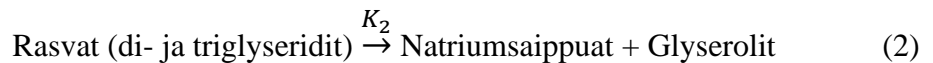
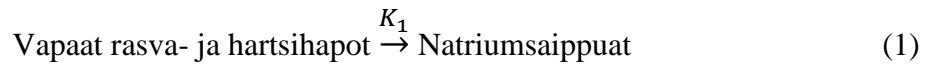
Solubilisaatio on usein misellien aikaansaama tapahtuma. Tämän takia on tärkeää että misellien muodostumiselle optimaaliset olosuhteet säilyvät prosessissa mahdollisimman hyvin. Cmc-pisteen asettaman rajan alittuessa tai pH:n tai lämpötilan muuttuessa misellien määrä voi liuoksessa vähentyä merkittävästi ja niihin solubiloituneet aineet pääsevät taas vapaaksi [7]. Polaariset yhdisteet solubiloituvat yleensä misellien pinnoille ja monomeerien väleihin. Neutraaliaineet eli saippuoitumattomat yhdisteet solubiloituvat puolestaan misellien keskiosiin. Misellien koolla on myös vaikutus solubilisaation tehokkuuteen. Misellien tilavuus kasvaa suhteessa monomeerien hiilivetyketjujen pidentyessä. Tällöin misellin sisälle jää myös enemmän tilaa sitoa neutraaliaineita.[15] Kuvassa 12 on esitettyjä erilaisista solubilisaatioista.



Kuva 12. Solubilisaation lokaatiot misellissä.[13]

## 5.2. Keitto ja keitinpesu

Sulfaattikeitossa puun uuteaineiden saippuoitumiselle on voimassa kolme yleistä reaktiota, joiden mukaan uuteaineet reagoivat keittokemikaalien kanssa keittimessä.



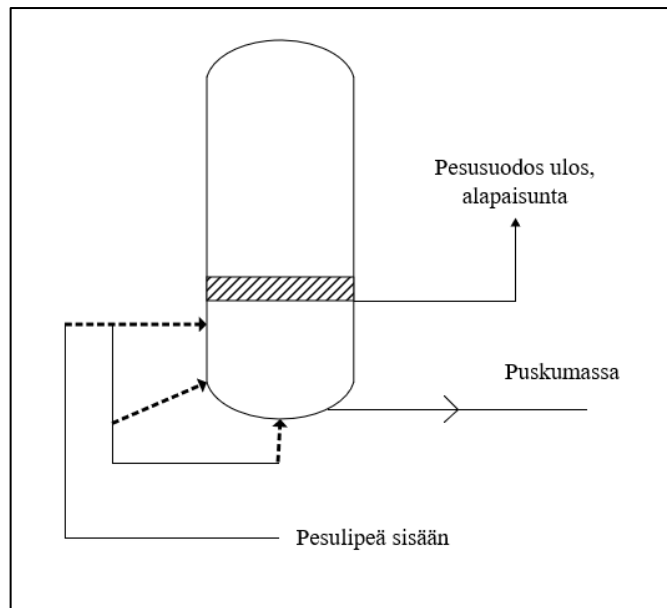
Nämä reaktiot tapahtuvat kiinteän aineksen ja nesteen välillä nopeusjärjestyksessä:  $K_1 \gg K_2 > K_3$ . Reaktionopeuksiin ja vakioihin vaikuttaa keiton lämpötila, alkaliannos, hakepalojen koko ja keittokemikaalien imeytyksen onnistuminen. Rasva- ja hartsihappojen muuttuminen saippuoiksi tapahtuu huomattavasti nopeammin kuin rasvojen ja steryyliesterien hajoaminen. Lopulta hydrolysoituneista rasvoista syntyy myös rasvahappoja, jotka saippuoituvat. Onnistuneessa keittoprosessissa myös suurin osa steryyliestereistä ja vahoista hydrolysoituu rasvahapoiksi, jotka edelleen saippuoituvat. Näiden reaktioiden reaktionopeus on kuitenkin niin hidas, että puskuksissaan jää hieman reagoimattomia estereitä. Saippuoiden konsentraation kasvaessa saippuat alkavat muodostaa misellejä. Misellit alkavat vuorostaan solubilisoida veteen liukenemattomia yhdisteitä kuten steroleja ja alkoholeja. Keitto-olosuhteissa tapahtuu myös jonkin verran molekyylien isomeerisiä eli rakenteellisia muutoksia.[5,12]

Havu ja lehtipuut keittyvät hieman eri tavoin johtuen niiden puurakenteen eroavaisuuksista. Alkalisissa keitto-olosuhteissa havupuiden pihkatiehyet ja -rakkulat, joissa suurin osa havupuiden pihkasta sijaitsee, avautuvat ja keittokemikaalit pääsevät reagoimaan suoraan pihkan kanssa. Lehtipuiden kuten koivun keitossa parenkyymisolut, joissa suurin osa pihkasta sijaitsee, pysyvät kiinni eikä keittokemikaalit pääse suoraan reagoimaan pihkan kanssa. Keittokemikaalit siirtyvät diffuusiolla parenkyymisolujen sisälle. Tämän takia koivukeitossa jäännösalkalin rooli on tärkeä, jotta parenkyymisoluihin jää tarpeeksi keittokemikaaleja hitaampien reaktioiden loppuunsaattamiseksi.[12]

Suurimmasta osasta pihkasta päästään kuitenkin eroon keittimessä ja keitinpesussa. Keitinoloissa ehjien parenkyymisolujen sisällä oleva uuteaine diffundoituu ulos solujen sisältä ja rikkoutuneiden parenkyymisolujen uuteaine vuorostaan puristuu ulos. Korkean

pH:n ja ionivahvuuden kannalta uuteaineksesta muodostuneet saippuat ja misellit muodostaisivat todennäköisesti nestekidefaaseja ja erottuvat omiksi pisaroikseen eli suopautuvat keittimen sisällä. Keittimen lämpötila on kuitenkin niin korkea, että suopa pysyy todennäköisemmin liukoisena mustalipeän seassa. Kun lämpötila laskee keiton jälkeen alle 100°C:en ja ionivahvuuden pysyessä samana, massan sekaan jääneet pisarat tarttuvat kiinni uudestaan kuitujen pintoihin. Ruskeamassan pesua kohti mentäessä ympäröivän liuoksen ionivahvuus laskee ja nestekiteet alkavat liueta uudestaan ympäröivään liuokseen muuttuen takaisin miselleiksi.[13,17]

Keitinpesu tapahtuu jatkuvatoimisessa keittimessä keittovyöhykkeen jälkeen keittimen pohjassa. Pesutapahtuma perustuu keitinlipeän syrjäyttämiseen puhtaammalla suodoksella, joka on peräisin ruskeamassan pesusta. Keittimen pohjasta eteenpäin lähtevää massaa kutsutaan puskumassaksi. Kuvassa 13 on esitettyä keitinpesun toiminta.

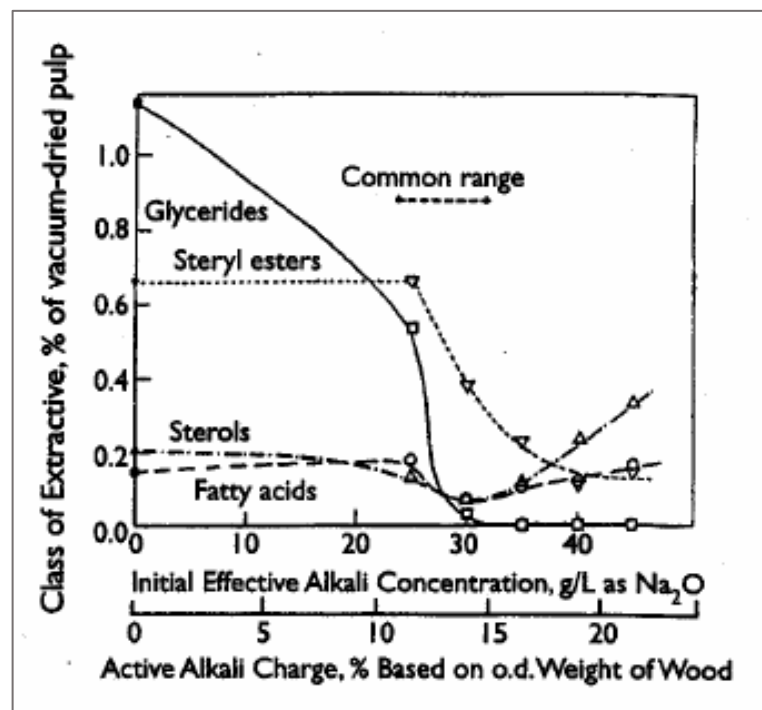


Kuva 13. Kaksiulotteinen kuvaus keitinpeusta

### 5.2.1. Alkalin vaikutus

Keiton alkaliannoksella ja puskumassan jäännösalkalilla on havaittu olevan myös suuri vaikutus uuteaineiden hallitsemisessa. Lehtipuiden keitossa jäännösalkalilla on suurin vaikutus hitaimpien reaktioiden loppuunsaattamisessa kuten esimerkiksi steryyliestereiden hydrolysoitumisessa. Suuremmalla jäännösalkalilla on myös vaikutus keittimessä

tapahtuviin saippuoitumisreaktioihin, jolloin uuteaineiden peseytyvyys keitinpesussa paranee [18]. Alkalisten keitto-olosuhteiden väkevöittäminen suurentamalla alkaliannosta kiihdyttää uuteaineiden reaktioita keittovaiheessa. Alkaliteettia mitataan tehollisella alkalilla EA, jonka yksikkönä on joko  $g_{Na_2O}/L$  tai  $g_{NaOH}/L$ . [12] Kuvassa 14 on esitettyä haavan uuteaineiden muutokset alkaliteetin funktiona. Haavan uuteainejakauma on hyvin samankaltainen kuin koivulla. Kuvasta 14 nähdään, että haapasellussa olevien uuteaineiden määrä laskee selvästi mentäessä EA arvossa yli 28  $g_{Na_2O}/L$  ja annoksen ollessa yli 12% puun kuiva-aineesta.



Kuva 14. Haavan uuteaineiden muutos alkaliteetin funktiona [12].

Rasva- ja hartsihappojen saippuat ovat liukoisia alkaliin liuoksiin. Liuoksen ionivahvuus ja erilaisten metalli-ionien konsentraatio rajoittaa kuitenkin liukoisuutta. Metallionit kuten kalsium sitovat itseensä tehokkaasti saippuoiden hydrofobisia häntiä, jolloin rasva- ja hartsihappojen saippuoituminen vähenee. Kalsiumsaippuat saostuvat voimakkaasti muodostaen helposti pinnoille tarttuvaa sakkaa. Ionivahvuuteen vaikuttaa eniten natriumhydroksidi ja natriumin muodostamat muut suolat. Kuten aiemmissa luvuissa on mainittu, cmc-piste laskee kun ionivahvuus kasvaa, mutta nousee kun lämpötila kasvaa. Tällöin keitinolosuhteissa oleva lamellaarinen uuteainesfaasi eli suopa pysyy liukoisessa muodossa ja jälleen erottuu sekä tarttuu kuidun pintoihin uudelleen, kun lämpötila

laskee.[12] Koivukeiton korkealla alkaliteetilla on nähty myös olevan hartsisaippuan pesuominaisuuksia parantavia vaikutuksia.[19]

### 5.3. Ruskean massan pesu

Ruskeamassan pesun tärkeimmät tavoitteet ovat sellun puhdistaminen ennen seuraavaa reaktiovaihetta mahdollisimman pienellä vesimäärällä ja reaktiokemikaalien tehokas talteenotto laihamustalipeään. Laihamustalipeä kulkeutuu keittämön mustalipeän kanssa haihduttamolle, missä mustalipeää väkevöidään haihduttamalla siitä vettä pois. Väkevöity mustalipeä poltetaan lopuksi soodakattilassa.

Kun ruskean massan pesussa ionivahvuus on laskenut, saavutetaan jälleen misellien solubilisatiolle optimaaliset olosuhteet. Natriumsaippuoista syntyneet misellit alkavat vuorostaan solubilisoida neutraaleja uuteaineita pois massasta.[17] Massaa ympäröivä lipeä, johon uuteainepitoiset misellit ovat lienneet, voidaan pestä pois syrjäyttämällä puhtaamman liuoksen avulla. Tässä tapauksessa syrjäyttävä liuos on prosessissa seuraavan vaiheen vastavirtaan tuleva pesusuodos.

Keitin- ja ruskeamassan pesussa voidaan yleisesti puhua kahdesta tasapainosta, joihin vaikuttaa pH, cmc-piste, ionivahvuus, lämpötila sekä surfaktanttien konsentraatio [12]:

1. Saippua surfaktantit ↔ Misellit

2. Vapaat saippuoitumattomat uuteaineet ↔ Solubilisoituneet saippuoitumattomat uuteaineet

Nämä kaksi tasapainoa toimivat perustana uuteaineiden hallinnalle ruskeamassapesussa. Hyvä pesutapahtuma poistaa massasta liukoisia saippuoita, metalleja, kylläisiä misellejä, dispergoituneita uuteaineita, vaahdonestoaineita ja kalsiumsakkoja [18].

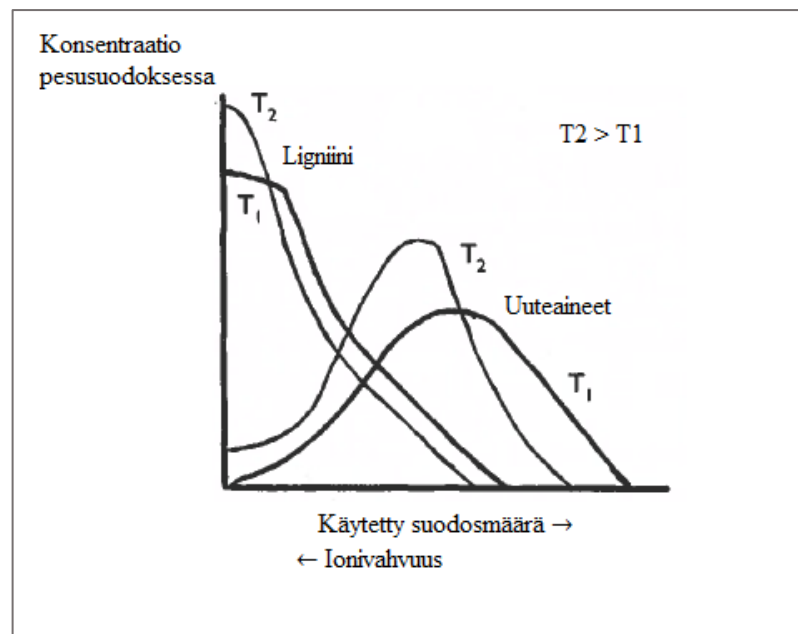
#### 5.3.1. Lämpötila

Ruskeamassan pesussa on tärkeää, että pesuliuoksen sekä suodoksen lämpötila on oikea. On todettu, että paras uuteaineiden peseytyvyys saavutetaan  $\geq 90^{\circ}\text{C}$  pesusuodoslämpötilalla. Tällöin pesuliuoksissa ja suodoksissa oleva suopa pysyy liukoisena eikä erotu omaksi faasikseen. Alle  $90^{\circ}\text{C}$  ja kylmemmissä lämpötiloissa suopa alkaa erottua lipeästä ja kiinnittyy uudestaan kuitujen pintoihin. Lämpötila on kuitenkin vahvasti kytköksissä



ionivahvuuden kanssa, jota täytyy säädellä suhteessa lämpötilan muutoksien kanssa. Suurin vaikutus lämpötilalla on kuitenkin suovan liukoisuuteen ja täten myös cmc-pisteen sijaintiin.[12,18] Eräällä tehtaalla tehtyjen kokeiden mukaan puskumassan pesulämpötilan nostaminen yli 90°C asteeseen vähensi uuteaineiden määrää sellussa huomattavasti. Myös ligniinillä on nähty olevan uuteaineiden peseytyvyyttä estäviä ominaisuuksia.[17]

Kuvassa 15 on kuvattu lämpötilan vaikutus pesusuodokseen liuenneen uuteaineiden määrään. Kuvasta näkee myös massassa olevan vapaan ligniinin vaikutuksen uuteaineiden peseytyvyyteen. Ennen kuin uuteaineita voidaan tehokkaasti pestä massasta pois, on ensin pestävä vapaasta ligniinistä suurin osa pois.



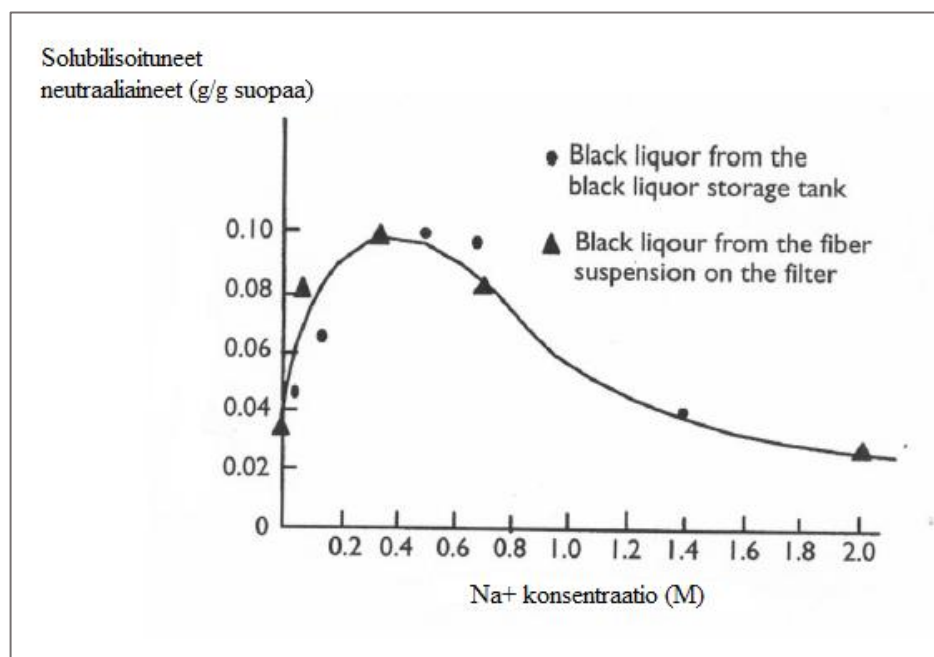
Kuva 15. Lämpötilan ja ligniinin vaikutus uuteaineiden peseytyvyyteen [12].

### 5.3.2. Ionivahvuus

Pesutehokkuutta mitataan nykypäivänä useimmilla sellutehtailla johtokyvyn avulla, joka indikoi pesuhäviöstä. Pesuhäviöllä tarkoitetaan yleisimmin  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  häviötä massasta, mikä nostattaa suodoksen johtokykyä. Tällöin suodoksesta tulee niin sanotusti likaisempaa johtokyvyn noustessa. Johtokykyä mitataan yksiköllä S/m.[18]

Johtokyky indikoi myös pesusuodoksen ionivahvuudesta. Korkea pesuliuoksen ionivahvuus huonontaa uuteaineiden peseytyvyyttä massasta ja aiheuttaa uuteainepartikkelien

kiinnittymistä takaisin kuitujen pintoihin. Ionivahvuutta mitataan yleensä  $\text{Na}^+$ -ionien molaarisuudella liuoksessa. Kuvasta 16 nähdään, että ionivahvuuden tulee olla optimaalisella alueella, jotta neutraaliainesten solubilisaatio miselleihin ja siirtyminen suopaan olisi tehokkainta. Ilmiö perustuu ionivahvuuden vaikutukseen surfaktanttien välisiin elektromagneettisiin repulsiivoimiin, jotka säätelevät surfaktanttien käyttäytymistä keskenään. Surfaktanttien pysyminen miselleinä pesutapahtuman aikana on tärkeää. Ionivahvuuden noustessa syntyneet lamellaarifaasit eivät pysty solubilisoimaan yhtä hyvin itseensä neutraaliaineita kuin misellit. [12,13,18]



Kuva 16. Pesuliuoksen ionivahvuuden vaikutus neutraaliaineiden solubilisaatioon [13].

Tilastojen mukaan nykypäivänä sellutehtaiden mustalipeän ionivahvuus on alueella 1,5-2,1 M  $\text{Na}^+$ . Näin korkeassa ionivahvuudessa misellit alkavat muodostaa lamellaarifaaseja ja suopautuvat erilleen mustalipeästä. Keitinolosuhteissa, missä lämpötila on yli  $150^\circ\text{C}$ , ilmiöstä ei ole kuitenkaan kovinkaan paljon tietoa. Olettamuksena kuitenkin on se, että näinkin korkeissa lämpötiloissa suopa pysyy osittain liukoisessa muodossa. Keiton jälkeisessä puskumassan pesussa ionivahvuus kuitenkin laskee ja vaihtelee tehdaskohtaisesti. Korkeaa ionivahvuutta ja vähäistä peseytyvyyttä voidaan kompensoida lämpötilaa nostamalla, mikä lisää suovan liukoisuutta lipeään.[13]

Ionivahvuuden vaikutusta pesusuodoksissa on tutkittu monissa tutkimuksissa ja sillä on nähty olevan suuri vaikutus pesutuloksessa uuteaineiden suhteen. Eräillä tehtailla oli tutkittu

pesusuodosten ionivahvuutta puskumassan pesuvaiheiden jälkeen vastavirtaan tulevan suodoksen ja haihduttamolle lähtevän lipeän välillä. Tuloksista oli huomattu, että ionivahvuuden noustessa tarpeeksi korkealle surfaktantit alkavat misellaarisesta liuoksessa muodostaa lamellaarifaaseja, jotka mahdollisesti tarttuvat takaisin kiinni kuituihin. Tämä on selittynyt negatiivisilla pesutehokkuus tuloksina ja lisääntyneinä uuteainepitoisuuksina pesulinjalla.[20]

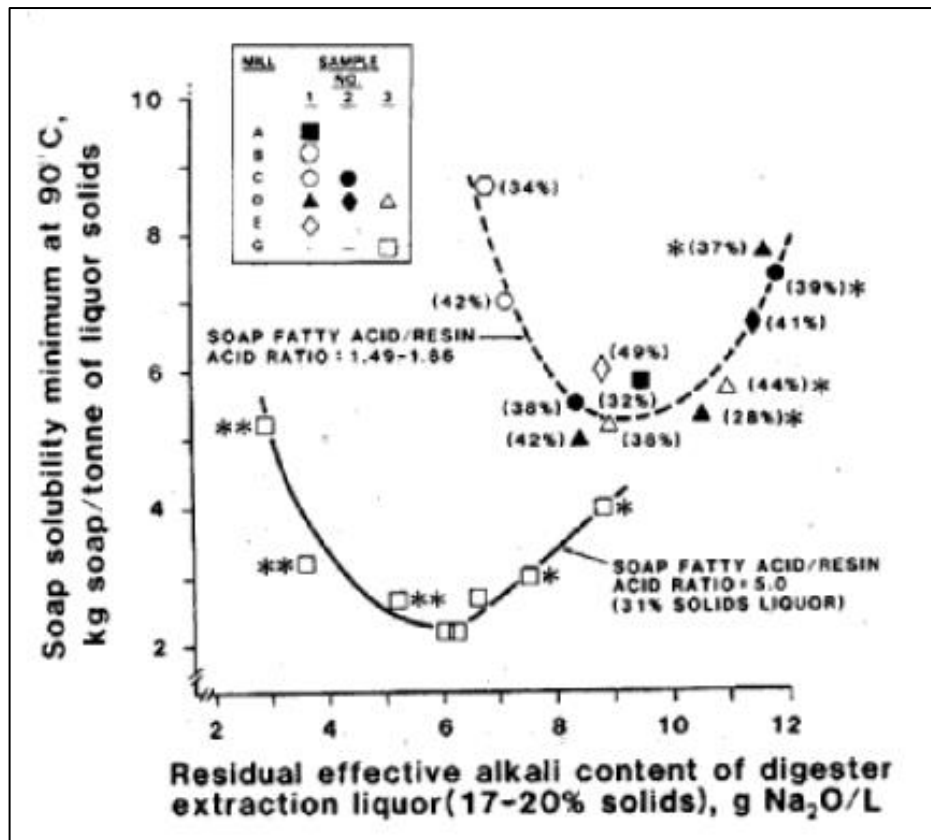
### **5.3.3. Rasva- ja hartsihappojen suhde**

On arvioitu, että täydelliseen saippuoitumattomien uuteaineiden solubilisaatioon vaaditaan tietty uuteaineiden fraktio seoksessa. Uuteaineiden hallinnan kannalta tämä fraktio tarkoittaa saippuoituvien ja saippuoitumattomien uuteaineiden suhdetta. Tämä suhde tulee olla vähintään 3:1, jotta saippuoitumattomien aineiden solubilisaatio olisi täydellistä. Toisin sanoen saippuoituvia komponentteja tulee olla liuoksessa tarpeeksi suuri konsentraatio, jotta kaikista saippuoitumattomista neutraaliaineista päästään eroon. Saippuoituvat komponentit toimivat misellejä muodostavina surfaktanteina. Saippuoituvien ja saippuoitumattomien uuteaineiden suhteen vaikutus näkyy esimerkiksi mäntysellun valmistuksessa, missä suhde on noin 10:1. Uuteainepitoisuudet valmiissa massassa ovat tällöin myös pienemmät. Suhteen vaikutus näkyy myös yleisesti havusellun valmistuksessa, jossa uuteainepitoisuudet valmiissa tuotteessa sekä prosessissa ovat pienemmät kuin koivusellun valmistuksessa.[8] Saippuoituviksi yhdisteiksi luokitellaan glyseridit, steryyli- ja triterpenyyliesterit, rasvahapot ja hartsihapot. Saippuoitumattomia yhdisteitä ovat polaarittomat neutraaliaineet, estereiden hydrolyysituotteet, hiilivedyt, rasva-alkoholit, sterolit ja triterpenyylialkoholit.[2]

Koivun uuteaineiden alhaisen saippuoituvien ja saippuoitumattomien suhteen takia, ja saippuoituvien aineiden koostuessa pääosin vain rasvahapoista, on koivun uuteaineiden peseytyvyys ja erotus massasta vaikeaa. Kuten aiemmissa luvuissa on mainittu, sekamisellien kyky solubilisoida saippuoitumattomia ja veteen liukenemattomia yhdisteitä on parempi kuin misellien, jotka ovat muodostuneet pelkästään samanlaisista surfaktanteista kuten esimerkiksi rasvahappojen saippuoista [5]. Sekamisellien pesutehokkuus näkyy selkeästi koivujaksojen alussa, kun lipeäkierrossa on vielä hartsihappopitoisia saippuoita havujakson jäljiltä. Pesutehokkuus kuitenkin hiipuu koivujakson edetessä, kun saippuakoostumus muuttuu enemmän vain rasvahappopitoisemmaksi. Tämän takia useat koivusellua valmistavat tehtaat lisäävät koivujakson aikana prosessiin hartsisaippuaa, mäntyöljyä tai mäntysuopaa nostaakseen hartsihappojen pitoisuutta kierrossa. Yleisesti

puhutaan rasva- ja hartsihappojen suhteesta (RH:HH), jolla on todettu olevan merkittävä rooli uuteaineiden hallinnassa ja poistamisessa koivumassasta.[8,10,12,13] Hartsihapposaippuoiden vaikutus pesutehokkuuteen perustuu sekamisellien isomeriaan. Hartsihapposaippuat antavat miselleille paremmat steeriset ominaisuudet sitoa itseensä erilaisia neutraaliaineita.[15]

Ruskean massan pesulle optimaalisin RH:HH suhde on 1:1 ja 2:1 välillä. Tällöin varmistetaan sekamisellien synnylle optimaalisin monomeerien fraktio ja tehokkain uuteaineiden peseytyvyys.[10] Kuvassa 17 on esitettyä mustalipeän jäännösalkalin ja RH:HH suhteen vaikutus suovan liukoisuuteen mustalipeään. Kuvasta 17 nähdään selvästi, että suopaa liukenee mustalipeään enemmän RH:HH suhteen ollessa välillä 1-2 kuin sen yli kuten kuvassa vertaussuhteen ollessa 5. Tämä liukoisuus auttaa uuteaineiden pesussa, kun massasta pesty suopa pysyy pesulipeään mukana erkanemattomana.[21]



Kuva 17. RH:HH suhteen ja jäännösalkalin vaikutus suovan liukoisuuteen. Ylemmän käyrän suhde välillä 1,5-1,9. Alemman käyrän suhde 5.[22]

## 5.4 Happivaihe

Happivaiheessa sellumassaa valkaistaan ja delignifoidaan hapetetun valkolipeän tai NaOH:in avulla. Hapetettu valkolipeä on heikko hapetin, jonka reaktiomekanismit sellunvalmistuksessa ovat hyvin monimutkaisia ja osin myös tuntemattomia.[10,23] Lipofiilisiin uuteaineisiin happivalkaisulla ei ole todettu olevan merkittäviä vaikutuksia, mutta teoriassa uuteaineiden hapettumisreaktiot ovat mahdollisia eikä niitä voida sulkea kokonaan pois. Esimerkiksi, tyydyttymättömille rasvahapoille tapahtuu jonkin verran radikaalireaktioita.[24]

Tutkimuksien mukaan uuteaineiden koostumus pysyy melko muuttumattomana happivaiheen jälkeen. Happivalkaisussa ja sitä seuraavassa pesussa uuteaineiden reduktio perustuukin enemmän alkalisten olosuhteiden vaikutukseen, missä uuteaineet liukenevat ja dispergoituvat, kun puun rakenneainesten ominaisuudet heikkenevät. Tällöin uuteaineiden peseytyminen pois massasta helpottuu.[24,25] Happivaiheen uuteainereduktiota tehostavia lisäkemikaaleja on myös tutkittu ja jotkin niistä ovat osoittaneet positiivisia tuloksia kuten lineaarinen etoksyalaatti alkoholi (LAE) [26].

## 5.5. Lisäkemikaalit

Sellunvalmistusprosessissa käytetään erilaisia lisäkemikaaleja esimerkiksi tuotteen laadun sekä valmistustehokkuuden parantamiseksi. Suurin osa lisäkemikaaleista toimii sivureaktioiden estoaineina tai muina valmistusprosessia helpottavina aineina, jotka pitävät reaktioita haluttujen tuotteiden puolella ja pitävät prosessilaitteistoja puhtaana pidentäen näin prosessin käyntiaikoja ja tuotantoa.

Suurin osa lisäkemikaaleista joudutaan kuitenkin hankkimaan ulkoisilta kemikaalitoimittajilta ja hinnat voivat olla joissakin tilanteissa hyvinkin suuria. Kustannushyödyt voivat siis olla hyvinkin häilyviä. Osa lisäkemikaalien komponenteista ei myöskään hajoa sellunvalmistusprosesseissa ja ne voivat jäädä vierasaineina kiertämään prosesseihin tai aiheuttaa ongelmia muilla osastoilla. Tässä luvussa on esitelty tärkeimmät ja yleisimmät lisäkemikaalit, joilla on vaikutus uuteaineiden käyttäytymiseen massatehtaan prosesseissa.

### 5.5.1. Pinta-aktiiviset aineet

Pinta-aktiiviset aineet alentavat veden pintajännitystä helpottaen keittokemikaalien imeytymistä hakepaloihin keittimessä ja imeyttimessä. Samalla uuteaineiden erkaantuminen kuiduista helpottuu ja pinta-aktiiviset aineet pitävät ligniinin sekä uuteaineet liukoisina lipeään. Pinta-aktiivisten aineiden lisäyksellä prosessiin on nähty olevan monia positiivisia vaikutuksia kuten nopeampi delignifikaatio, nopeampi keittymisprosessi, parempi saanto ja ligniinin sekä uuteaineiden parempi liukoisuus mustalipeään.[27] Pinta-aktiivisten aineiden lisäys pienentää ja kompensoi myös hartsisaippuan käyttöä prosessissa. Toisin sanoen ne kasvattavat RH:HH suhdelukua, kun hartsisaippuoiden määrä prosessissa pienenee vähentyneen hartsisaippuan käytön takia. Tällöin RH:HH suhdeluvun pitäminen välillä 1-2 ei ole välttämätöntä.

Biotuotetehtaalla käytetään pinta-aktiivi seosta, joka koostuu kolmesta eri komponentista ja luokitellaan ei-ioniseksi pinta-aktiiviaineeksi. Jokaisella komponentilla on oma rooli seoksessa.

1. Kostuttava komponentti, joka helpottaa reaktiokemikaalien ja -tuotteiden diffuusiota kuitujen ja vapaan faasin välillä.
2. Komponentti, joka uuttaa ja dispergoi uuteaineita korkeissa lämpötiloissa.
3. Komponentti, joka uuttaa ja dispergoi uuteaineita matalammissa lämpötiloissa.

### 5.5.2. Talkki

Talkki  $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$  on teollisuusmineraali, jota käytetään pihkaongelmien poistamiseen paperi-, kartonki- sekä selluteollisuudessa. Talkki estää tarttuvien yhdisteiden syntyä ja kiinnittymistä kuitujen pintoihin kaikilla prosessialueilla.[28] Talkki kontrolloi uuteaineita adsorption avulla, missä talkki tarttuu uuteaineiden pinnalle vähentäen uuteaineiden tarttuvuutta muihin pintoihin. Talkin tehokkuus perustuu talkkipartikkelien kokonaispinta-alan maksimoimiseen, jotta sen reagoiminen vesifaasissa olevien uuteainepartikkelien kanssa olisi tehokkainta. Talkin vaikutus on myös tehokkainta, kun uuteaine on liukoisessa dispergoituneessa muodossa. Tällöin peseytyvyys on paras mahdollinen. Jos uuteaineet ovat agglomeroituneet eli muodostaneet suurempia kolloideja, talkki kuljettaa niitä siihen asti

kunnes leikkausvoima hajottaa ne uudelleen. Tällöin uuteaineet vapautuvat uudelleen ja tarttuvat prosessipintoihin.[10]

On myös tutkittu, että ideaalisin vaihe talkin lisäykselle ja käytölle on vasta viimeisen valkaisu- ja pesuvaiheen jälkeen, jolloin ligniinipitoisuus massassa on pienentynyt. Ligniini kilpailee uuteaineiden kanssa talkin adsorptiosta ja poistuu myös aikaisemmin prosessista kuin uuteaineet. Tällöin suurin osa talkista kiinnittyy ensin ligniiniin ja poistuu sen mukana ulos prosessista. Talkki kuluttaa myös vaahdonestoaineita, joiden kulutusta myös joudutaan kasvattamaan talkin käytön myötä.[18]

### **5.5.3. Hartsisaippua**

Hartsisaippua on raakamäntyöljystä jalostettu tuote, joka sisältää suurimmaksi osin hartsihappojen saippuuita. Suurimmaksi osin saippuat ovat Na-saippuuita ja tuotelius on yleensä väkevä vesiliuos. Hartsisaippuan lisäyksellä pyritään tasapainottamaan koivujaksojen aikana RH:HH suhdetta hartsihappopitoisemmaksi, mikä parantaa sekamisellien toimintaa ja solubilisaatiota. Täten peseytyvyys paranee.

Hartsisaippua vaikuttaa niin massaa ympäröivässä vapaassa liuoksessa kuin parenkyymisolujen sisällä. Jotta hartsisaippuan vaikutus uuteaineiden poistamiseen olisi mahdollisimman tehokasta, on sen ensin päästävä parenkyymisolujen sisään diffuusion avulla. Diffuusio on rajapinnan läpi tapahtuva hidas mekanismi, mikä tarvitsee paljon aikaa vaikuttaakseen tehokkaimmin.[12]

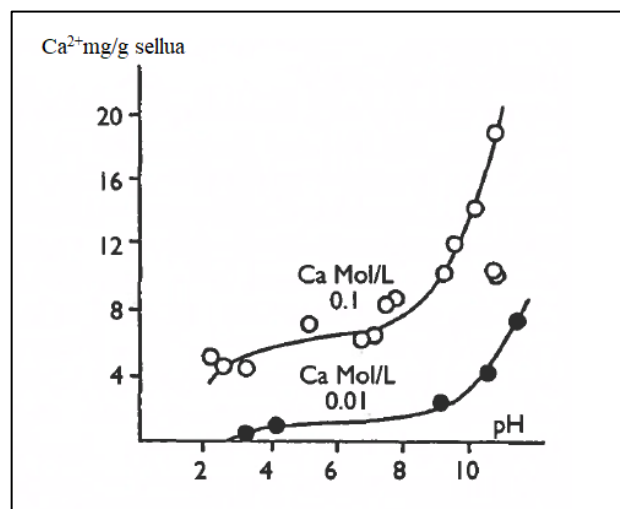
### **5.5.4. Vaahdonestoaineet**

Vaahdonestoaineilla pyritään kontrolloimaan pesureilla ja suodossäiliöissä tapahtuvaa vaahtoutumista. Vaahtoutuminen prosessissa voi johtua monesta asiasta ja sitä tapahtuu melkein jokaisella massatehtaan alueella. Yleensä vaahtoutumista aiheuttaa jokin suodoksiin kohdistuva mekaaninen voima, joka vaahdottaa suodosta yhdessä ilman kanssa. Vaahdonestoaineilla on matala viskositeetti, jonka ansiosta se levittyy tasaisesti kohdeliuokseen poistaen siitä ilmaa ja estäen vaahdon syntymistä. Onnistunut vaahdonesto parantaa pesureiden pesutehokkuutta ja parantaa näin myös uuteainepitoisen suodoksen poistamista massan seasta. Prosessiin lisättävän vaahdonestoaineen määrää säädelään ja mitataan suodoksen johtokyky mittauksella.[28]

Kraft-sellutehtailla on yleistynyt 90-luvun jälkeen silikonipohjaisten vaahdonestoaineiden käyttö. Silikonipohjaisten vaahdonestoaineiden on nähty olevan kustannustehokkaampia kuin perinteisten mineraalipohjaisten vaahdonestoaineiden. Silikonipohjaiset vaahdonestoaineet ovat myös vähentäneet joidenkin uuteainehallintakemikaalien käyttöä tai poistaneet niitä kokonaan käytöstä samalla vähentäen uuteainepitoisuuksia valmiissa massassa.[28]

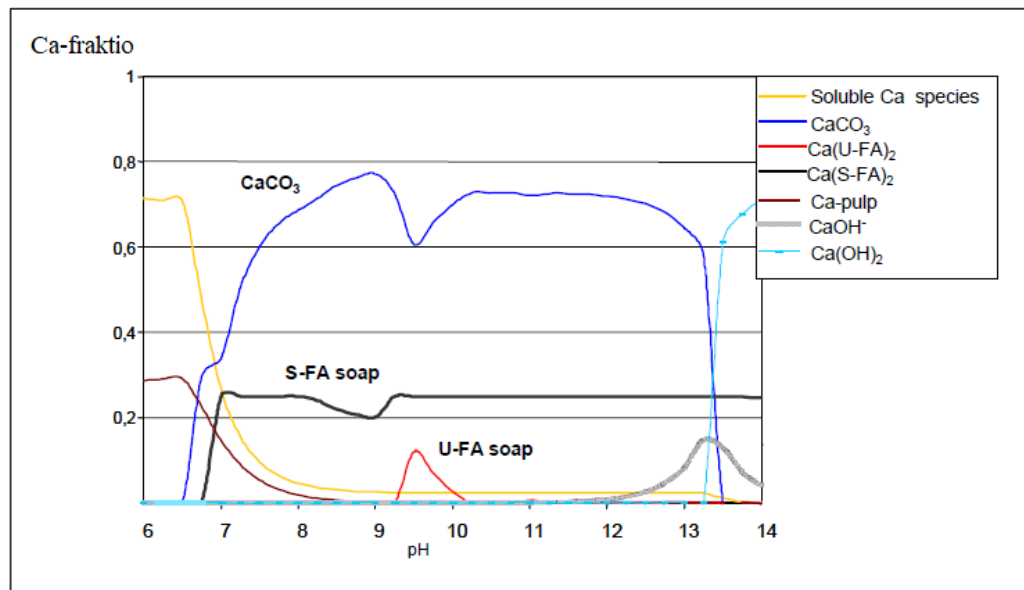
## 5.6. Kalsium

Suurin osa prosessikiertoon päätyvästä kalsiumista on peräisin puusta. Toinen kalsiumin lähde on valkolipeä, joka sisältää kalsiumyhdisteiden jäämiä kaustisointiprosessista. Skandinaavisten puiden kalsiumpitoisuus vaihtelee välillä 500-1000 grammaa kuutiotonnia kohden. Keiton aikana kalsium liukenee mustalipeään ja muodostaa kalsiumkarbonaattia  $\text{CaCO}_3$  sekä kalsiumsaippuonia. Keittoprosessin lopussa suurin osa kalsiumista ja sen yhdisteistä on kuitenkin sitoutunut kuituihin ja vain noin 15% kaikesta kalsiumista siirtyy mustalipeään sekaan, jolloin se on saavuttanut liukoisuusmaksimin.[12,18] Kalsium pysyy yleensä massan mukana niin kauan kunnes pH laskee. Toisin sanoen kalsium liukenee pois vasta valkaisu- ja kalsiumseksenssissä, missä pH putoaa alle 5. Ruskeamassan pesussa, jossa pH on yleensä välillä 10-11 ja ligniinipitoisuus pienentyy, alkaa  $\text{CaCO}_3$  sitoa itseensä uuteaineita muodostaen erillisiä kolloideja.[12,18] Kuvasta 18 nähdään pH:n vaikutus kalsiumin sitoutumiseen kuituihin ja kuvasta 19 pH:n vaikutus kalsiumin muodostamiin saippuoihin.



Kuva 18. pH:n vaikutus kalsiumin sitoutumiseen kuituihin [12].





Kuva 19. pH:n vaikutus kalsiumin muodostamiin saippuihin. Tyydyttyneet rasvahapot (S-FA), Tyydyttymättömät rasvahapot (U-FA). [29]

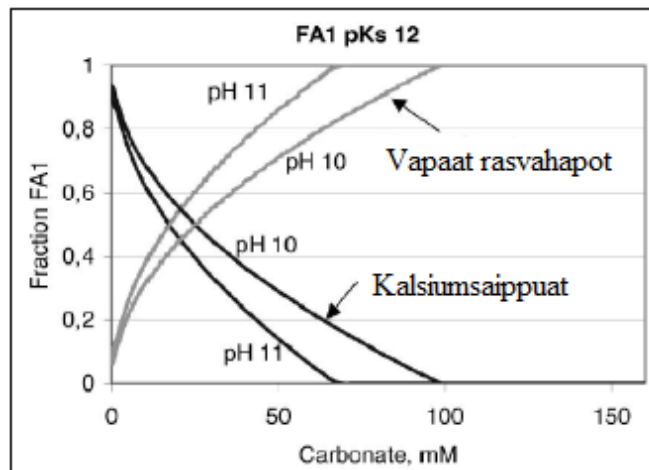
Kalsiumilla on taipumus kilpailla natriumin kanssa saippuoiden muodostuksesta rasva- ja hartsihappojen kanssa. Kalsiumsaippuat ovat natriumsaippuista vaikeammin poistettavissa prosessista. Kalsiumin ja hartsihappojen muodostamat saippuat ovat kuitenkin liukoisempia kuin rasvahappojen kanssa muodostuneet saippuat. Rasvahappojen kalsiumsaippuista vuorostaan tyydyttymättömien rasvahappojen kalsiumsaippuat ovat liukoisempia kuin tyydyttyneiden rasvahappojen kalsiumsaippuat. Tämä johtuu siitä, että tyydyttyneiden rasvahappojen hännät ovat pidempiä kuin tyydyttymättömien rasvahappojen. Yleisesti kaikkien kalsiumsaippuoiden liukoisuus kuitenkin kasvaa mitä suuremmaksi lämpötila nousee. [29] Rasvahappojen kalsiumsaippuat muodostavat tahmeita ja tarttuvia kolloideja, jotka kiinnittyvät ja pinttyvät helposti erilaisille pinnoille [12].

Rasvahappojen kalsiumsaippuista alkaa muodostua, kun niiden ionien eli vapaiden rasvahappojen ja kalsiumionien konsentraatio ylittää saippuan liukoisuustulon  $K_s$  kuten kaavassa 4 on esitetty.

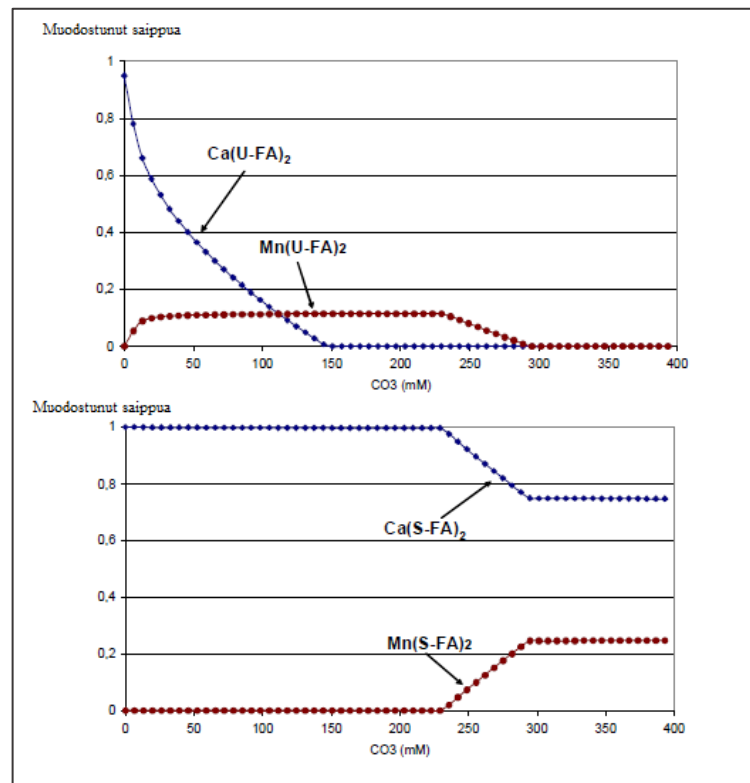
$$[Ca^{2+}][RH^-]^2 > K_s \quad (4)$$

Rasvahappojen kalsiumsaippuoiden syntyyn vaikuttaa myös karbonaatti-ionien  $CO_3^-$  määrä ympäröivässä liuoksessa. Karbonaatti-ionit kilpailevat vapaiden tyydyttymättömien rasvahappojen kanssa kalsiumioneista. Lisääntynyt  $CO_3^-$  ionien määrä vapauttaa näin

tyyydyttymättömät rasvahapot kalsiumsaippuoiden muodostuksesta pois. Tyydyttymättömiä rasvahappoja jää tällöin enemmän vapaaksi, jolloin ne muodostavat saippuota natriumin kanssa enemmän ja osallistuvat paremmin misellien muodostukseen sekä neutraaliaineiden solubilisaatioon. Karbonaattikonsentraatiolla on nähty olevan suurempi vaikutus tyydyttymättömien rasvahappojen vapauttamiseen kuin kalsiumkonsentraatiolla.[29] Tyydyttyneiden rasvahappojen tilanne ei ole kuitenkaan samanlainen, vaan niiden kalsiumsaippuota syntyy jo hyvin pienissä kalsiumpitoisuuksissa karbonaattitasosta huolimatta.[30] Sellunvalmistusolosuhteiden karbonaattitason nostoa on kokeiltu uuteaineiden hallinnan parantamiseksi. Kokeilut perustuvat hiilidioksidin CO<sub>2</sub> käyttöön, jolla on karbonaattitasoa nostattava vaikutus sellunvalmistusprosessissa. CO<sub>2</sub>:lla on todettu olevan suuri vaikutus uuteaineiden reduktioon.[31] CO<sub>2</sub> syrjäyttää myös massassa olevaa ilmaa pois ja vähentää kuitujen turpoamista [10]. Kuvissa 20 ja 21 näkyy karbonaatin vaikutukset kalsiumin ja rasvasaippuoiden määrään.



Kuva 20. Simuloitu kuvaus karbonaattikonsentraation vaikutuksesta tyydyttymättömien rasvahappojen määrään eri pH:ssa. [30]



Kuva 21. Simuloitu karbonaatin konsentraation vaikutus tyydyttymättömien (U-FA) ja tyydyttyneiden (S-FA) rasvahappojen kalsiumsaippuoiden muodostumiseen. pH 10. [30]

## 6. Suljettu vesikierto

Suljetussa vesi- sekä suodoskiertosysteemissä erilaisten aineiden kumuloituminen prosessiin lisääntyy. Tällöin on ensisijaisen tärkeää, että ongelmakomponenttien poistaminen olisi mahdollisimman tehokasta prosessin alkuvaiheissa, jolloin niiden eteneminen prosessin seuraaviin vaiheisiin vähentyisi. Eri tutkimuksissa on myös todettu, että orgaanisten sekä uuteaineiden kerääntymisellä prosessiin on yhteys entistä suljetumman vesikierron kanssa. Sellutehtaiden vesikiertoja suljetaan entistä enemmän esimerkiksi ympäristövaikutusten ja kiristyvien päästörajoiden takia.[10]

Vaikka vesikiertojen sulkemisella on positiivinen ympäristövaikutus vähentäen tehtaiden jäte- ja päästökuormia, tuottaa se uusia haasteita tuotannon puolella. Suurentunut epäpuhtauksien määrä prosessissa johtaa esimerkiksi valkaisu- ja kemikaalien kulutuksen kasvamiseen, valkaisu- ja kemikaalien nousuun, epätasalaatuiseen tuotantoon, prosessikiintoaineiden kumuloitumiseen virtoihin ja pesutehokkuuden laskuun. Orgaanisten aineiden alkuperän vaikutusta valkaisu- ja kemikaalien kulutukseen on myös tutkittu.

Tutkimuksissa on todettu, että esimerkiksi keitosta asti peräisin olevat orgaaniset aineet kuluttavat klooridioksidia enemmän kuin muualta prosessista generoituneet orgaaniset aineet. Suljetun vesikierron kautta laitteistojen pesutehokkuus pesuritasolla korostuu entisestään. Epätasalaatuisen tuotannon parantamiseksi on yritetty kehittää erilaisia vesikierron puhdistus- ja erotusmenetelmiä kuten membraaneja, joissa ongelmakomponenteista kuten uuteaineista päästäisiin eroon.[27]

Prosessin vesi- ja suodoskiertojen sulkeminen vaikuttaa myös erilaisten metallien kumuloitumiseen, joka puolestaan huonontavat uuteaineiden peseytyvyyttä. Esimerkiksi magnesiumin, kalsiumin, alumiinin ja bariumin muodostamat saippuat rasvahappojen sekä hartsihappojen kanssa ovat hyvin tarttuvia yhdisteitä ja niillä on hyvin huono liukoisuus veteen. Näitä saippuoita syntyy pH:n ollessa yli 6, jolloin hapot ovat ionisoidussa muodossa. Emäksisissä olosuhteissa kuten sulfaattisellun valmistuksessa tämä voi aiheuttaa suuriakin ongelmia niin massanvalmistuksessa kuin asiakkailakin.[32]

## KOKEELLINEN OSUUS

Kokeellisen osuuden tarkoituksena oli kartoittaa ja tarkastella uuteainepitoisuuksien muutoksia koivujakson aikana eri prosessivaiheissa. Tässä työssä tarkasteltavana prosessikokonaisuutena on kuvassa 2 näkyvä keittimen ja pesupuristimen rajaama prosessialue. Valkaisu on tässä työssä pidetty omana kokonaisuutenaan eikä D0, EOP ja D1-vaiheita ole tarkasteltu erikseen. D0, EOP ja D1-vaiheiden suodokset on kuitenkin otettu huomioon ja analysoitu, sillä ne toimivat pesuvesinä työn kannalta tärkeissä prosessivaiheissa.

Kartoitusta varten prosessista otettiin massa- sekä suodosnäytteitä, joista määritettiin kokonaisuuteainepitoisuudet ja komponenttikohtaiset kvantitatiiviset pitoisuudet. Analyysituloksien avulla pyritään kohdentamaan ja tunnistamaan mahdollisia ongelmalueita prosessissa ja etsimään keinoja uuteaineiden hallintaan biotuotetehtaan teknisissä puitteissa. Keittimen ja pesupuristimen rajaaman prosessialueen vaiheiden uuteainetaseet määritetään myös prosessista otettavien massa- sekä suodosnäytteiden avulla. Taseiden ja komponenttivirtausten avulla pyritään näkemään paremmin tuotannon ja kulutuksien mukaan määräytyvät uuteaineiden virtaukset prosessissa.

Kokeellisessa osuudessa on myös tutkittu ruskeamassapesun suodoksen faasiutumista ionivahvuuden ja lämpötilan vaikutuksesta.

Tehdaskoeajossa tutkittiin hartsisaippua-annoksen suuruuden ja annostelupaikan vaikutusta kokonaisuuteainemäärään valmiissa sellussa.

## 7. Uuteaineiden määrittäminen

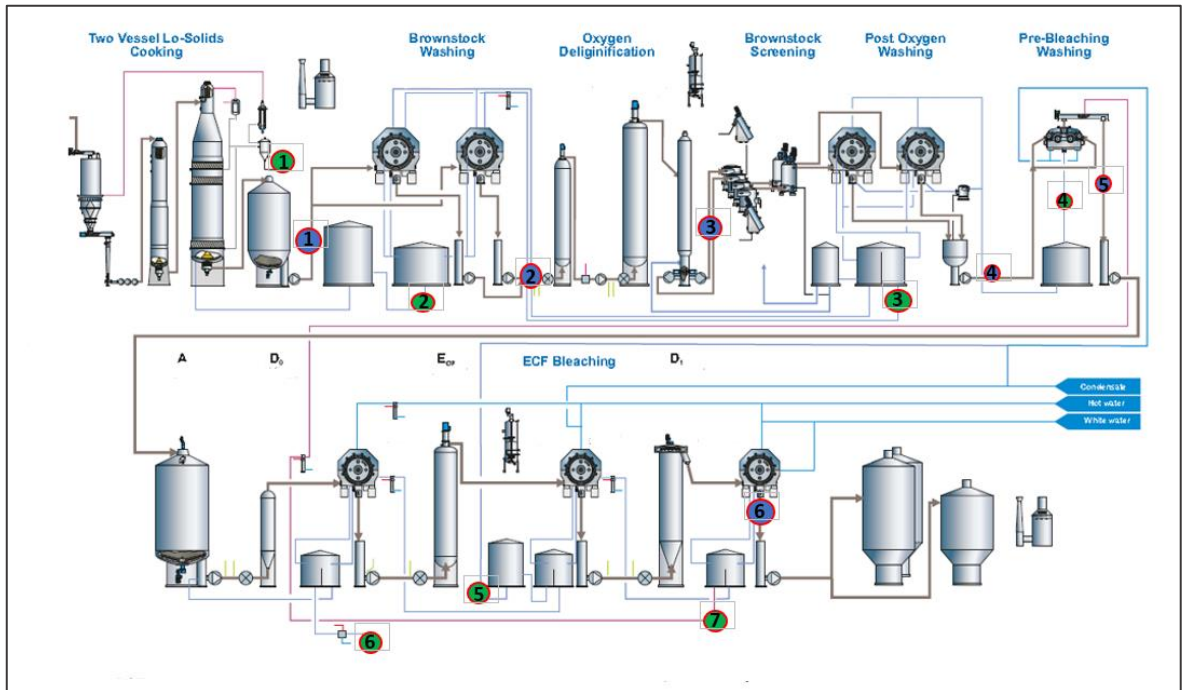
Kokonaisvaltainen yhden koivujakson kattava kvantitatiivinen ja kvalitatiivinen uuteaineanalyysi suoritettiin Turun yliopiston kuitulaboratorioissa tilaustyönä. Massa- sekä suodosnäytteille suoritettiin asetoniuutto, kaasukromatografia ja massaspektrometria.

### 7.1. Näytteidenottosuunnitelma

Massa- ja suodosnäytteet otettiin viikon 47 koivujaksolta 18.-20.11.2019. Koivujakson pituus oli noin 52 tuntia ja toteutunut tuotanto 48 tuntia. Näytteitä otettiin kronologisessa järjestyksessä koivujakson aikana yhteensä neljä kierrosta eli jakson alussa, keskivaiheissa ja lopussa. Jokaisella kierroksella otettiin prosessista yhteensä 6 massanäytettä ja 7 suodosnäytettä. Massanäytteet otettiin 1,1L tilavuudeltaan oleviin rasioihin ja suodosnäytteet 1L tilavuudeltaan oleviin pulloihin. Massanäytteet otettiin näytteidenottopaikoilta suoraan rasioihin ilman esikäsitteilyä ja kyseisen prosessivaiheen sakeudessa. Suodosnäytteet on myös otettu suoraan pulloihin ilman esikäsitteilyä. Taulukossa 3 on esitetty yhdellä kierroksella otettavien massa- sekä suodosnäytteiden nimikkeet. Kuvassa 22 on esitetty näytteidenottopaikat. Näytteidenottopisteet on valittu massan peseytyvyyden kannalta tärkeimpien prosessivaiheiden mukaan.

Taulukko 3. Yhden näytteenottokierroksen näytepaikat

Näytteiden kohteet	
Massat	Suodokset
1.Puskumassa	1.Mustalipeä haihduttamolle
2.Massa happivaiheeseen	2.Ruskea DD-pesurien suodos
3.Lajittelun syöttömassa	3.Happivaiheen DD-pesurien suodos
4.Pesupuristimen syöttömassa	4.Pesupuristimen suodos
5.Pesupuristimen purkumassa	5.EOP-vaiheen suodos
6.Valkaistu massa D1-vaiheen DD-pesurilta	6.Valkaisun jätevesi (D0-suodos)
	7.D1-suodos



Kuva 22. Näytteidenottoaikat paikissa prosessissa. Massanäytteet ovat merkitty sinisellä ja suodosnäytteet vihreällä. Numerot vastaavat taulukossa 3 esitettyä numerointia.

Näytteidenotossa on huomioitu prosessin viiveaika perustuen keittimen tuotantonopeuteen. Viiveaikojen mukaan otetut massanäytteet edustavat suurpiirteisesti samaa massavyöhykettä, jonka keitin on purkanut tunnetussa ajassa. Näytteidenoton aikataulutuksen helpottamiseksi tehtiin viiveikalaskennat pääprosessivaiheista eli keittimestä, massasäiliöistä ja reaktoreista. Pääprosessivaiheiden viiveajat on laskettu kaavoilla, joissa on huomioitu prosessin läpi kulkevan BODt eli 100% kuivan sellutonnin määrä ja keittimen tuotantonopeus ADT/d eli ilmakeivattua sellutonnin päivässä.

Keittimen viiveaika on laskettu yhtälöllä:

$$t = \frac{N \cdot \rho_i \cdot n_h \cdot y\%}{100} \cdot f\% \cdot \left( \frac{(ADT/d)_k}{24} \right)^{-1} \quad (5)$$

, jossa  $N$  hakeruuvien kierrosmäärä  
 $\rho_i$  hakkeen irtotuoretiheys  
 $n_h$  hakemäärä per kierros  
 $y\%$  saanto prosentteina

$f\%$  hakeruuvien täyttöaste prosentteina

$(ADT/d)_k$  keittimen tuotantonopeus

Säiliöille viiveajat on laskettu yhtälöllä:

$$t = \frac{C_S \cdot V_S \cdot s\%}{100} \cdot \left( \frac{(ADT/d)_k}{24} \right)^{-1} \quad (6)$$

, jossa  $C_S$  sakeus

$V_S$  säiliön tilavuus

$s\%$  pinnankorkeus prosentteina

Reaktoreille viiveajat on laskettu yhtälöllä:

$$t = V_R \cdot C_S \cdot \left( \frac{(ADT/d)_k}{24} \right)^{-1} \quad (7)$$

, jossa  $V_R$  reaktorin tilavuus

Pääprosessivaiheiden välillä viiveajasta varmistuttiin online-kuidunpituusmittausten ja kappalukumittausten avulla. Lajittelun viiveaika on arvioitu myös kuidunpituusmittausten avulla. DD-pesurien ja niiden syöttö- sekä purkuputkistojen viiveajat on oletettu varsin lyhyiksi ollen yhteensä noin 5-10 minuuttia. Yhtälöissä käytetyt muuttujat, lasketut viiveajat eri vaiheille ja näytteidenottoaikataulu ovat esitettyinä liitteessä I. Taulukossa 4 on esitettyinä kierroksien alkamisajankohdat.



Taulukko 4. Näytteidenottokierroksien alkamisajankohdat

Näytteenottokierroksen numero	Koivukeittoa kulunut, h
1.	5
2.	20
3.	45
4.	49

## 7.2. Käytetyt analyysimenetelmät ja uuteainemääritykset

Näytteidenoton jälkeen näytteitä säilytettiin kaksi päivää tehdaslaboratorion jääkaapissa +4°C lämpötilassa. Kuljetus Turkuun toteutui myös samassa lämpötilassa. Kuitulaboratorioissa näytteille suoritettiin asetoniuutto. Asetoniuutossa uuttuneet aineet erotettiin toisistaan kaasukromatografialla ja ne analysoitiin massaspektrometrialla.

### 7.2.1. Massanäytteet

Esikäsittelemenetelmänä ennen asetoniuuttoa ja kaasukromatografiaa käytettiin pakastekuivausta, jossa massojen sisältämä vesi poistettiin. Pakastekuivauksessa näytteet pakastetaan, jolloin veden jäätyessä vesi sublimoituu pois jättäen uuteaineet kuituihin. Näytteet pakastekuivattiin sellaisenaan näytteenottohetken mukaisessa sakeudessa, eli kuivatussa näytteessä on myös mukana massaa ympäröivässä nesteessä olleet uuteaineet.

Kun massanäytteet oli kuivattu, niille voitiin suorittaa uutto. Uttomenetelmänä käytettiin ASE-uuttoa eli kiihdytettyä liuotin uuttoa, jossa liuottimena käytettiin asetonia. Asetoniuutossa uuttoluokseen uutetaan kuitujen pinnoilla ja sisällä olevat lipofiiliset uuteaineet. Uuttolaitteistona käytettiin Dionex ASE300 laitteistoa. Noin 4g kuivattua ja homogeeniseksi sekoitettua näytettä punnittiin lasisilla mikrokuitufilttereillä varustettuihin uuttohylsyihin. Näytteet uutettiin peräkkäin 94:5:1 suhteisella asetoni/vesi/etikkahappo liuoksella 100°C asteessa ja 13,8 mPa paineessa.

Uuton jälkeen uuteaineille suoritettiin kaasukromatografia. ASE-uutosta saatu noin 1 mg uute kuivattiin typpikaasuvirralla ja vakuumiyksikaattorissa. Kuivatut näytteet silyoitiin pyridiinistä, BSTFA:sta (N,O-bis(trimetyylisilyyli)trifluori-asetamidi) ja TMCS:stä (trimetyylisilyylikloridi) valmistetulla standardiliuoksella (suhde 1:4:1) 70°C asteessa 45

minuutin ajan. Tämän jälkeen näytteet pipetoitiin GC-hylsyihin ja niille suoritettiin GC-FID (kaasukromatografia-liekki-ionisaatiodetektor) ensin lyhyellä kolonnilla (6 m × 0,53 mm) ja sitten pitkällä kolonnilla (25 m × 0,20 mm). GC-FID:n jälkeen komponenttien kvalitatiivinen määrittely tehtiin GC-MS kaasukromatografi-massaspektrometrialla (HP 6890-5973 GC-MSD). Tuloksia verrattiin Åbo Akademin omiin spektrikirjastoihin ja Wiley 10th/NIST 2012 kirjastoon.

### 7.2.2. Mustalipeä- ja suodosnäytteet

Mustalipeäanalyytit toteutettiin Timothy P. McGinnisin laatimalla uutomenetelmällä. Kyseisessä menetelmässä mustalipeän lipofiiliset orgaaniset aineet uutetaan MTBE:llä 11,5 pH:ssa. Uutetut komponentit muunnetaan niiden trimetyylisilyyli-johdannaisiksi ja ne analysoidaan GC:llä.[33] Ensin mustalipeää mitattiin 150 µL ja siihen lisättiin 4 mL 0,05 M fosfaatti puskuriliuosta. Tämän jälkeen näytteeseen lisättiin 4 mL MTBE:tä ja näyteputki suljettiin. Näyteputki laitettiin 30 sekunniksi pyörresekoittimeen. Sekoituksen jälkeen näyte sentrifugoitiin ja pinnalle jäänyt faasi erotettiin omaan astiaan kuivatusta varten. Uutto ja sentrifugointi vaiheet toistettiin vielä kaksi kertaa sentrifugoinnissa jäljelle jääneelle näytteelle. Näyte kuivattiin ja silyloitiin BSTFA:lla 70°C asteessa 60 minuutin ajan. Silyloinnin jälkeen näyte jäähdytettiin huoneenlämpöön. Tämän jälkeen näyte siirrettiin GC-laitteen automaattiannostelijaan ja suoritettiin kaasukromatografia sekä GC-MS lyhyellä ja pitkällä kolonnilla.

Suodosnäytteille analyysimenetelmänä käytettiin Folkesin menetelmää, jota Åbo Akademin kuitulaboratorio käyttää yleisimmin erilaisille vesille [34]. Suodosta mitattiin 4 mL näyteputkeen, johon lisättiin myös yksi pisara bromikresolivihreää pH indikaattoriksi. Tämän jälkeen näyteputkeen lisättiin 0,05 M rikkihappoa, kunnes pH on 3 eli indikaattoriväri muuttuu keltaiseksi. pH muutoksen jälkeen näytteeseen lisättiin 2 mL MTBE:tä sisältäen myös sisäiset standardit. Näyteputki suljettiin ja ravisteltiin voimakkaasti 1 minuutin ajan. Tämän jälkeen näytettä sentrifugoitiin noin 5 minuuttia. Sentrifugoinnin jälkeen pinnalle jäänyt MTBE-faasi pipetoitiin Pasteur-pipetillä omaan astiaan. Uutto ja sentrifugointi vaiheet suoritettiin vielä kaksi kertaa jäljelle jääneelle faasille ja pinnalle jäänyt faasi siirrettiin samaan astiaan kuin ensimmäisen kerran pintafaasi. MTBE-faasit kuivattiin ensin typpikaasulla ja lopullisesti vakuumieksikaattorilla. Kuivatuksen jälkeen näytteet silyloitiin 120 µL pyridiinin, BSTFA:n ja TMCS:n seoksella (suhde 1:4:1) 70°C asteessa 45 minuutin ajan. Silyloinnin jälkeen näytteet laitettiin GC-laitteen

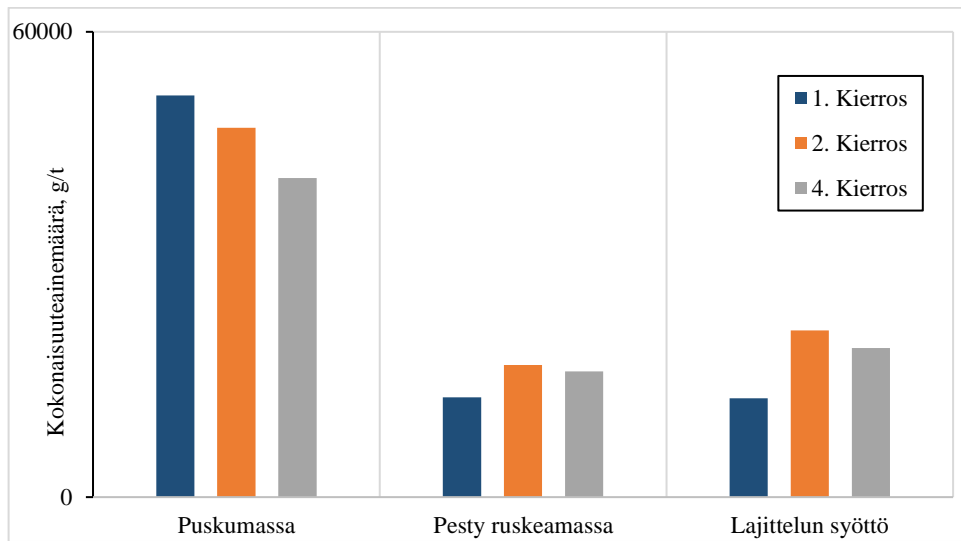
automaattiannostelijaan ja suoritettiin kaasukromatografia sekä GC-MS lyhyellä ja pitkällä kolonnilla.

### **7.3. Analyysitulokset**

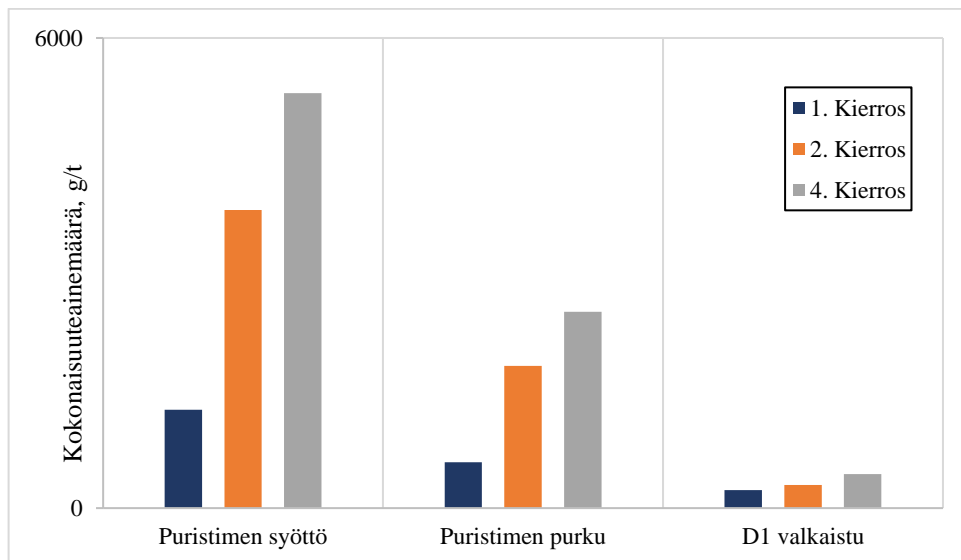
Massa- ja suodosnäytteiden uuteaineanalyysit onnistuivat Turun yliopiston henkilöstön raportoinnin mukaan hyvin ja tulokset ovat suurimmaksi osin odotetun mukaisia. Tunnistettuja uuteaineryhmiä ovat: lyhytketjuiset hapot, ligniinikomponentit, hartsihapot, rasvahapot, triterpenoidit, 7-10 prenolit, steryyliesterit, triglyseridit ja sokerit. Tunnistamattomia lipofiilisiä orgaanisia komponentteja havaittiin tuloksissa myös, joiden osuus kokonaisuuteainemäärästä oli näytteestä riippuen 10-30%. Nämä tunnistamattomat aineet ovat kuitenkin ryhmittyneet lyhyessä kolonnissa muiden tunnistettujen aineiden kanssa samoihin ryhmiin, joten ne voidaan luokitella näiden ryhmien mukaan. Tunnistamattomia aineita ei kuitenkaan tässä työssä oteta tarkasteluun mukaan. Massanäytteiden osalta 3. kierros jäi analysoimatta, joten työssä tarkastellaan vain 1., 2., ja 4. kierroksen massanäytteitä. Massanäytteiden tarkastelussa on myös huomioitava, että tuloksissa esitettävät uuteaineiden määrät edustavat kuitujen sisältä ja ympäröivästä suodoksesta peräisin olevia uuteainemääriä yhteensä. Liitteessä 2 on esitettyä massa- ja suodosnäytteiden analyysien tulokset.

#### **7.3.1. Massanäytteiden kokonaisuuteainemäärät**

Massanäytteistä mitattujen kokonaisuuteainepitoisuuksien tulokset ovat esitettyinä kuvissa 23 ja 24. Kuvassa 23 on esitettyä puskumassan, pestyn ruskeamassan ja lajittelun syöttömassan uuteainepitoisuudet jakson aikana eri kierroksilla. Kuvassa 24 on esitettyä puristimen syöttömassan, puristimen purkumassan ja D1-vaiheen pestyn massan uuteainepitoisuudet. Kokonaisuuteaineiden määrät ovat esitettyinä kuivapainoina vedetöntä kuivaa massatonna kohden. Kuvien arvot ovat esitettyinä liitteessä 3.



Kuva 23. Kokonaisuuteaineiden määrät puskumassassa, pestyssä ruskeamassassa ja lajittelun syöttömassassa kuivapainoina grammaa/kuivattu näytetonna.



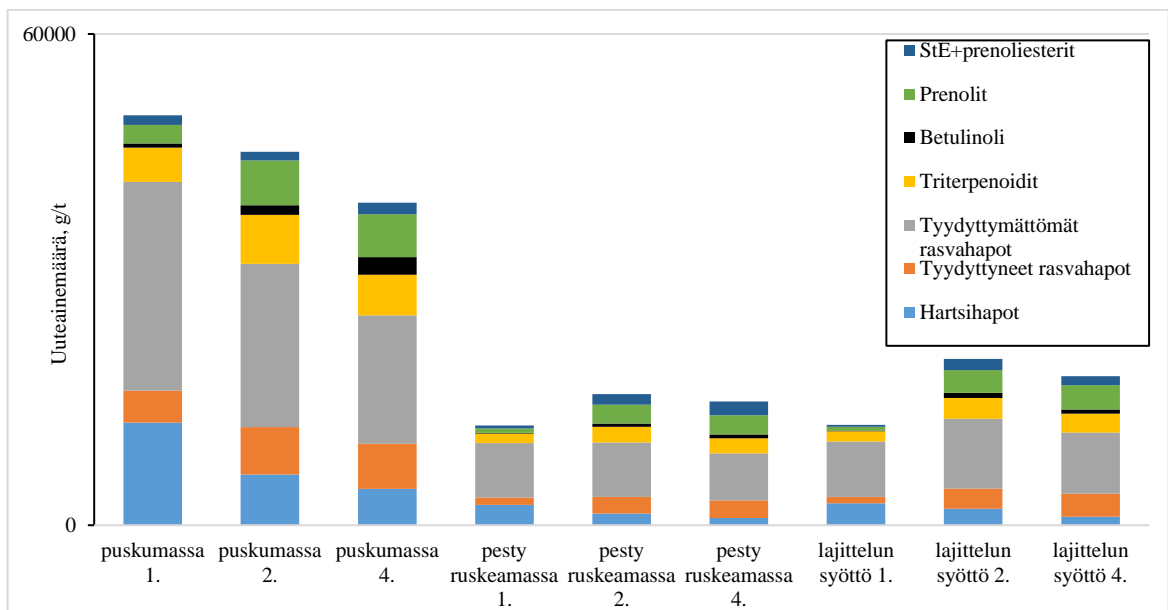
Kuva 24. Kokonaisuuteaineiden määrät puristimen syöttömassassa, puristimen purkumassassa ja D1-valkaistussa massassa kuivapainoina grammaa/kuivattu näytetonna

Kuten kuvista 23 ja 24 nähdään, kokonaisuutemäärissä tapahtuu selviä muutoksia eri vaiheissa koivujakson edetessä. Puskumassan kokonaisuutemäärä pienenee koivujakson aikana, mutta pestyssä ruskeassa massassa se näyttäisi sen sijaan lisääntyvän. Pestyssä ruskeassa massassa ja lajittelun syöttömassoissa näyttäisi tapahtuvan koivujakson aikana ensin kokonaisuuteainemäärän kasvua johonkin pisteeseen asti, jonka jälkeen se taas laskisi hieman koivujakson loppuun. Massan kokonaisuuteainepitoisuuden kasvu näkyy selvimminkin pesupuristimen syöttö- sekä purkumassoissa ja nouseva trendi näkyy myös valkaistussa D1-massassa asti. Kuvien 23 ja 24 perusteella prosessi ei näyttäisi saavuttavan tasapainoa

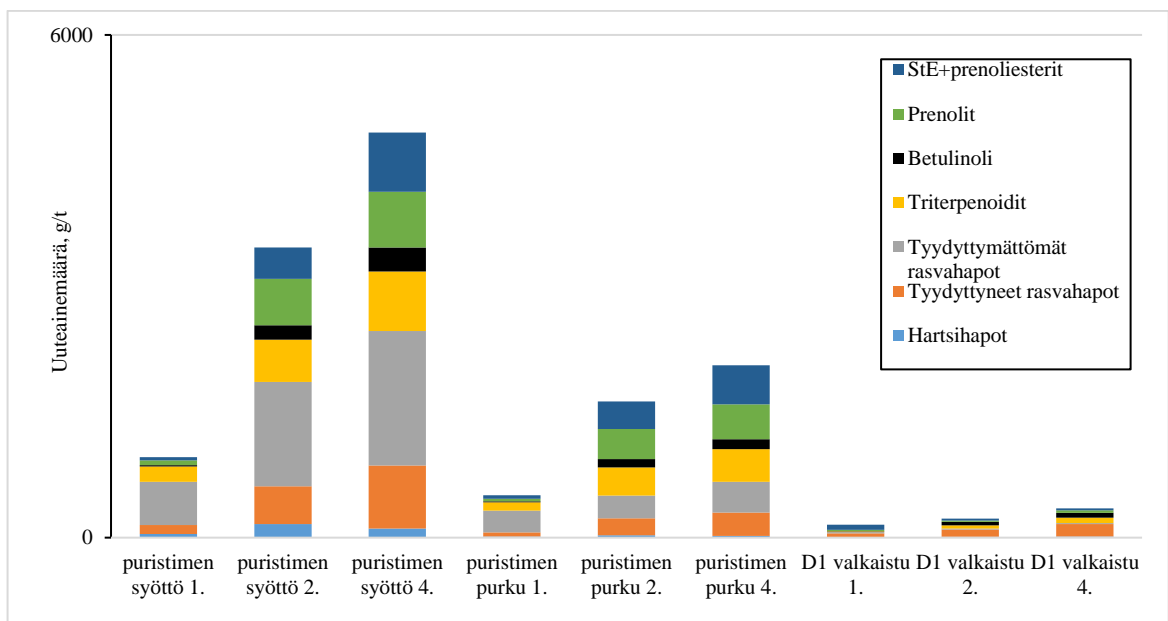
kokonaisuuteaineiden suhteen 48 tunnin aikana, vaan D1-massan mukana kuivauskoneelle etenee koko ajan vain enemmän uuteaineita.

### 7.3.2. Massanäytteiden komponenttiosuudet

Kuvissa 25 ja 26 on esitetty uuteaineryhmien osuudet kokonaisuuteainemäärästä näytteissä. Kokonaisuuteainemäärästä on jätetty pois ligniinikomponentit, lyhytketjuiset hapot, sokerit ja tunnistamattomat yhdisteet. Komponenttiosuuksien arvot ovat esitettynä liitteessä 3.



Kuva 25. Uuteaineryhmien massaosuudet kokonaisuuteainemäärästä puskumassassa, pestyssä ruskeamassassa ja lajittelun syöttömassassa.



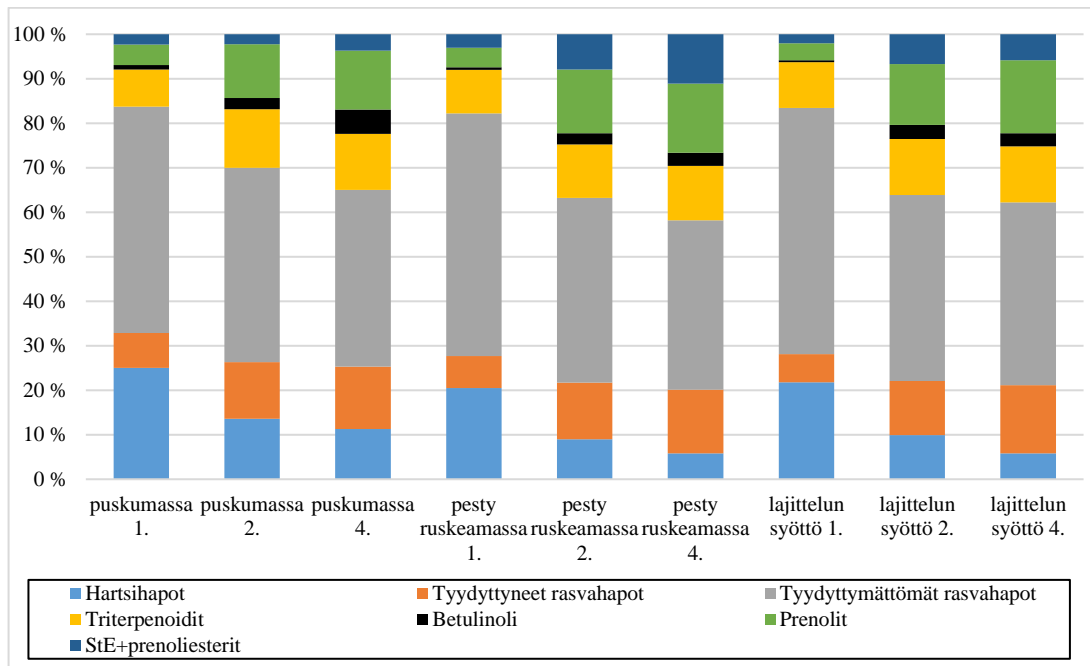
Kuva 26. Uuteaineryhmien massaosuudet kokonaisuuteainemäärästä puristimen syöttömassassa, puristimen purkumassassa ja D1-valkaistussa massassa.

Kuvista 25 ja 26 nähdään, että uuteainemäärät muuttuvat myös komponenttiryhmittäin koivujakson aikana. Tyydyttymättömiä rasvahappoja näyttäisi olevan enemmän kuin tyydyttyneitä rasvahappoja prosessin alkupuolella. D1-massaa kohti mentäessä tyydyttyneitä rasvahappoja alkaa kuitenkin esiintymään enemmän kuin tyydyttymättömiä. Kirjallisuudessa esitettyjen kokeiden mukaan tyydyttymättömät rasvahapot peseytyvät helpommin pois kuin tyydyttyneet rasvahapot [8,13]. Kuvissa 25 ja 26 esitetyt tulokset tukevat tätä teoriaa.

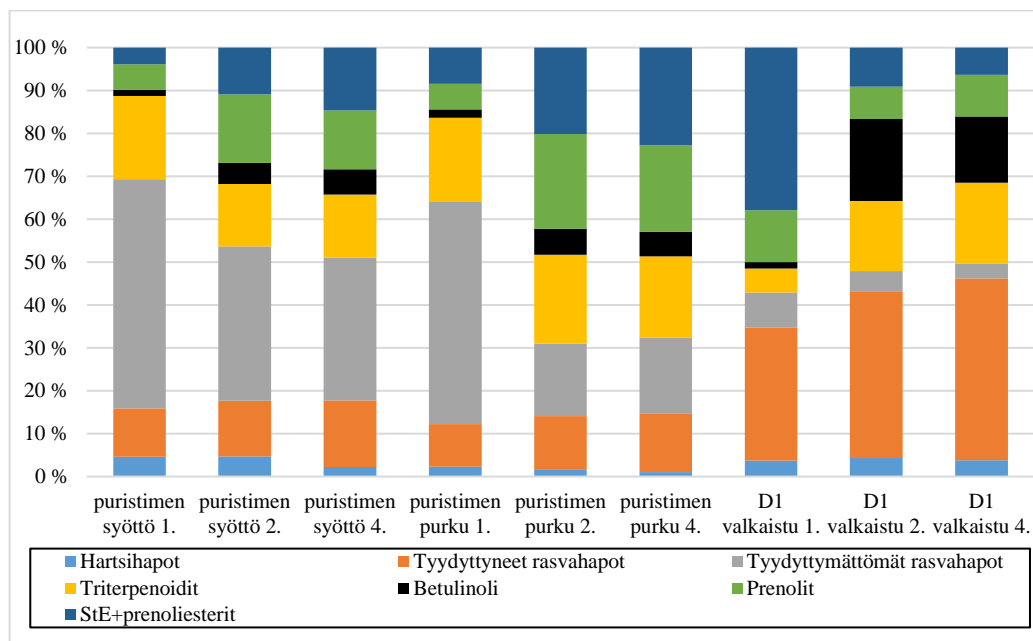
Hartsihappojen määrät pienenevät myös koivujakson aikana paitsi pesupuristimella, jossa ne näyttäisivät lisääntyvän koivujakson keskivaiheilla. Hartsihappojen väheneminen on myös luonnollista, kun havupitoinen aines prosessissa alkaa muuttua enemmän koivupitoisemmaksi.

Triterpenoidien ja betulinolin määrät näyttäisivät myös kasvavan kaikissa näytepisteissä koivujakson edetessä. Betulinolin määrän kasvu saattaa johtua kuorinnan heikkenemisestä, jolloin hakkeen mukana keittimelle tulee liikaa kuorta. Betulinolin määrän kasvu ja peseytyvyyden heikkeneminen saattaa myös johtua siitä, että prosessivesiin ja -suodoksiin rikastuu betulinolia ja muita neutraaliaineita liikaa.

Uuteainekomponenttien prosentuaaliset osuudet kokonaisuuteainemäärästä ovat esitettynä kuvissa 27 ja 28.



Kuva 27. Uuteaineryhmien prosentuaaliset osuudet kokonaisuuteainemääristä puskumassassa, pestyssä ruskeamassassa ja lajittelun syöttömassassa.



Kuva 28. Uuteaineryhmien prosentuaaliset osuudet kokonaisuuteainemääristä puristimen syöttömassassa, puristimen purkumassassa ja D1-valkaistussa massassa.

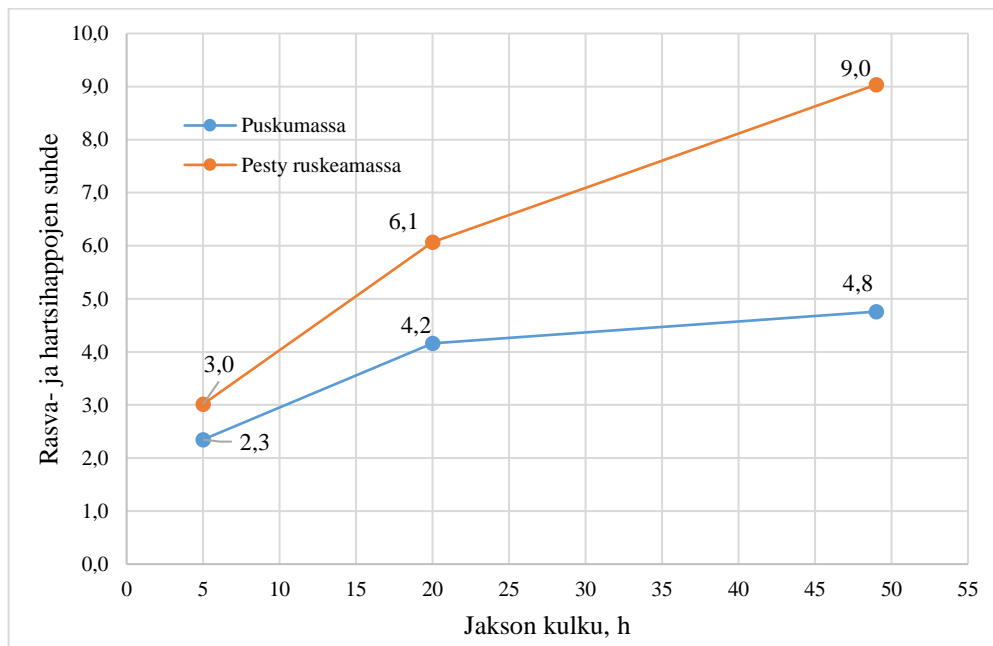
Prosentuaalisista osuuksista nähdään vielä selvemmin uuteaineiden laadulliset muutokset näytteidenottopisteissä koivujakson aikana. Rasvahappojen osalta tyydyttyneiden ja tyydyttymättömien rasvahappojen suhde näyttäisi muuttuvan koivujakson aikana enemmän

tyytyttyneiden suuntaan. Hartsihappojen osuus myös vähenee jakson aikana. Estereiden osuuden pysymisestä hyvin pienenä puskumassassa läpi koivujakson voidaan päätellä, että massan keittyminen uuteaineiden kannalta on onnistunut.

Kuvista 27 ja 28 on myös hyvin nähtävissä steryyliesteriden, prenyyliesteriden betulinolin ja triterpenoidien suhteen kasvu melkein jokaisessa prosessivaiheessa koivujakson aikana. Varsinkin pesupuristimella muutokset ovat selkeitä. Koivujakson aikana saippuoituvien yhdisteiden osuus pesupuristimen syöttömassassa putoaa lähes 50%:iin ja purkumassassa jopa 30%:iin. Samalla uuteainemäärät kasvavat kuten kuvista 25 ja 26 nähdään. Toisin sanoen neutraaliaineiden peseytyvyys huononee koivujakson edetessä prosessin ruskealla puolella.

### 7.3.3. Massanäytteiden rasva- ja hartsihapposuhde

Kuvassa 29 on esitetty rasva- ja hartsihappojen suhde puskumassassa sekä pestyssä ruskeamassassa. Jakson kulku on esitetty tunteina koivukeiton alkamisesta lähtien.



Kuva 29. Puskumassan ja pestyn ruskeamassan rasva- ja hartsihappojen suhteet koivujakson aikana

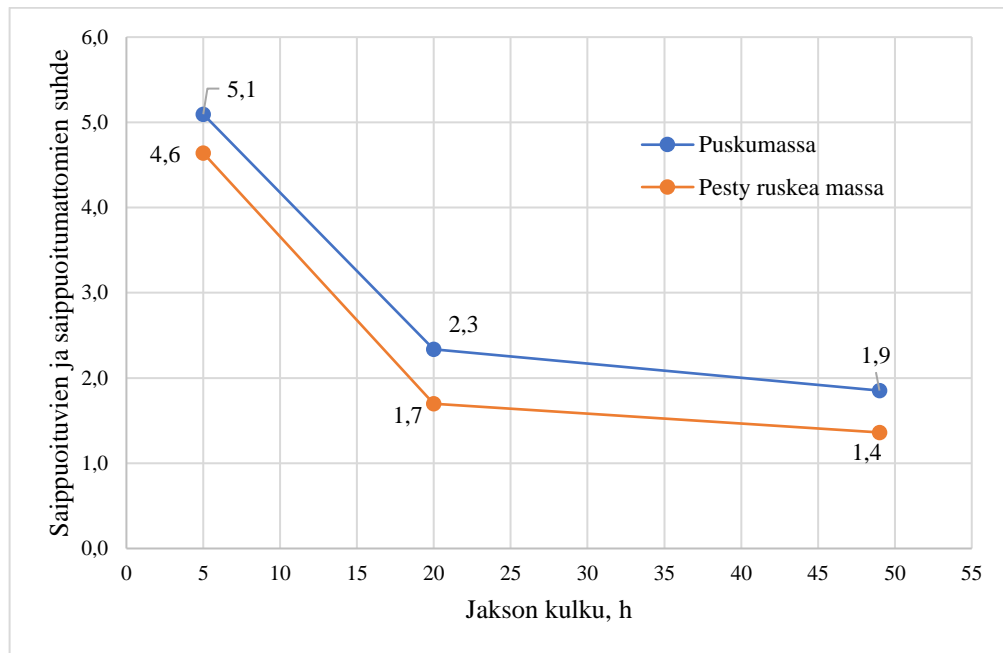
Koivujakson alussa rasva- ja hartsihappojen määrän välinen suhde näyttäisi olevan suhteellisen hyvä, mutta jakson edetessä suhde alkaa nousta puskumassassa sekä pestyssä ruskeamassassa. Tämän suhteen tulisi kirjallisuudessa esitettyjen tutkimusten mukaan olla



välillä 1-2, jotta uuteaineiden peseytyvyys olisi keitinpesussa ja ruskeamassan pesussa tehokkainta. Puskumassan happosuhteen nousu selittyy osittain sillä, että keittimen kiertoliipeän havupitoisuus laskee luonnollisesti, kun se alkaa korvautumaan enemmän koivupitoisemmalla lipeällä. Myös vesi- ja suodoskierrat alkavat koivujakson edetessä muuttumaan koivupitoisimmiksi. Koivujaksoilla annostellaan kuitenkin vakiomäärä hartsisaippuaa keittokiertoon ja keitinpesuun, millä pyritään tasoittamaan suhdetta ja parantamaan pesua. Lisätty hartsisaippua vakioi hartsihappojen määrän jollekin tasolle koivajojen aikana. Kyseisellä koivujaksolla, josta näytteet otettiin happosuhde näyttäisi tasoittuvan lähelle 5:tä, joka on liian suuri peseytyvyyden kannalta. RH/HH suhteen nousu voi toimia osasyynä myös ruskeamassan pesun erotustehokkuuden laskulle ja happivaiheessa alkavan kokonaisuuteainemäärän lisääntymiselle.

Biotuotetehtaalla käytössä oleva pinta-aktiivinen apuaine vaikuttaa myös RH/HH suhteeseen. Pinta-aktiivisen seoksen lisääminen vähentää lisättävän hartsisaippuan määrää, jolloin RH/HH suhde kasvaa. Tällöin olisi myös hyvä selvittää ja optimoida oikeat hartsisaippuan ja pinta-aktiivisen aineen annokset, ja millaisella suhteella ne toimivat kustannustehokkaimmin.

Kuvassa 30 on esitettyä saippuoituvien ja saippuoitumattomien yhdisteiden suhde puskumassassa sekä pestyssä ruskeamassassa. Tämä suhde tulisi olla yli 3, jotta uuteaineiden peseytyvyys olisi tehokkainta. Suhteen ollessa yli 3 varmistutaan siitä, että massaa ympäröivässä liuoksessa on tarpeeksi saippuoituvia aineita, jotka pesevät saippuoitumattomia aineita pois.



Kuva 30. Puskumassan ja pestyn ruskeamassan saippuoituvien ja saippuoitumattomien aineiden suhteet koivujakson aikana.

Saippuoituvien ja saippuoitumattomien aineiden suhde näyttäisi laskevan melkein samassa suhteessa kuin RH/HH suhde kasvaa koivujakson aikana. Suhteen lasku näyttäisi myös tasaantuvan koivujakson loppua kohti mentäessä samoin kuin RH/HH suhteen nousussa. Suhteen laskuun vaikuttaa niin hartsihappojen väheneminen kuin saippuoitumattomien aineiden lisääntyminen kyseisissä näytemassoissa koivujakson aikana.

Kuvissa 29 ja 30 esitetyjä tuloksia verrattaessa kirjallisuudessa esitettyihin tietoihin voidaan sanoa, että koivujakson aikana pesuolosuhteet ruskean massan pesussa muuttuvat epäsuotuisiksi sekamisellien toiminnan kannalta, kun tarkastellaan RH/HH suhdetta sekä saippuoituvien ja saippuoitumattomien aineiden suhdetta [10,12,13]. RH/HH suhteen ollessa yli 2 sekä saippuoituvien ja saippuoitumattomien aineiden välisen suhteen ollessa alle 3, huononee sekamisellien kyky solubilisoida neutraaliaineita kuten betulinolia. Tämä saattaa selittää osittain edempänä prosessissa ja koivujakson aikana nousevia kokonaisuuteainepitoisuuksia, kun uuteaineiden peseytyvyys ruskean massan pesussa on heikentynyt.

### 7.3.2. Mustalipeä- ja suodosnäytteiden kokonaisuuteainemäärät

Suodosnäytteiden uuteainemäärätulokset ovat annettuna yksikössä  $\text{g/m}^3$  kyseistä suodosta. Mustalipeän analyysitulokset ovat annettuna yksikössä  $\text{mg/kg}$  kyseisen näytteen mustalipeää, joten analyysitulosten vertailemisen helpottamiseksi myös mustalipeänäytteiden tulokset ovat muutettuna yksikköön  $\text{g/m}^3$  mustalipeää, kun tiedetään mustalipeän tiheys näytteen kuiva-aineessa ja prosessivaiheen lämpötilassa. Tiheys mustalipeälle on laskettu yhtälöllä [35]:

$$\rho_{ML} = 1,007 + 0,006 \cdot S\% - 0,000495 \cdot T \quad (8)$$

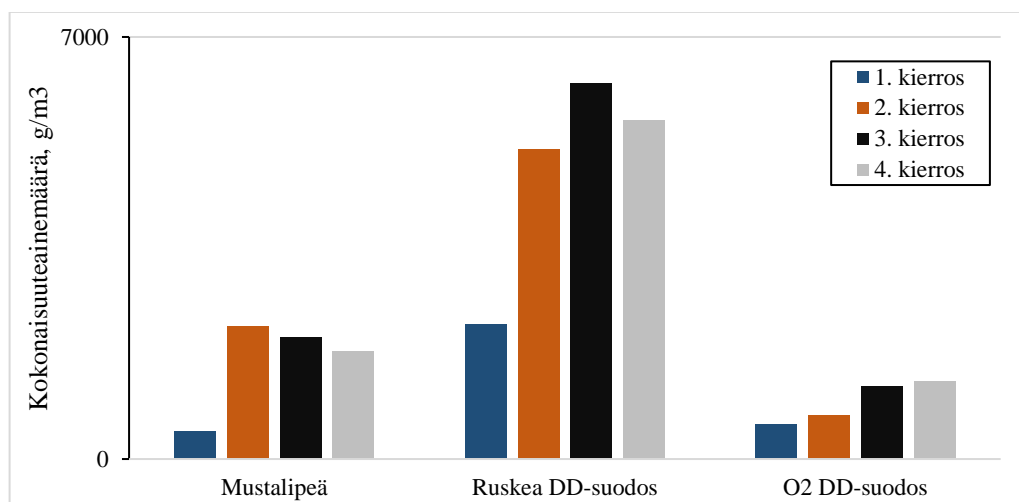
, jossa  $S\%$  mustalipeän kuiva-aine prosentteina

$T$  haihduttamolle menevän mustalipeän lämpötila  $^{\circ}\text{C}$ .

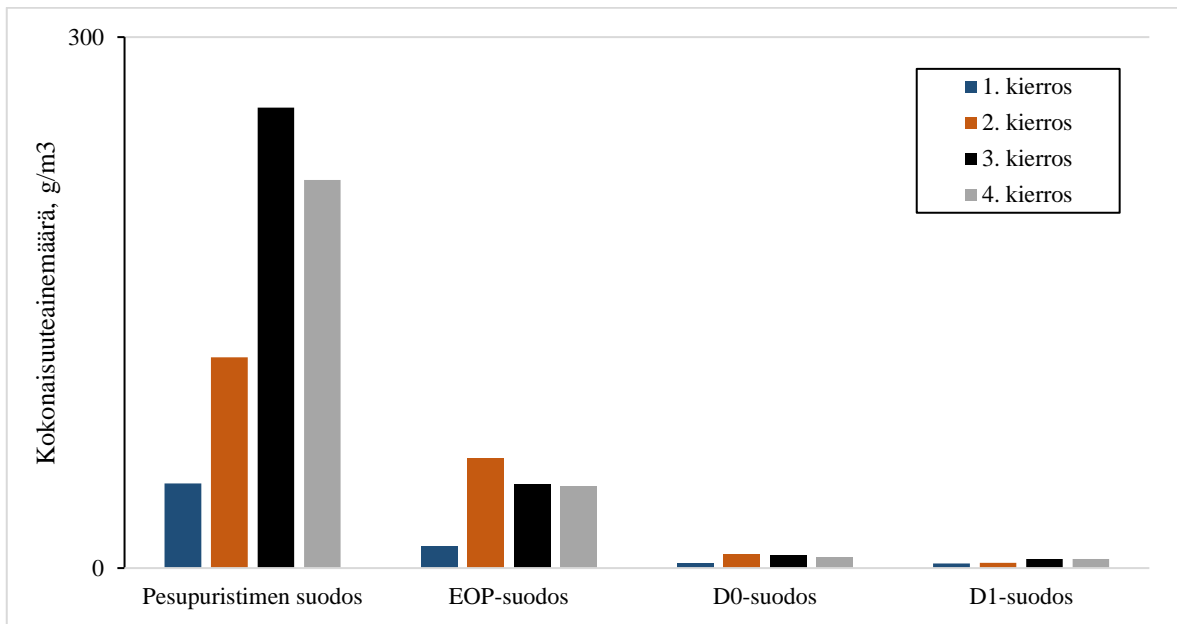
Halutussa lämpötilassa ja kuiva-aineessa tarkasteltavan mustalipeämäärän tilavuus saadaan yhtälöstä:

$$V_{ML} = \frac{m_{ML}}{\rho_{ML}} \quad (9)$$

Suodosnäytteiden ja mustalipeän kokonaisuuteainemäärät eri kierroksilla ovat esitettyinä kuvissa 31 ja 32. Kokonaisuuteainemäärien arvot ovat esitettyinä liitteessä 3.



Kuva 31. Mustalipeän, ruskean DD-suodoksen ja O2 DD-suodoksen kokonaisuuteainemäärät koivujakson aikana



Kuva 32. Pesupuristimen suodoksen, EOP-suodoksen, D0-suodoksen ja D1-suodoksen kokonaisuuteainemäärät koivujakson aikana

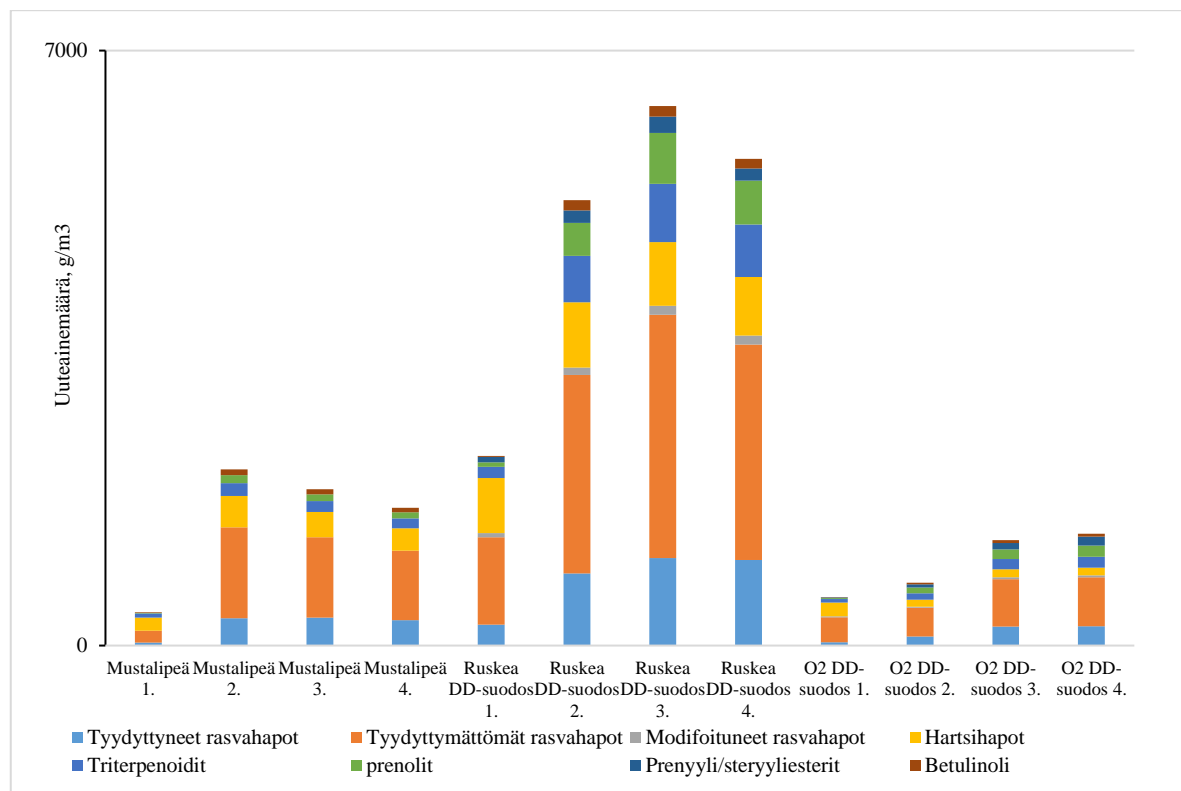
Kuten kuvista 31 ja 32 nähdään, kokonaisuuteainemäärät muuttuvat paljon myös suodoksissa koivujakson aikana. 1. kierroksen aikana uuteainemäärät ovat vielä suhteellisen maltillisia. Koivujakson edetessä ja prosessin muuttuessa enemmän koivupitoisemmaksi, alkaa myös suodoksissa näkymään uuteainemäärien kasvuja. Suodoksissa lisääntyvät kokonaisuuteainemäärät mukailevat myös hyvin pitkälti massanäytteiden kasvavia kokonaisuuteainemääriä. Prosessivedet ja -suodokset alkavat siis likaantua. Tämä näkyy selvimmin ensimmäisen ja toisen kierroksen välillä. Suurimmat uuteainemäärien kasvut ovat ruskeassa DD-suodoksessa ja pesupuristimen suodoksessa. Valkaisun osalta EOP-vaiheen suodoksessa tapahtuu suurin nousu. Kolmannella ja neljännellä kierroksella kokonaisuuteainemäärän muutos näyttäisi kuitenkin tasoittuvan.

Mustalipeässä olevan uuteainemäärän tulisi kuitenkin olla suurin, sillä keitossa uuteaineiden liukeneminen lipeään on suurinta ja uuteaineita pyritään ohjaamaan prosessista haihduttamolle päin. Kuvan 31 ja analyysitulosten perusteella suuri osa uuteaineista jäisi kuitenkin kiertämään keittimen ja ruskeiden DD-pesureiden välille koivujakson aikana eikä poistuisi mustalipeän mukana haihduttamolle. Varsinkin vertailtaessa 4. kierroksen massa- ja suodosnäytteitä 1. kierroksen vastaaviin näytteisiin, on tuloksissa huomattavissa merkittäviä muutoksia. Tässä työssä koivuhakkeesta ei määritetty uuteainemääriä, joten keittimelle sisään tuleva lipofiilinen uuteainemäärä on oletettu olevan kirjallisuuden tietojen mukaisesti 2,3% kuivaa haketonnia kohden eli noin 48 kg sellutonna kohden.

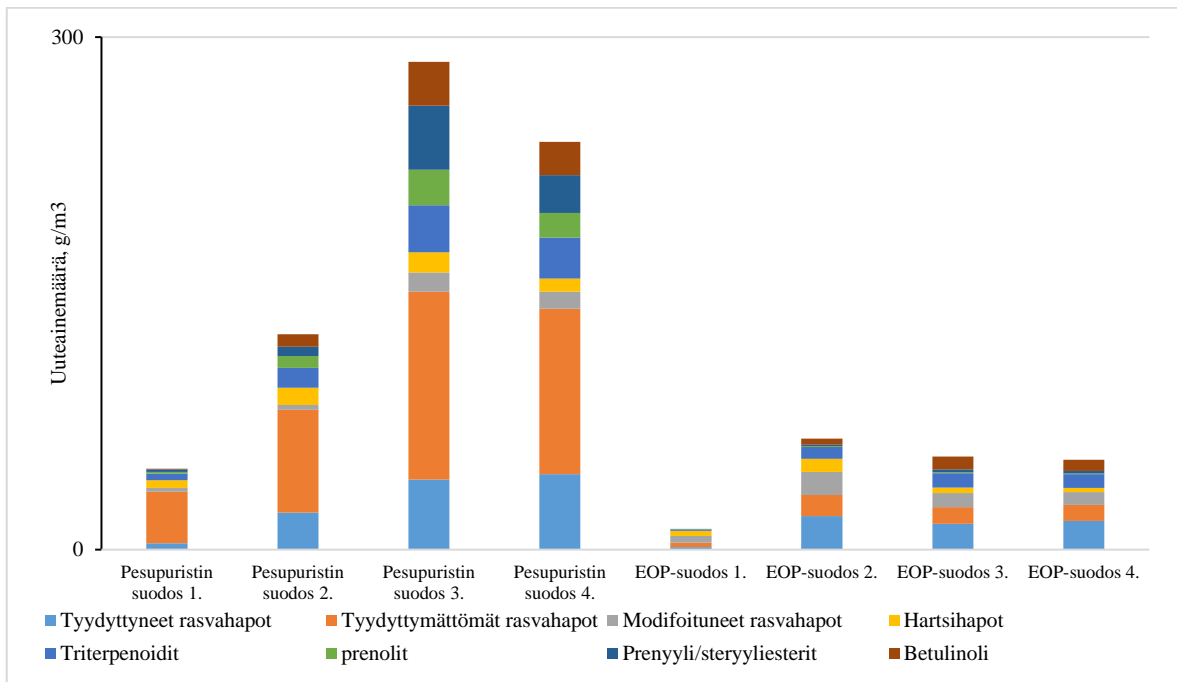
Happamien vaiheiden eli D0- ja D1-vaiheiden suodosten kokonaisuuteainemäärät verrattuna muiden vaiheiden suodoksiin näyttäisivät olevan hyvin pieniä. Näistä suodoksista vain D1-vaiheen suodosta käytetään vastavirtapesussa ja laimennuksena pesupuristimella. Toisin sanoen tuloksista voidaan päätellä, että valkaisun suodoksien mukana vastavirtaan palaa hyvin vähän utteita eivätkä nämä virrat aiheuta suurta rikastumista.

### 7.3.2. Mustalipeä- ja suodosnäytteiden komponenttiosuudet

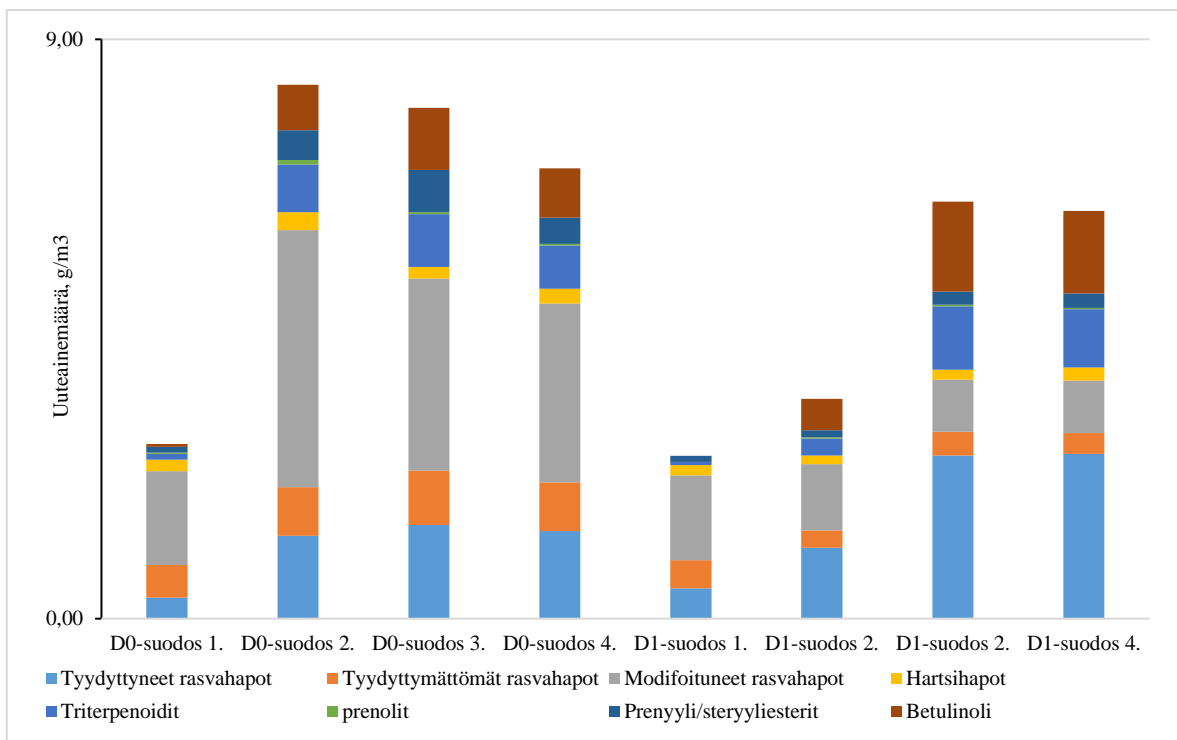
Suodoksissa tunnistettiin suurimmaksi osin samoja komponentteja kuin massanäytteissäkin. Suurimpana erona suodostulosten ja massatulosten komponenttien välillä ovat niin sanotut modifioituneet rasvahapot. Modifioituneita rasvahappoja ovat esimerkiksi kloorautuneet ja hydrolysoituneet tyydyttymättömät rasvahapot. Modifioituneita rasvahappoja ei tunnistettu massanäytteiden analyyseissa lainkaan. Suodosten uuteainekomponenttien osuudet ovat esitettynä kuvissa 33-35. Osuuksien arvot ovat esitettynä liitteessä 3.



Kuva 33. Mustalipeän, ruskean DD-suodoksen ja O2 DD-suodoksen uuteainekomponenttien massaosuudet

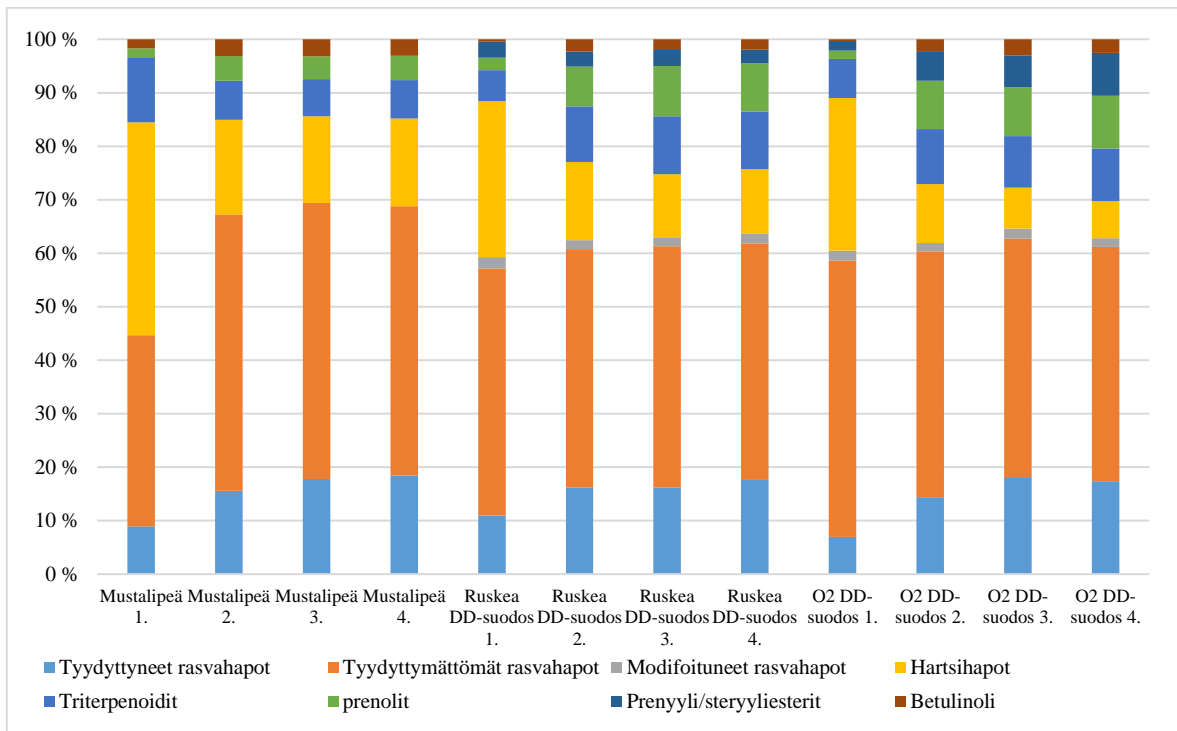


Kuva 34. Pesupuristimen ja EOP-suodoksen uuteainekomponenttien massaosuudet

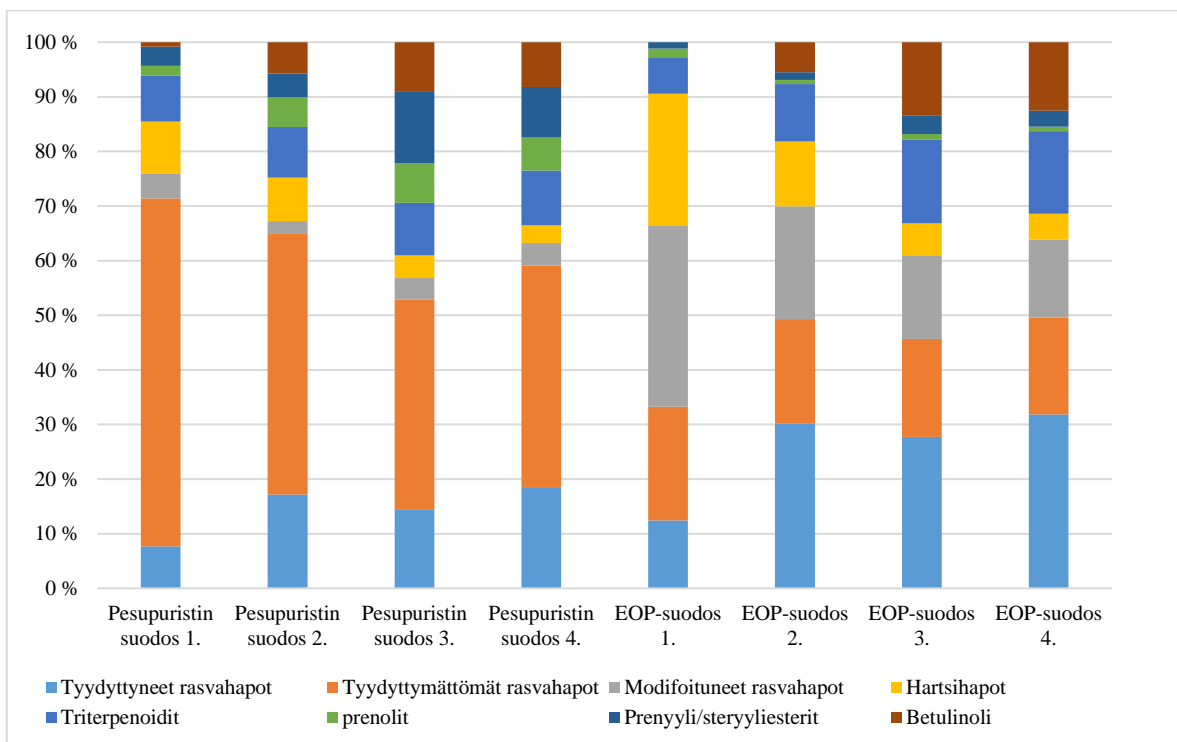


Kuva 35. D0-suodoksen ja D1-suodoksen uuteainekomponenttien massaosuudet

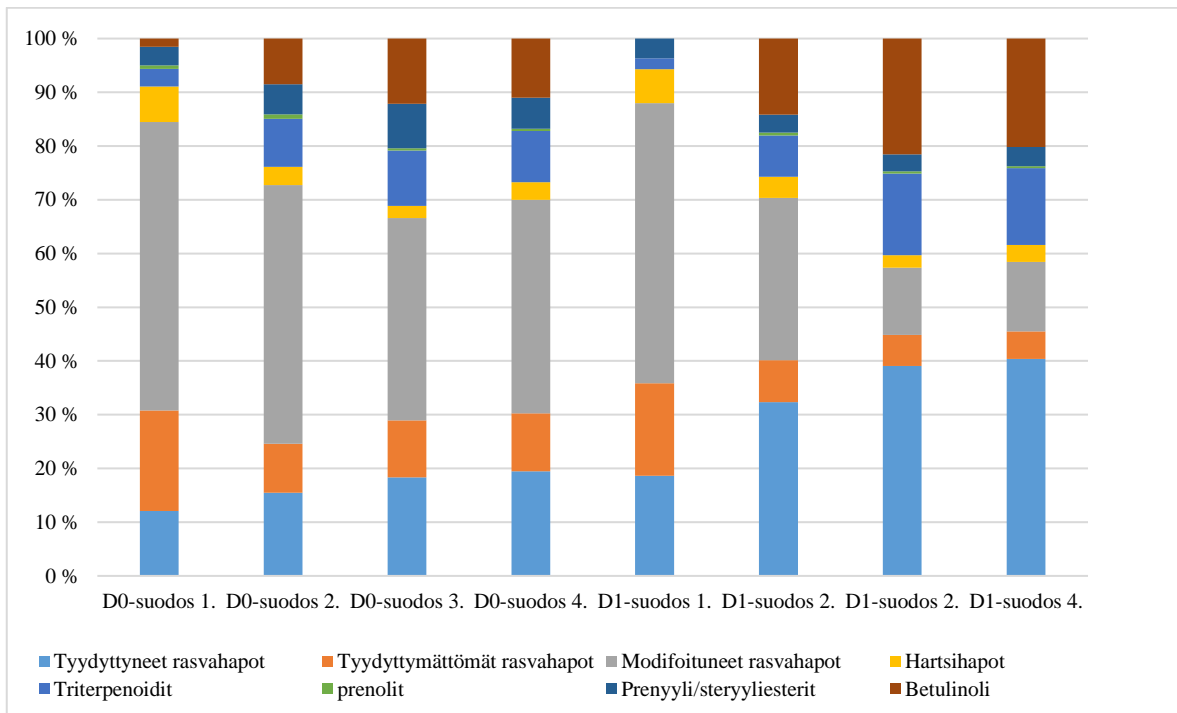
Uuteainekomponenttien suhteutetut prosentuaaliset osuudet ovat esitettyinä kuvissa 36-38.



Kuva 36. Mustalipeän, ruskea DD-suodoksen ja O2 DD-suodoksen uuteainekomponenttien suhteutetut prosentuaaliset osuudet



Kuva 37. Pesupuristimen ja EOP-suodoksen uuteainekomponenttien suhteutetut prosentuaaliset osuudet



Kuva 38. D0-suodoksen ja D1-suodoksen uuteainekomponenttien suhteutetut prosentuaaliset osuudet

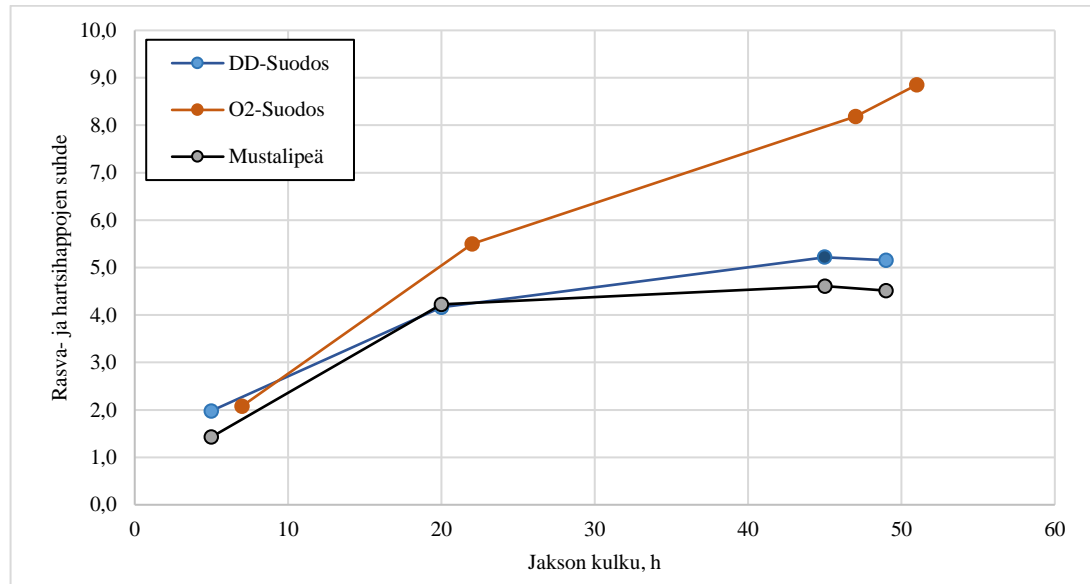
Kuten kuvista 36-38 huomataan, prosessivesissä ja suodoksissa tapahtuu huomattavaa likaantumista koivujakson edetessä. Prosessin alkupäässä eli niin sanotusti likaisemmalla puolella pesusuodokset ovat myös hyvin rasva- ja hartsihappopitoisia. Näiden saippuoituvien komponenttien mukana peseytyy myös paljon saippuoitumattomia aineita pois. Rasvahappojen määrä näyttäisi koivujakson aikana lisääntyvän ruskeassa DD-suodoksessa paljonkin. Kasvava trendi on nähtävissä myös muissa vaiheissa. Tyydyttymättömät rasvahapot näyttäisivät myös peseytyvän aikaisemmin pois kuin tyydyttyneet rasvahapot.

Triterpenoidien kuten myös betulinolin määrät ja osuudet suodoksissa kasvavat prosessin eri vaiheissa koivujakson kuluessa. Nämä muutokset tukevat hyvin massanäytteiden tuloksissa näkyvää triterpenoidien ja betulinolin määrien kasvua.



### 7.3.3. Mustalipeä- ja suodosnäytteiden rasva- ja hartsihapposuhde

Kuvassa 39 ovat esitettyinä mustalipeän, ruskean DD-suodoksen ja O2 DD-suodoksen RH/HH suhteet koivujakson aikana.

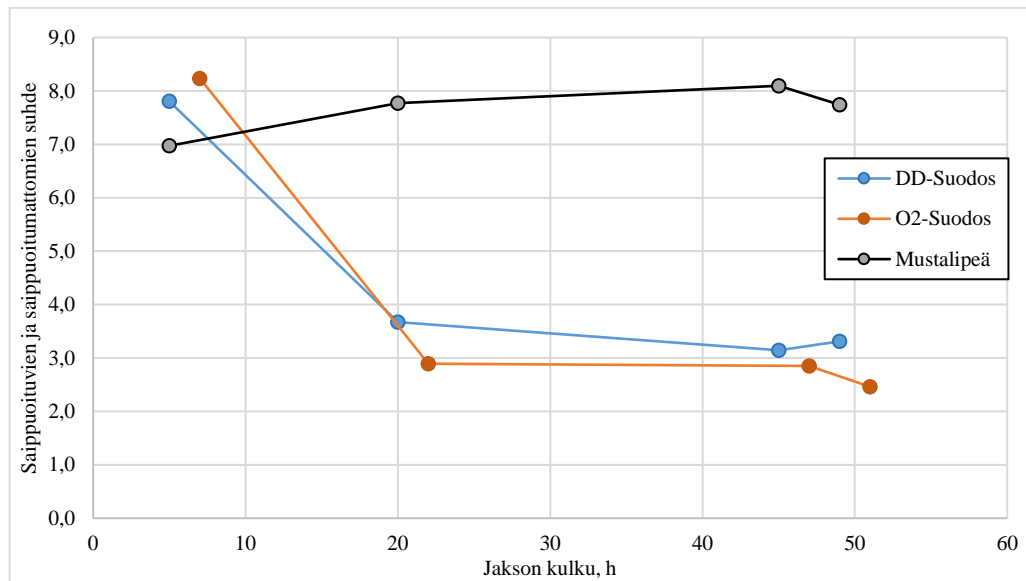


Kuva 39. RH/HH suhteen muutos koivujakson aikana mustalipeässä, ruskeassa DD-suodoksessa ja O2 DD-suodoksessa.

Kuvan 39 perusteella rasva- ja hartsihapposuhde näyttäisi käyttäytyvän mustalipeässä ja suodoksissa samalla tavalla kuin massoissakin. Koivujakson alussa RH/HH suhde on varsin hyvä, mutta muuttuu jo 20 tunnin koivukeiton jälkeen jopa yli 4. Mustalipeässä ja samoin ruskeassa DD-suodoksessa on havaittavissa suhteen muutoksen tasaantumista koivujakson lopussa.

RH/HH suhteen nousu mustalipeässä saattaa antaa viitteitä osin myös siitä, että happosuhde ei ole optimaalinen keittimessä eikä keitinpesussa. Tällöin keittokiertoon annosteltavan saippuan määrää tulisi myös optimoida. Mustalipeänäyte on otettu haihduttamolle menevästä mustalipeästä, joka sisältää jakeita jokaisesta keittimen vyöhykkeestä. Tällöin esimerkiksi keitinpesun optimoimiseksi tulisi tarkastella alapaisunnan mustalipeäjakeen RH/HH suhdetta.

Kuvassa 40 on esitettyinä mustalipeän, ruskean DD-suodoksen ja O2-suodoksen saippuoituvien ja saippuoitumattomien yhdisteiden välinen suhde.

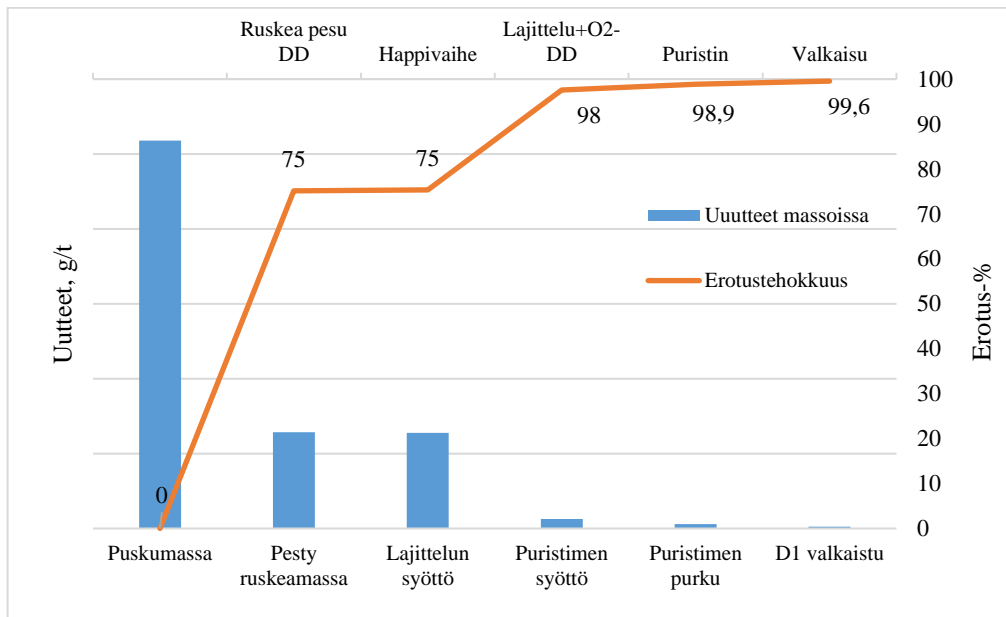


Kuva 40. Saippuoituvien ja saippuoitumattomien yhdisteiden välinen suhde koivujakson aikana mustalipeässä, ruskeassa DD-suodoksessa ja O2-suodoksessa.

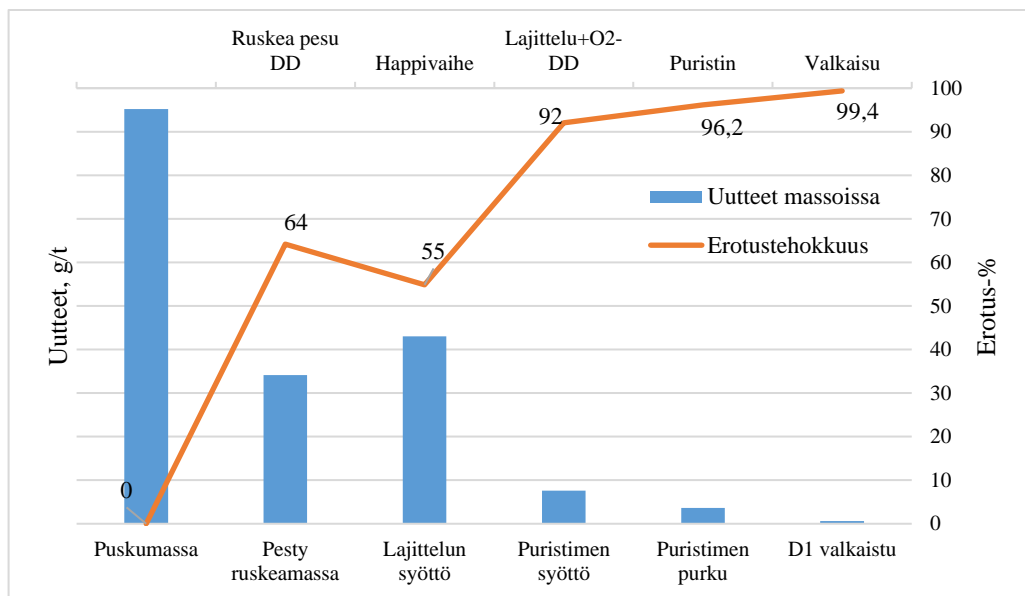
Saippuoituvien ja saippuoitumattomien yhdisteiden väliset suhteet DD-suodoksessa ja O2-suodoksessa näyttäisivät noudattavan samanlaista trendiä kuin kuvan 30 massoissa olevat suhteet. Mustalipeässä suhde näyttäisi sen sijaan pysyvän hyvänä läpi koivujakson. Tämä johtuu korkeista rasvahappopitoisuuksista mustalipeässä.

#### 7.4. Prosessivaiheiden uuteainereduktiot

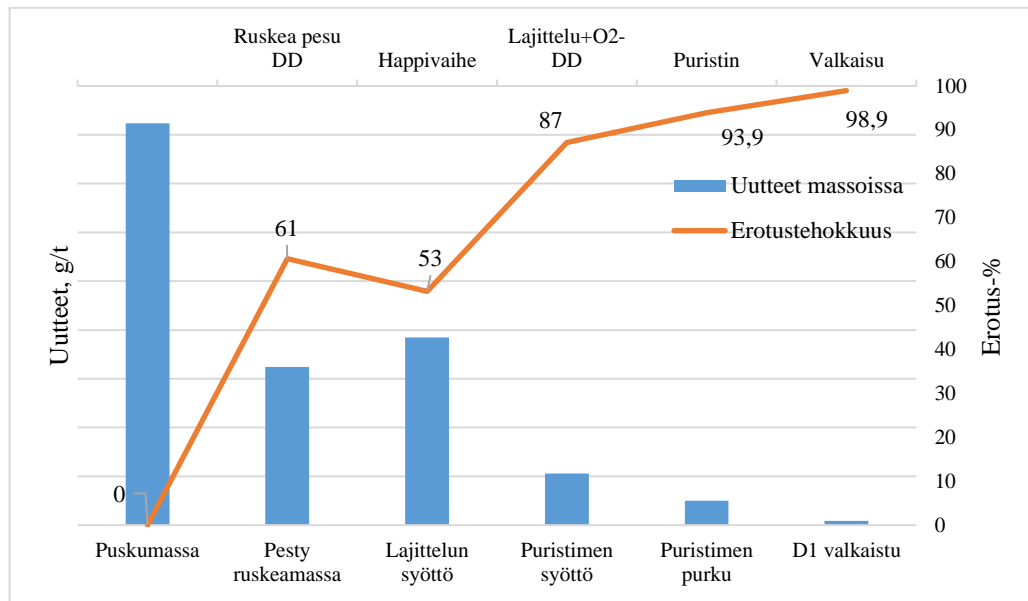
Seuraavissa kuvissa 41-43 on esitettyä eri vaiheille lasketut uuteaineiden uuteainereduktiot sekä kokonaisuuteaineiden muutokset koivujakson aikana. Kuvissa on esitettyä palkkikaavioina samat kierroskohtaiset kokonaisuuteainemäärät kuin kuvissa 23 ja 24. Oranssi viivakaavio edustaa jokaisen prosessivaiheen uuteainereduktiota puskumassan mukana prosessiin tulleiden uuteaineiden suhteen eli prosessiin sisään tulevan uuteainemäärän kokonaisreduointia.



Kuva 41. 1.kierroksen kokonaisuteainemäärät näytteidenottoaikoissa ja prosessivaiheissa tapahtuneet uuteaineiden redusoinnit.



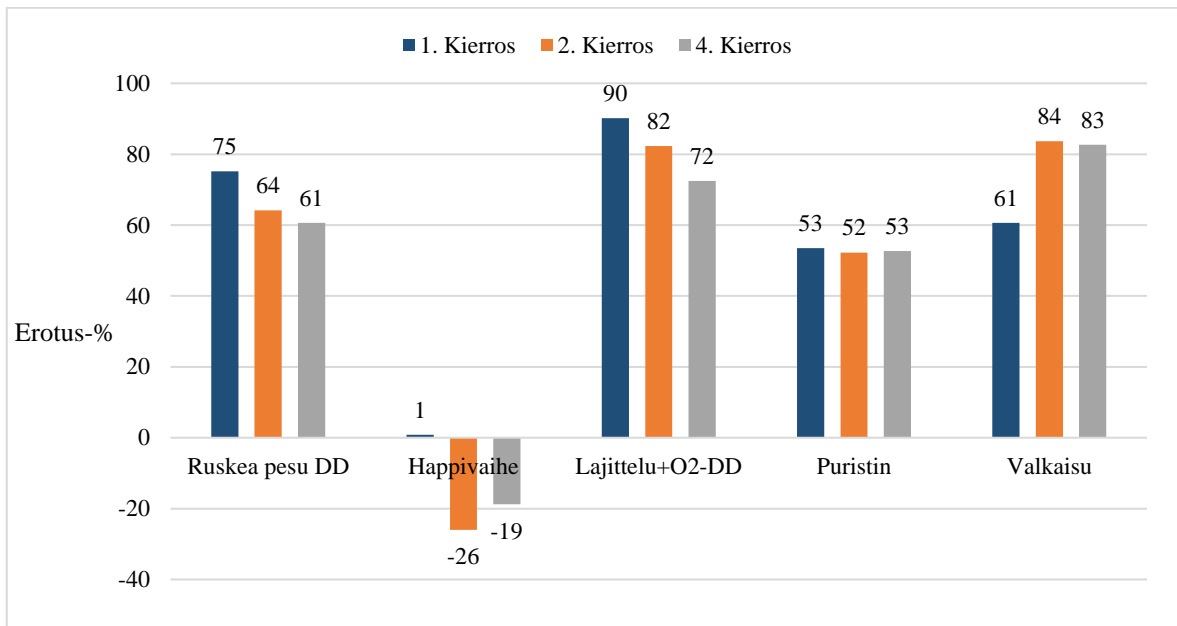
Kuva 42. 2.kierroksen kokonaisuteainemäärät näytteidenottoaikoissa ja prosessivaiheissa tapahtuneet uuteaineiden redusoinnit.



Kuva 43. 3.kierroksen kokonaisuuteainemäärät näytteidenottoaikoissa ja prosessivaiheissa tapahtuneet uuteaineiden redusoinnit

Kuvista 41-43 nähdään, että ruskeamassan pesussa tapahtuu tehokkain kokonaisuuteaineiden erotus pesulinjastolla. Koivujakson edetessä ruskeamassan pesun uuteainereduktio kuitenkin heikkenee, vaikka kokonaisuuteainemäärä laskee pestävässä puskumassassa. Kokonaisuuteaineen redusoinnin heikkeneminen näkyy myös seuraavissa prosessivaiheissa, jolloin jakson loppuun mennessä D1-massaan asti tapahtunut uuteaineiden erotustehokkuus on pudonnut 0,7%. Tämäkin heikentyminen on ongelmia aiheuttavien uuteainemäärien kannalta huomattavan suuri.

Vertaillen kierroksia keskenään, näyttäisi kokonaisuuteainemäärien happivaiheen jälkeen kasvavan jakson edetessä, mikä näkyy myös kasvavana trendinä seuraavien vaiheiden kokonaisuuteainemäärissä sekä heikkenevänä redusointina. Selkeä muutos redusoinnissa tapahtuu happivaiheessa eli pestyn ruskeamassan ja lajittelun syöttömassan välillä. Tällä välillä kokonaisuuteainemäärät näyttäisivät lisääntyvän koivujakson aikana. Kuvassa 44 on esitettyä jokaiselle yksittäiselle pääprosessivaiheelle lasketut erotustehokkuudet, kun tarkastellaan niihin tulevaa ja lähtevää kokonaisuuteainemäärää.



Kuva 44. Yksittäisten prosessivaiheiden uuteainereductiot.

Kuvasta 44 nähdään, että yksittäisten prosessivaiheiden kyky poistaa uuteaineita heikkenee koivujakson aikana paitsi pesupuristimella ja valkaisuissa. Happivaiheen negatiivinen erotustehokkuus johtuu kokonaisuutemäärän kasvusta lajittelun syöttömassassa. Lajittelun syöttömassan uuteainepitoisuuksien nousu voi taas puolestaan johtua siitä, että kyseisessä vaiheessa massaa laimennetaan sakeudeltaan noin 6% laimeammaksi O2-vaiheen pesureiden suodoksella, jossa nähdään myös kasvavia uuteainepitoisuuksia. Lajittelun syöttömassassa nousevat uuteainepitoisuudet voivat myös johtua siitä, että happireaktoreissa saattaa tapahtua tehokasta uuteaineiden uuttumista parenkymisoluista kuituja ympäröivään liuokseen.

Tuloksien ja kuvan perusteella pesupuristin kuitenkin pystyy poistamaan massasta tasaisesti noin 50% kaikesta siihen sisään tulevasta uuteaineesta koko koivujakson ajan. Valkaisuissa sen sijaan uuteaineiden erottuminen näyttäisi parantuvan koivujakson edetessä ja jää yli 80% tasolle. Jos pesupuristin pystyy poistamaan siihen sisään tulevasta uuteainemäärästä aina puolet pois ja valkaisu pystyy jopa parantamaan uuteaine-erotusta jakson aikana, tällöin kokonaisuuteainemääriä nostattavat tekijät sijaitsevat prosessissa todennäköisimmin pesupuristinta ennen. Rasva- ja hartsihappojen sekä saippuoituvien ja saippuoitumattomien yhdisteiden väliset suhteet ovat hyviä esimerkkejä näistä tekijöistä.

## 7.5. Prosessin epävarmuuslähteet

Näytteidenottojakson aikana prosessissa ilmeni käytettävyysoongelmia, jotka vaikuttivat näytteidenoton aikatauluun. Ensimmäisen ja toisen näytteidenottokierrosten välissä oli noin 5 tunnin mittainen keittimen pysäytys ja noin 3 tunnin mittainen lajittelun pysäytys. Näillä ajettavuusongelmilla on vaikutuksia viiveaikalaskennan täsmällisyyteen sekä uuteaineanalyysien tuloksiin.

Massanäytteille ja suodosnäytteille käytettiin erilaisia uuttomenetelmiä. Massanäytteille uutto suoritettiin ASE-uutolla ja suodosnäytteille vuorostaan neste-nesteuutolla. Lisäksi mustalipeänäytteille käytettiin McGinnis -menetelmää. Nämä uuttomenetelmien eroavuudet voivat vaikuttaa mustalipeän, suodosten ja massojen tulosten vertailukelpoisuuteen, sillä jokaisen menetelmän uuttotehokkuudet ovat erilaiset.

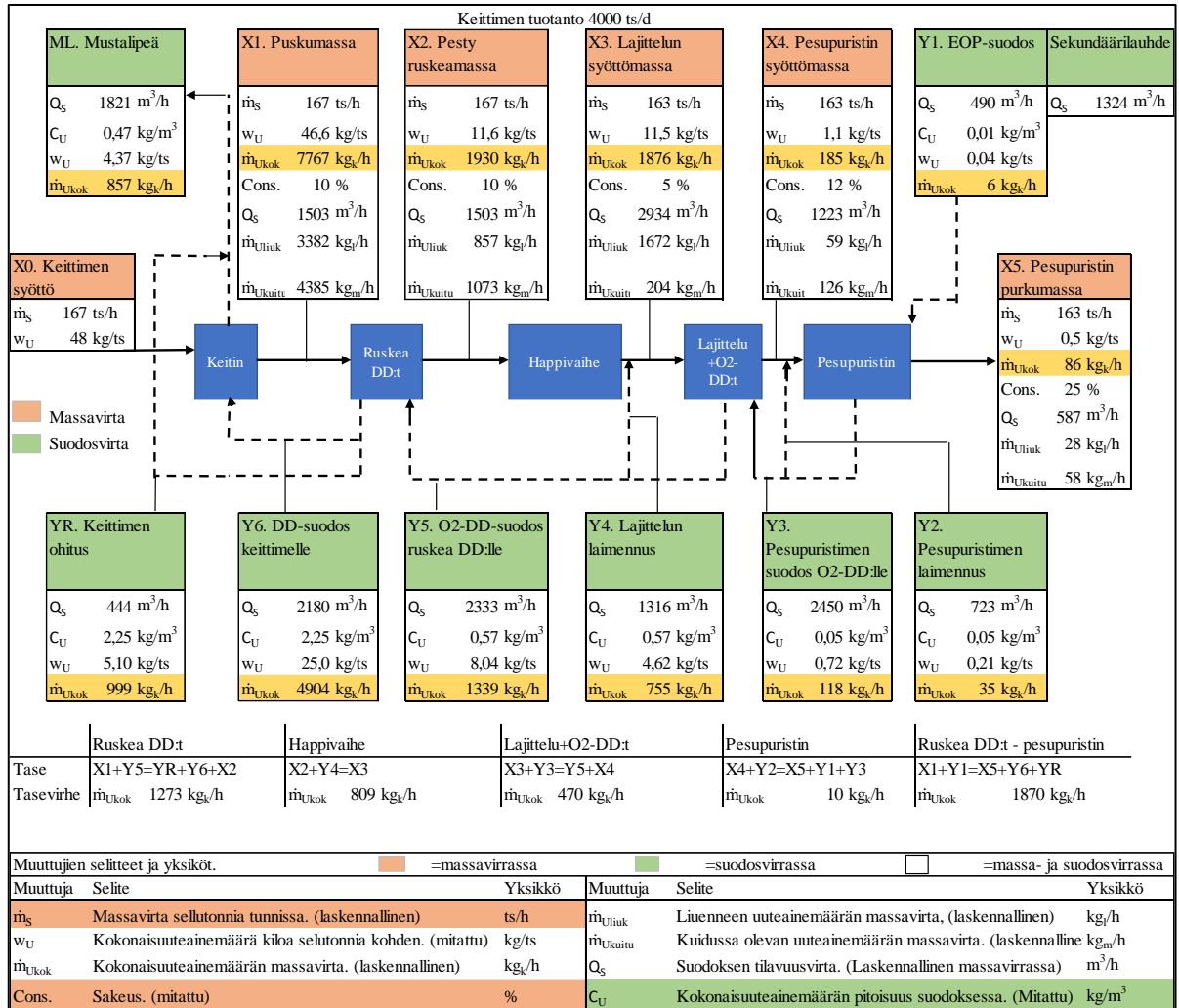
Näytemäärät ovat tuotantovolyymiin nähden varsin pienet. Tuotantovirtojen ollessa satoja kilogrammoja tai litroja sekunnissa, yhden litran näyte edustaa alle 1% osuutta näytteidenottopaikoilla virtaavasta tuotantovirran tilavuudesta.

## 8. Uuteainetaseet

Uuteaineanalyysien tulosten perusteella massatehtaan ruskealle puolelle rakennettiin uuteainetaseet koivujakson alulle, keskivaiheelle ja lopulle näytteenottokierrosten mukaan. Taselaskennassa prosessin tuotantonopeudet, kulutukset sekä uuteainemäärät eri virroissa on määritetty ja laskettu keittimen tuotantonopeuden mukaan. Jokaisessa taseessa tuotantonopeus on vakioitu 4000 ts/d eli 167 ts/h. Happivaiheessa saanto putoaa noin 2%, jonka jälkeen tuotantonopeus on 163 ts/h. Hakkeen mukana keittimelle tulevan lipofiilisen uuteaineen on oletettu olevan 2,3% luokkaa kirjallisuuden mukaan [8].

Taseissa on myös esitettyä laskennalliset virtausnopeudet liuenneelle ja massassa olevalle kokonaisuuteaineelle. Liuenneen kokonaisuuteainemäärän laskennassa on oletettu, että massaa ympäröivä uuteainepitoisuus on sama kuin prosessivaiheessa käytetyn puhtaimman suodoksen uuteainepitoisuus. Sulppuvirrassa olevan suodoksen ja liuenneen kokonaisuuteaineen määrä on laskettu massan sakeuden ja suodosten uuteainepitoisuuksien avulla. Massassa oleva kokonaisuuteainemäärä on koko sulppuvirran kokonaisuuteainemäärän ja liuenneen kokonaisuuteainemäärän erotus.

Kuvassa 45 on esitettyä esimerkkitaseena massatehtaan ruskean puolen uuteainetase koivujakson alussa. Kuvassa 45 on myös esitettyä jokaisen prosessivaiheen sekä puskumassan ja pesupuristimen purkumassan rajaaman alueen tasevirheet. Koivujakson keskivaiheen ja lopun uuteainetaseet ovat esitettyä liitteessä 4.



Kuva 45. Massatehtaan ruskean puolen uuteainetase koivujakson alussa perustuen 1. kierroksen analyysituloksiin. Ruskea väri viittaa massaan ja vihreä suodokseen. Virroissa olevan kokonaisuuteainemäärän massavirta on esitetty keltaisella värillä.

Kuten kuvassa 45 on esitetty, tase ei mene tasan keittimen ympärillä eikä lajittelun laimennusvaiheessa. Koivujakson keskivaiheen ja lopun taseetkaan eivät täsmää keittimen ympärillä, missä DD-suodoksen uuteainepitoisuudet ja virtaamat ovat suurempia kuin mustalipeän mukana haiduttamolle menevässä virrassa, mihin suurin osa uuteaineesta pitäisi ohjautua. Koivujakson aikana uuteainepitoisuudet kasvavat enemmän ruskea DD-suodoksessa kuin mustalipeässä, joten voidaan myös epäillä, että mustalipeän uuteaineanalyseissä saadut pitoisuudet ovat liian pieniä. Muutoin mustalipeän pieni

uuteainepitoisuus viittaisi siihen, että keitinpesu ei ole riittävä, vaan suurin osa uuteaineesta peseytyy pois vasta DD-pesureilla sekä jää kiertämään keittimen ja pesureiden välille. Myös keittimen ohitusvirrassa näyttäisi olevan enemmän uuteaineita kuin mustalipeävirrassa, joka sisältää ohitusvirran uuteainemäärän ja keittimestä tulevien muiden jakeiden uuteainemäärän. Tasevirheiden tarkasteluissa on myös otettava huomioon hakkeen mukana tuleva kirjallisuuteen perustuva uuteainemäärä, jota ei ole mitattu. Sulppuvirran mukana kulkevan suodoksen on myös oletettu olevan uuteainepitoisuudeltaan sama kuin kyseiseen vaiheeseen tulevan syrjäyttävän pesusuodoksen uuteainepitoisuus. Tämä oletus tekee virhettä jakson keskivaiheen ja lopun taseissa, missä liuennut uuteainemäärä olisi joissain prosessivaiheissa suurempi kuin kyseisien sulppuvirran analyyseissä mitattu kokonaisuuteainemäärä. Vaihtoehtoisesti pakastekuivauksessakin on saattanut haihtua jonkin verran uuteaineita pois.

Tasetarkasteluiden helpottamiseksi taulukoissa 5 ja 6 on esitettyä eri kierroksien uuteainetaseista laskettujen kokonaisuuteainemäärien jakaumat virroissa, kun tase rajataan ruskea DD-pesurien purkumassan ja pesupuristimen purkumassan välille. Taulukossa 5 on tarkasteltu kokonaisuutena rajatun prosessin kokonaisuuteainemäärää, miten se on jakautunut massa- sekä suodosvirtoihin jakson aikana. Taulukossa 6 massojen ja suodoksien kokonaisuuteainemääriä on tarkasteltu erikseen omina 100% osuuksinaan. Osuudet kuvastavat yhden kuivasellutonnin mukana virtaaman ja sitä kohden käytetyn suodosmäärän mukana kierrossa olevan uuteainemäärän sijaintia prosessissa. Taulukoista 5 ja 6 nähdään uuteainetaseen ja uuteaineiden lokaation muutokset prosessissa koivujakson aikana. Virtojen nimet vastaavat kuvan 45 nimiä.



Taulukko 5. Ruskea DD-pesurien purkumassan ja pesupuristimen purkumassan välille rajatun prosessin kokonaisuuteainemäärän jakautuminen suodos- ja massavirtojen välille koivujakson aikana. Värit kuvastavat muutoksen suuntaa (Vihreä = hyvä, keltainen = välttävä ja punainen = huono).

Kokonaisuuteainejakaumat, %							
	Kierrokset				Kierrokset		
Suodokset	1.	2.	4.	Massat	1.	2.	4.
Y2	0,6	0,8	1	X2	30	26	20
Y3	2	3	4	X3	30	33	24
Y4	12	11	16	X4	3	6	6
Y5	21	18	26	X5	1	3	3
Summa	35	33	47	Summa	65	67	53

Taulukko 6. Suodoksissa kulkevan kokonaisuuteainemäärän osuudet ja massoissa kulkevan kokonaisuuteainemäärän osuudet eri vaiheissa koivujakson aikana. Värit kuvastavat muutoksen suuntaa (Vihreä = hyvä, keltainen = välttävä ja punainen = huono).

Kokonaisuuteainejakaumat, %							
	Kierros				Kierros		
Suodosvirta	1.	2.	4.	Massavirta	1.	2.	4.
Y2	1,6	2,5	3	X2	47	39	37
Y3	5	8	9	X3	47	49	44
Y4	34	34	34	X4	4	9	12
Y5	59	55	55	X5	2	4	6
Summa	100	100	100	Summa	100	100	100

Taulukoista 5 ja 6 voidaan nähdä, että massatehtaan uuteaineprofiili on koivujakson alussa painottunut enemmän prosessin alkupäähän eli ruskean massan pesuun. Koivujakson edetessä uuteaineiden määrät ja jakauma alkavat siirtyä enemmän pesupuristimelle päin. Jakauman muutoksista voidaan siis nähdä, että koivujakson aikana uuteaineiden suhteen heikentyvä ruskean massan pesu päästää massan mukana eteenpäin enemmän uuteaineita. Vaikka koivujakson aikana pestyn ruskean massan mukana virtaa enemmän uuteaineita tuotettua sellutonna kohti, on sen suhteellinen osuus taulukoiden 5 ja 6 rajaamassa jakaumassa kuitenkin vähenevä. O2-DD-pesureilta eteenpäin lähtevän massan uuteaineet taas suhteessa nousee. Kuten kuvassa 44 on esitetty, pesupuristin poistaa 50% siihen sisään tulevasta uuteaineesta. Tällöin pesupuristimen suodoksessa uuteainemäärät kasvavat ja palautuvat vastavirtaan prosessissa. Toisin sanoen suodospuoli likaantuu liikaa ja alkaa liata myös massaa entisestään. Tämä näkyy myös tarkasteltaessa tasekuviissa liunneen ja massan mukana kulkevan uuteainemäärän suhteita pesupuristimella ja O2-DD-pesureilla. Pesupuristimelta kulkeutuu myös valkaisuun kasvava määrä uuteaineita. Valkaistusta EOP-suodoksen mukana pesupuristimelle tulevan uuteaineen määrä on hyvin pieni, joten sillä ei

todennäköisesti ole suurta vaikutusta ruskean puolen suodoksiin. EOP-vaiheen pesurilla on kuitenkin suuri rooli uuteaineiden erottamisessa valkaisuissa.

Kokonaisuudessaan ruskean puolen uuteainejakauma siirtyy siis koivujakson aikana liikaa pesupuristimelle päin, jolloin todennäköisesti O2-DD-pesurit ja pesupuristin kuormittuvat liikaa uuteaineiden suhteen. Kuten taulukosta 6 nähdään, jakson aikana Y5 suodosvirran mukana ruskea DD-pesureille päin kulkevan uuteaineen suhteellinen osuus pienenee ja massan mukana pesupuristimelle kulkevan uuteaineen suhteellinen osuus taas kasvaa. Samalla pesupuristimen laimennukselle ja O2-DD-pesureille menevissä virroissa uuteainemäärät kasvavat. Jos O2-DD-pesurit ja pesupuristin eivät pysty pesemään niihin sisään tulevaa uuteainetta pois kuin vain tiettyyn pisteeseen, korostuu ruskea DD-pesurien ja keitinpesun rooli entisestään biotuotetehtaan prosessissa. Taulukon 5 tiedoista on myös pääteltävissä, että prosessi ei saavuta tasapainoa uuteaineiden suhteen 48 tunnin koivujakson aikana. Taulukosta 5 kuitenkin nähdään myös se, että uuteaineprofiili siirtyy koivujakson aikana enemmän suodospuolelle kuin massapuolelle. Uuteaineita onnistutaan siis siirtämään suodospuolelle massasta, mutta todennäköisesti tämä ei vielä ole riittävää.

## **9. Faasiutumiskokeet ja ionivahvuus**

18.11.-20.11.2019 koivujakson näytteidenoton aikana huomattiin, että ruskea DD-suodosnäytteiden pinnalle alkoi muodostua erillinen faasi, joka näytti vahvasti suovalta. Ilmiötä aloitettiin seuraamaan silmämääräisesti seuraavilla koivu- ja havujaksoilla. Ilmiö näyttäisi tapahtuvan niin koivu kuin havu suodoksessa. Kuvassa 46 on esitettyinä kolme esimerkkinäytettä ruskea DD-suodoksista kahdelta koivujaksolta sekä yhdeltä havujaksolta, joissa on nähtävissä faasiutumista.



Kuva 46. Ruskea DD-suodoksen pinnalle muodostuu vaaleampi saostuma.

DD-suodoksen silminnähtävän faasiutumisen takia DD-suodosta tutkittiin enemmän sen koostumuksen, ionivahvuuden ja lämpötilariippuvuuden suhteen seuraavien koivujaksojen aikana.

### 9.1. Suodosfaasien analysointi

Koivujaksolla 18.-20.11.2019 otettiin yksi 500 mL ruskea DD-suodosnäyte, joka toimitettiin Metsä Boardin Äänekosken tutkimuslaboratorioon analysoitavaksi. Näytteestä tutkittiin kahden eri faasin koostumukset hartsihappojen, rasvahappojen, betulinolin ja sterolien suhteen. Pintafaasin osalta haluttiin myös varmistua siitä, että onko se suopaa.

Pintafaasille suoritettiin ensin FTIR eli infrapunaspektrometria. FTIR tulosta verrattiin Metsä Board TC:n omiin kirjastoihin, jonka mukaan pintafaasi on suopaa. Tämän jälkeen vaalea saostuma pullon laidalta uutettiin ensin MTBE:llä, jolloin saatiin selvitettyä saippuoitumattomien uuteaineiden osuus. Uuttumaton osuus hapotettiin rikkihapolla ja uutettiin uudelleen MTBE:llä, jolloin saatiin laskettua saippuoituvien uuteaineiden osuus. Tälle osuudelle suoritettiin EDS-analyysi (Energy-dispersive X-ray spectroscopy), jonka perusteella saippuoituvat yhdisteet ovat natriumsaippuuita.

Uutetuille faasinäytteille suoritettiin myös kaasukromatografia ja massaspektrometria GC-MS, jotta voitiin selvittää uuteainekoostumukset molemmista faaseista. Analyysitulokset on esitetty liitteessä 5.

## 9.2. Faasiutumisen tutkiminen ja ionivahvuuden määrittäminen

Silminnähtävän ruskea DD-suodoksen suopautumisen takia haluttiin tutkia ilmiön yhteyttä suodoksien ionivahvuuteen ja lämpötilaan. Kokeet järjestettiin biotuotetehtaan tehdaslaboratoriossa. Kokeiden tarkoituksena oli selvittää suodosten ionivahvuuden vaikutusta suopautumiseen ja missä lämpötilassa suopautuminen alkaa, kun tiedetään ionivahvuus. Ionivahvuus mitattiin natrium -ionien konsentraationa näytteessä. Kokeessa selvitettiin myös, että voiko suodoksen ionivahvuutta seurata online-johtokykykymittareilla. Näytteet otettiin 9.-11.12.2019 koivujakson aikana jakson alusta, keskivaiheesta ja jakson lopusta 1L tilavuudeltaan oleviin mittapulloihin. Näytteet otettiin ruskea DD-suodoksesta ja O2 DD-suodoksesta. Näytteidenottohetkellä suodoksien lämpötilat olivat yli 90 °C. Viimeisenä päivänä otettiin näytteet myös puskumassasta puristetusta suodoksesta ja pestystä ruskeamassasta puristetusta suodoksesta. Natriumin konsentraatio näytteissä määritettiin liekkifotometrillä. Liekkifotometrillä yritettiin myös määrittää kalsiumin määrää suodoksissa, mutta koetulokset eivät olleet luotettavia niiden ollessa liian suuria.

### 9.2.1. Laskeutuskoe

Näytteidenoton jälkeen näytteille suoritettiin ensin näköhavaintoihin perustuva laskeutuskoe. Laskeutuskokeessa näytemittapullo laitettiin ensin lämpöhauteeseen kattilaan, jossa oli vettä 95 °C lämpötilassa. Mittapulloon laitettiin lämpötilamittari. Lämpöhauteen lämpötilaa aloitettiin laskemaan hitaasti asteittain, jonka aikana suodoksen faasiutumista tarkkailtiin.

Ensimmäisenä päivänä 9.12. otetun näytteen lämpötilan laskettua 85 °C asteeseen ja sen alle, alkoi ruskea DD-suodoksenäytteen pinnalle syntyä erillinen faasi. Lämpötilan laskiessa edelleen matalammaksi faasin muodostuminen näytti kiihtyvän. 80 °C asteessa faasin erottuminen oli jo silmännähtävän selvää ja partikkeleja näytti laskeutuvan myös näytteen pohjalle. O2 DD-suodoksen näytteessä ei tapahtunut mitään silmännähtävää muutosta vaikka lämpötila laski huoneenlämpötilaan asti.

Toisena päivänä 10.12.2019 otetussa DD-suodoksenäytteissä vastaavanlaista faasiutumislmiötä ei tapahtunut kuin 9.12.2019 otetuissa näytteissä. Vasta alle 70 °C asteen lämpötilassa alkoi tapahtua pientä faasin muodostumista näytempullon pinnalle. O2 DD-suodoksessa ja puskumassasta puristetussa näytteessä ei 9.12.2019 otettujen näytteiden tapaan tapahtunut silmännähtäviä muutoksia.

Kolmantena päivänä 11.12.2019 otetut näytteet näyttivät ja käyttäytyivät hyvin samankaltaisesti kuin 10.12. otetut näytteet. DD-suodosnäytteessä faasiutuminen alkoi noin 65 asteen lämpötilassa, mutta partikkelit olivat hyvin pieniä verrattuna 10.12. näytteeseen. Vasta noin 61 asteen lämpötilassa alkoi selvä silmännähtävä faasiutuminen. Happivaiheen suodoksissa ei edellisten päivien näytteiden tapaan tapahtunut silmännähtäviä muutoksia eikä myöskään O2 DD-suodoksessa tai puskumassasta puristetussa näytteessä.

Laskeutuskokeissa havaittujen tulosten perusteella voidaan todeta, että varsinkin ruskea DD-suodoksen suopautumisen lämpötilariippuvuus on yhden koivujakson aikana hyvin vaihteleva. Koivujakson alussa ruskea DD-suodos näyttäisi suopautuvan hyvinkin korkeissa lämpötiloissa (85 °C). Koivujakson edetessä suopautumista tapahtuu huomattavasti alhaisemmissa lämpötiloissa (65 °C). Toisin sanoen niin alhaisissa lämpötiloissa, mitä ei kyseisessä vaiheessa prosessia esiinny lainkaan. Ruskean DD-suodoksen liiallisen suopautumisen uhkana on, että uuteaineet eivät pysy liukoisena ja ne tarttuvat uudestaan kiinni kuituihin. Laskeutumiskokeen tulosten perusteella tämä voisi olla mahdollista koivujakson alussa. Tehdaslaboratorion suorittamien gravimetristen uuteaineanalyyysien perusteella 9.-11.12.2019 koivujakson alussa uuteainepitoisuudet valmiissa selluarkeissa ovat olleet kuitenkin hyvin pienet ja reilusti alle yläraja-arvon.

### **9.2.2. Natriumin ja ionivahvuuden määrittäminen**

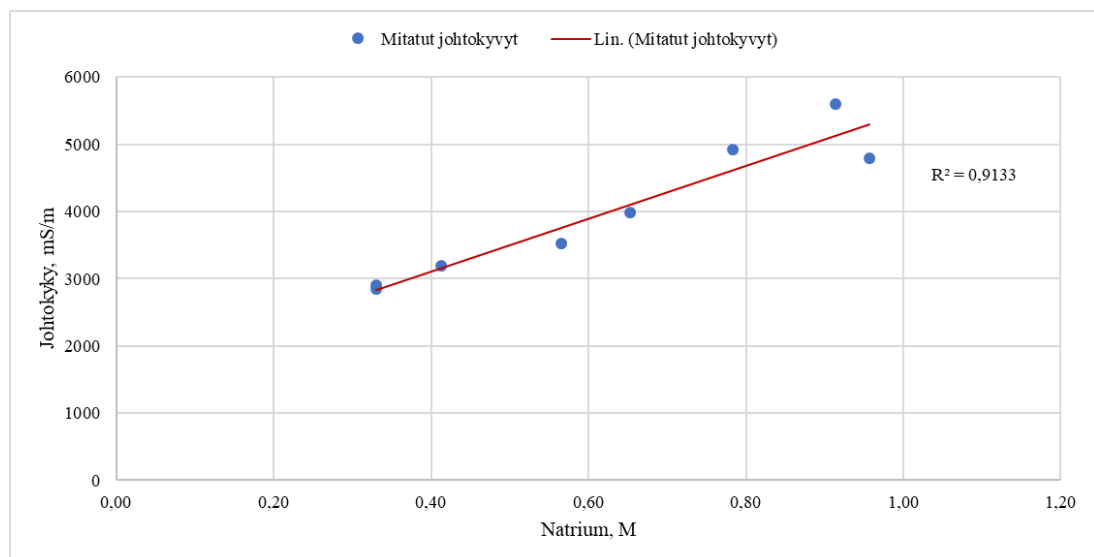
Ruskean ja O2 DD-suodoksien ionivahvuudet selvitettiin, jotta varmistuttaisiin siitä, että onko ruskean massan pesuolosuhteet ionivahvuudeltaan kirjallisuudessa esitettyjen rajojen mukaiset. Suodoksen ionivahvuus rinnastettu kirjallisuudessa natriumin konsentraatioon tai molaarisuuteen. Koivujakson 9.-11.12.2019 suodosnäytteiden natriumpitoisuudet määritettiin liekkifotometrillä (Sherwood M410), joka näkyy kuvassa 47.



Kuva 47. Sherwood M410 liekkifotometri

Natriumin määrittämisen lisäksi näytteistä mitattiin myös käsimittarilla johtokyky. Liekkifotometrillä tehtyjen analyysien tulokset ja johtokykymittarilla mitattujen johtokykyjen arvot ovat esitettyinä liitteessä 5.

Kuvassa 48 on esitettyä natriumin molaarisuuden ja suodoksen johtokyvyn välinen yhteys. Kuvassa esiintyvät pisteet kuvastavat kaikkia liekkifotometrillä mitattuja natriumpitoisuuksia ja kyseisistä näytteistä mitattuja johtokykyjä.



Kuva 48. Ruskea DD-suodoksen, O2 DD-suodoksen ja puskumassasta puristetun suodoksen natriumpitoisuudet sekä johtokyvyt

Verrattuna kuvassa 48 esitettyjä natriumin molaarisuuksia kirjallisuusosion kuvassa 16 esitettyihin molaarisuuksiin näyttäisi biotuotetehtaan ruskeamassan pesu olevan ionivahvuudeltaan suhteellisen hyvällä alueella. Kuvasta 48 on myös nähtävissä, että suodoksen ionivahvuutta pystyttäisiin seuraamaan epäsuorasti johtokykymittausten kautta. Tämä vaatisi kuitenkin enemmän mittausdataa useammilta koivujaksoilta, jotta näiden kahden tekijän yhteydestä varmistuttaisiin. Epävarmuutta ja hajontaa näyttäisi kuitenkin luovan korkeammat natriumpitoisuudet tai johtokyvyt.

Kuvassa 49 on esitettyinä näytesyodoksista mitattujen johtokykyjen ja näytteidenottohetkellä näkyneiden paluusuodoksien online-johtokykyjen arvot. Pesurien online-johtokyvyt mittaavat ainoastaan DD-pesurien paluusuodoksen johtokykyä eli jaetta, joka pesee vielä pesurin sisällä massaa ja poistuu pesurista myöhemmin. Siksi online-johtokyvyt ovat pienempiä kuin suodossäiliöstä otettujen näytteiden johtokyvyt.



Kuva 49. Suodossäilytyksestä mitattujen johtokykyjen ja paluusuodosten online-johtokykyjen välinen yhteys.

Kuten kuvasta 49 nähdään, näiden mittausten perusteella DD-pesureilta pois lähtevän suodoksen johtokykyä voidaan arvioida online-johtokymittausten avulla. Täten myös pesureiden ympäristössä vallitsevaa ionivahvuutta. Mittauspisteitä ja mittausdataa on kuitenkin vain yhdeltä koivujaksolta. Yhdeltä koivujaksolta tarvittaisiin myös enemmän mittausdataa, jotta ionivahvuuden arvioimisesta pelkästään johtokykyjen perusteella saataisiin luotettavampi ja tarkempi. Mittauksia tulisi myös suorittaa useammalle koivujaksolle.

## 10. Hartsisaippuakoeajo

Uuteaineanalyysien tulosten ja kirjallisuudessa esitettyjen tietojen perusteella ruskeamassan pesun tehokkuus uuteaineiden suhteen voi olla hyvin pitkälti riippuvainen rasva- ja hartsihappojen välisen suhteen heittelystä. Happosuhteen stabiloimiseksi aloitettiin etsimään uutta ratkaisua käyttäen hartsisaippuaa. Biotuotetehtaan kuitulinjan prosessissa on muihin tehtaisiin verrattuna varsin lyhyt ruskean massan pesu sen koostuessa vain kahdesta DD-pesurista. Pidemmän viiveajan pesulaitteistoja kuten vuopesuria ei ole. Lo-Solids keittimessä ei ole myöskään lainkaan Hi-Heat pesua, eli myös keitinpesu tapahtuu hyvin lyhyellä viiveajalla keittimen pohjassa. Kun keitin- ja ruskeamassan pesun viiveaika lyhenee, jää myös vähemmän aikaa koivusolukon sisään ja ulos tapahtuvalle diffuusiolle sekä uuteainepitoisen suodoksen syrjäyttämiseksi.

### 10.1. Koeajosuunnitelma

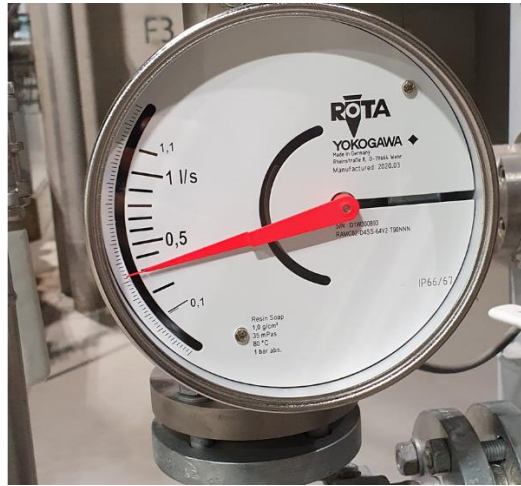
Koeajon tavoitteena oli vähentää happosuhteen stabiloimiseen tarvittavan hartsisaippuan kokonaisannoksen määrää koivujakson aikana lisäämällä uusi annostelukohde prosessiin keiton syöttökierrossa ja keitinpesussa sijaitsevien annostelupisteiden lisäksi. Hartsisaippuan annostelu prosessiin toteutuu siis kahden pisteen sijaan kolmen pisteen kautta. Uusi annostelutapa oli lisätä hartsisaippuan annostelupiste myös ruskean massan pesuvaiheeseen ja hyödyntää viiveaika keittimen ja ruskea DD-pesurien välillä, jolloin sulppumassan sisäiselle diffuusiolle ja misellien solubilisaatiolle jäisi enemmän aikaa. Tällöin uuteaineiden syrjäyttäminen DD-pesureilla olisi toivotusti tehokkaampaa. Koeajo toteutettiin 5.-7.4.2020 koivujaksolla.

Ruskean massan pesuvaiheeseen annosteltava hartsisaippua annos on laskettu 18.-20.11. koivujakson analyysituloksien rasva- ja hartsihapposuhteen perusteella. Tuolloin RH/HH suhde puskumassassa jäi koivujakson lopussa tasolle 4,8. Jotta RH/HH suhde olisi ollut koivujakson lopussa 2,3 kuten jakson alussa, olisi hartsihappoja tarvittu noin 4,7 kg/ts lisää. Hartsisaippuaa säilytetään ja syötetään prosessiin vesiliuoksena, jonka väkevyys hartsisaippuan suhteen on 35%. Hartsisaippua on myös puhtaudeltaan 88%. Tällöin RH/HH suhteen korjaava hartsisaippua-annos olisi 15,3 kg/ts, jotta suhde olisi 2,3. Kyseinen annos edustaa kuitenkin koivujakson lopun tilannetta eli jos saippua-annos olisi suurempi heti koivujakson alusta lähtien, vaikuttaisi se myös koivujakson lopun annostarpeeseen, sillä uuteaineiden peseytyvyys ja happosuhte on erilainen heti jakson alusta. Koeajossa



hartsisaippuan annostelua ruskean massan pesuvaiheeseen lähdettiin kuitenkin kokeilemaan maltillisemmalla annoksella, joka päätettiin olevan vakio 6 kg/ts koko koejakson ajan.

Ruskean massan pesuvaiheeseen annostelu toteutettiin hartsisaippuapumpulle tehdyn yhteen kautta. Yhteelle oli asennettu käsiventtiili sekä rotametri, joiden avulla saippuan annosmäärää voitiin säädellä. Rotametri on esitettynä kuvassa 50.



Kuva 50. Hartsisaippuan annosteluun käytetty rotametri (Rota Yokogawa, RAMC02-D4SS-64V2-T90NNN).

Rotametri näyttää tilavuusvirran yksikössä L/s. Hartsisaippua kulkeutui ruskean massan pesuvaiheeseen kemikaaliletkua pitkin (Teknikum Clean-Tec™ 1710). Annosteltavan hartsisaippuan tilavuusvirta laskettiin keittimen tuotannon mukaan kaavalla:

$$V_s = \frac{6 \frac{kg}{ts} \cdot \left(\frac{ts}{d}\right)_k}{\rho_s} \quad 10$$

, jossa  $V_s$  Hartsisaippuan tilavuusvirta, L/s

$(ts/d)_k$  Keittimen tuotantonopeus

$\rho_s$  Hartsisaippuan tiheys

Annokset tuotannon mukaan tilavuusvirtana on esitettynä liitteessä 6.

Koeajojakson aikana otettiin massanäytteet pusku- ja pesumassasta, pestystä ruskeasta massasta ja pesupuristimen purkumassasta. Näytteidenottokierroksia oli yhteensä kolme eli

massanäytteet otettiin koivujakson alussa, keskivaiheessa ja lopussa. Otetut massanäytteet ovat taulukoituna taulukossa 8.

Taulukko 7. Koeajojaksolla otetut massanäytteet

	Su	Ma	Ti
Puskumassa	1.1	1.2	1.3
Pesty ruskea massa	2.1	2.2	2.3
Pesupuristimen purkumassa	3.1	3.2	3.3

Massanäytteet analysoitiin kaasukromatografialla ja massaspektrometrialla Metsä Board TC:n laboratorioissa. Analyysimenetelmät massanäytteille olivat samanlaiset kuin luvussa 7.2.1 on esitetty.

## 10.2. Tulokset

Liitteessä 6 on esitettyä koeajojakson tulokset, joita on verrattu 18.-20.11.2019 koivujaksolta otettujen näytteiden tuloksiin. Vertailtuja muuttujia prosessissa olivat rasva- ja hartsihappojen välinen suhde sekä valmiin kuivatun massan gravimetriset asetoniuuttotulokset.

Koeajon tuloksista huomattiin, että uudella annostelutavalla oli lupaavia vaikutuksia massatehtaan ruskean puolen uuteinehallinnassa. Uuden annostelutavan todettiin parantavan ja tasapainottavan rasva- ja hartsihappojen välistä suhdetta koivujakson aikana. Pesupuristimen purkumassassa ei myöskään ollut havaittavissa nousevia uuteainepitoisuuksia koejakson aikana. Valmiista kuivatusta sellusta mitatut gravimetriset uuteainepitoisuudet olivat myös koeajojaksolla huomattavasti pienempiä kuin koivujaksolla 18.-20.11.2019 ja koeajojaksoa edeltävällä koivujaksolla 29.-31.3.2020. Koeajojakson aikana valmiin kuivatun sellun uuteainepitoisuudet pysyivät selvästi alle Metsä Fibren määrittämän D-laaturajan. Tuloksista oli myös havaittavissa, että kolmen annostelupisteen menetelmässä voisi olla mahdollisuus pienentää hartsisaippuan kokonaisannosta.

Keittimen toiminta oli koeajojaksolla epävakaa massan keittymisen suhteen, jolloin alkaliannoksessa sekä lämpötilaprofiileissa tehtiin jakson aikana muutoksia. Tämä saattaa näkyä myös uuteinehallinnassa, joten koeajo tulisi jatkossa toistaa uudelleen vakaamman tuotannon aikana, jotta uuden annostelutavan vaikutuksista varmistuttaisiin.

## 11. Johtopäätökset

Massatehtaan virroissa oli huomattavissa kasvavia kokonaisuuteainepitoisuuksia koko prosessin läpi yhden koivujakson aikana. Uuteainepitoisuuksien nousut eri vaiheissa erosivat hieman uuteainekomponenteiltaan, mutta eniten kasvua huomattiin neutraaliaineista betulinolissa ja triterpenoideissa. Myös prenyyli- ja steryyliestereissä huomattiin kasvavia pitoisuuksia. Saippuoituvissa aineista tyydyttyneet rasvahapot näyttivät säilyvän massavirran mukana kaikista eniten ja edustivat myös kokonaisuuteainemääristä suurinta osuutta. Massanäytteistä mitatuista komponenttiosuuksista huomataan, että prosessivirroissa lisääntyvät juurikin tahmaavia yhdisteitä muodostavat uuteaineet kuten tyydyttyneet rasvahapot ja betulinoli. Rasvahappojen poistamiseen prosessista vaikuttaa eniten hartsihappojen määrä sekä epäorgaaniset aineet ja metallit kuten kalsium. Betulinolin määrään voidaan vaikuttaa eniten tehokkaalla ja onnistuneella kuorinnalla.

Lähtökohtaisesti massatehtaan ja pesulinjan olosuhteet ovat uuteainepeseytyvyyden kannalta kohdallaan. Pesurien suodokset ovat yli 90 °C asteessa paitsi pesupuristimen suodos, joka on 80 °C. Prosessivaiheiden pH:t ja ruskean massan DD-pesuriympäristön ionivahvuudet näyttivät myös olevan hyvällä tasolla verrattuna kirjallisuuden tietoihin. Suodoksien johtokyvyillä ja ionivahvuudella havaittiin myös kokeiden perusteella olevan yhteys, jolloin suodoksien ionivahvuutta voitaisiin arvioida online-johtokykymittausten avulla.

Poikkeuksen tekee kuitenkin uuteaineanalyysissä huomattu rasva- ja hartsihappojen välisen suhteen muutos ruskean massan pesussa ja keitin pesussa. Suhde nousee koivujakson aikana selvästi yli kirjallisuudessa esitetyn rajan, jolloin uuteaineiden peseytyvyys huononee keitin- sekä ruskean massan pesussa. Uuteaineanalyysien tulokset ja taselaskelmat antoivat viitteitä rasva- ja hartsihapposuhteen tärkeydestä pitää välillä 1-2. Vaikka massatehtaan ruskealle puolelle rakennetut uuteainetaseet eivät täysin täsmänneet, oli niistä huomattavissa koivujakson aikana kokonaisuuteaineiden kumuloitumista edemmäs prosessissa. Yksittäisten prosessivaiheiden uuteainereduktioissa havaittiin myös heikkenemistä koivujakson aikana paitsi pesupuristimella, joka pystyy poistamaan noin 50% uuteaineita massasta koko koivujakson ajan. Kumuloitumiseen vaikuttaa todennäköisesti eniten vesi- ja suodoskierron sulkeutuneisuus sekä rasva- ja hartsihapposuhteen epästabiilisuus. Rasva- ja hartsihapposuhteen noustessa pääsee massan mukana eteenpäin prosessissa enemmän uuteaineita. Kun entistä uuteainepitoisempi massa pääsee prosessissa eteenpäin, likaantuu

myös suodoskierrot entistä enemmän. Pesupuristimella ja lajittelussa pesusuodos kiertää myös laimennusvesinä, joissa uuteaineet pääsevät rikastumaan. Uuteainetaseet antavat siis viitteitä siitä, että massatehtaan prosessi saattaa kuormittua liikaa koivujakson aikana uuteaineista eikä se pysty enää siirtämään uuteaineita edempänä prosessissa suodospuolelle ja kohti haihduttamoa. Tämän työn ulkopuolelle jäi hakkeen mukana keittimelle tulevan uuteainemäärän mittaukset, jolloin olisi voitu tarkastella myös raaka-aineen laatua.

### **11.1. Jatkoehdotukset**

Tässä työssä esitetyt uuteaineanalyysien tulokset ja niihin perustuvat uuteainetaseet edustavat vain yhtä koivujaksoa. Kuten aiemmin työssä todettiin, näytteidenottojakson aikana massatehtaan prosessi ei ollut tuotannollisesti tasapainossa keittimen ongelmien takia. Täten olisi suositeltavaa suorittaa uudestaan luvun 7 kaltaiset analyysit tuotannollisesti tasapainoisemmalta koivujaksolta.

Kalsiumin määrää ja karbonaattitasoja massatehtaan kierroissa olisi selvitettävä, jotta saataisiin tietää onko prosessissa liikaa kalsiumia, joka estää uuteaineiden ja varsinkin tyydyttyneiden rasvahappojen peseytymistä pois. Jos kalsium- ja karbonaattitasoissa huomattaisiin uuteainepeseytyvyyttä heikentäviä pitoisuuksia, voisi hiilidioksidin käyttöä massatehtaan prosessissa tutkia enemmän. Hiilidioksidilla on nähty olevan uuteaineiden peseytyvyyttä parantava vaikutus, kun sillä säädellään ruskean massan karbonaattitasoja.

Kuorimolla ei ole jatkuvatoimista kuoripitoisuusmittausta ja puun kuorintatuloksen tehokkuutta hakkeen kuoripitoisuuden suhteen seurataan vain kerran viikossa otettavan pistenäytteen avulla. Esimerkiksi betulinolin määrä on kirjallisuuden mukaan suoraan verrannollinen kuorintatulokseen. Betulinolia esiintyy ainoastaan vain koivun kuoressa, jolloin kuori on sen ainoa lähde. Kuori ja pintapuu sisältää myös paljon muitakin uuteaineita. Analyysituloksista nähtävien betulinolipitoisuuksien perusteella hakkeen laatua ja kuorintatehokkuutta voisi tutkia ja seurata enemmän. Hakelaadun seuraamisen helpottamiseksi voisi etsiä ratkaisuja jatkuvatoimisesta puun kuoripitoisuuden mittauksesta.

Hartsisaippuan ja pinta-aktiiviaineen annoksia tulisi optimoida, jotta saavutettaisiin kustannustehokkain suhde. Pinta-aktiiviaineella on todettu olevan keiton toimintaa helpottavia vaikutuksia ja se on myös vähentänyt hartsisaippuan käyttöä. Pinta-

aktiiviaineella ei voida kuitenkaan korvata hartsisaippuan käyttöä kokonaan. Hartsisaippuakoeajon annostelutavalla nähtiin olevan positiivisia uuteainehallintaa parantavia vaikutuksia, jolloin voidaan todeta, että annostelukohteita voisi optimoida enemmän. Optimointi koskisi tällöin myös pinta-aktiiviaineen annostelua.

Jos uuteaineiden kumuloituminen vesikiertoihin muuttuisi hyvinkin hallitsemattomaksi, erilaiset vedenpuhdistuksen tekniikat kuten membraanit voisivat tulla kysymykseen. Membraaneilla on kuitenkin taipumus likaantua hyvinkin nopeasti, jolloin niiden käyttö voi olla epäedullista. Vesikierron avaaminen toimisi myös kumuloitumista helpottavana tekijänä, mutta toimenpiteet tulisi tehdä ympäristölupien rajoissa. Vesikiertoa ja suodosten käytön määrää laimennuksissa voisi yrittää optimoida uuteaineiden suhteen. Korvaavaa puhdasta vettä voisi tuoda esimerkiksi haihduttamon sekundäärilauhteiden puolelta. Ruskea DD-pesurien suodoksen käyttäytymistä suopautumisen suhteen voisi myös tarkkailla ja tutkia tarkemmin. Jos suopa olisi jo tässä vaiheessa helposti erotettavissa pois massatehtaan prosessista, helpottaisi se uuteainehallintaa keittimellä ja ruskea DD-pesureilla, kun suopa ei pääse takaisin kiertoihin. Suovan erottumisen nähtiin olevan hyvinkin lämpötilariippuvaista, jolloin suovan erottaminen ruskea DD-suodoksesta voisi perustua lämpötilamuutoksiin.

## Lähdeluettelo

1. Sjöström, E., 1993, Wood Chemistry: Fundamentals and Applications, Second Edition, Academic Press Inc.
2. Miliander, L., 2009, Pulp Washing, *Pulp and Paper Chemistry and Technology Volume 2: Pulping Chemistry and Technology*. Ek, M., Henriksson, G., De Gruyter 2009, s.165-200.
3. Andritz Pulp&Paper, 2017, Kuitulinjan koulutus – DD pesurit, Koulutusmateriaali.
4. Back, E. & Ekman, R., Definitions of wood resin and its components, *Pitch Control, Wood Resin and Deresination*,. Back, E. & Allen, L., Julk. TAPPI Press, Atlanta 2000, s. vii-xi.
5. Björklund-Jansson, M., Nilvebrant N-O., 2009, Wood Extractives, *Pulp and Paper Chemistry and Technology: Wood Chemistry and Wood Biotechnology*, Ek, M, Gellerstedt, G, & Henriksson, G., 2009, De Gruyter Inc., Berlin/Boston. s.147-172.
6. Back, E., The Locations and Morphology of Resin Components in the Wood, *Pitch Control, Wood Resin and Deresination*,. Back, E. & Allen, L., Julk. TAPPI Press, Atlanta 2000, s.1-27.
7. Alén, R., Structure and Chemical Composition of Wood, *Forest Products Chemistry, Papermaking Science and Technology Book 3*, Stenius, P., Fapet Oy, Helsinki 2000, s. 11-57.
8. Ekman, R. & Holmbom, B., The Chemistry of Wood Resin, *Pitch Control, Wood Resin and Deresination*,. Back, E. & Allen, L., Julk. TAPPI Press, Atlanta 2000, s. 37-65.
9. Alén, R., 2009, Kokoelma orgaanisista yhdisteistä: Ominaisuudet ja käyttökohteet, Alén, R. & Consalen Consulting, 2009, Gummerus.
10. Bergelin, E., 2008, Wood Resin Components in Birch Kraft Pulping and Bleaching: Material Balances, Reactions and Deposition, Uniprint Åbo.
11. Piispanen, R., Saranpää, P., 2004, Seasonal and within-stem variations of neutral lipids in silver birch (*Betula pendula*) wood, *Tree Physiology* 24(9), Heron Publishing 2004, s.991–999.
12. Back, E., Deresination in Pulping and Washing, *Pitch Control, Wood Resin and Deresination*. Back, E. & Allen, L., TAPPI Press, Atlanta 2000, s.205-230.

13. Ström, G., Physico-chemical Properties and Surfactant Behavior, *Pitch Control, Wood Resin and Deresination*. Back, E. & Allen, L., Julk. TAPPI Press, Atlanta 2000, s.139-149.
14. Ariga, K., Kunitake, T., 2006, Supramolecular Chemistry – Fundamentals and Applications, Advanced Textbook, Springer, 2006. s.90-93.
15. Rosen, M.J., Kunjappu, J.T., 2012, Surfactants and Interfacial Phenomena, 4th Edition, John Wiley & Sons, s.202-234.
16. Zeng, Y., Schön, S., Carl. A., von Klitzing, R., 2015, Colloidal Particles in Thin Liquid Films, *Colloid Process Engineering*, Kind, M., Peukert, W., Springer, s.3-19.
17. Allen, L.H., Lapointe, C.L., 2003, Temperature and pH: Important Variables for Deresination in Kraft Brownstock Washing, *Pulp and Paper Canada, Westmount vol.104, Issue 12*, s.59-62.
18. Allen, L.H., Pitch Control in Pulp Mills, *Pitch Control, Wood Resin and Deresination*, Back, E. & Allen, L., TAPPI Press, Atlanta 2000, s.266-284.
19. Pohle, W.D., Speh C.F., 1940, Detergent action of rosin soaps and fatty acid - Rosin soaps, 1940, *Oil&Soap* 17, s.214-216.
20. Niemelä, K., 2009, Suovanhallinta kuitulinjalla: Kirjallisuuskatsaus, KCL Science and Consulting Oy.
21. Laxén, T., Kovasin, K., 2004, Suovanerotuksen ongelmat Äänekosken tehtaalla, Raportti, SciTech-Service Oy.
22. Uloth, V.C., Wong, A., Wearing, J.T., Factors affecting tall oil solubility in kraft black liquors, Proceedings of 1987 Tappi Pulping Conference, Washington, DC, November 1-5, 1987, Book 1, s.91-103.
23. Alén, R., 2000, Basic Chemistry of wood delignification, *Forest Products Chemistry, Papermaking Science and Technology Book 3*, Stenius, P., Fapet Oy, Helsinki 2000, s.58-104.
24. Mittet, G.R., Thompson, N.S., 1979, The reaction of tall oil fatty acids during simulated oxygen-alkali delignification. 1. Effects of reaction variables, IPC Technical Paper Series: Number 85.

25. Holmbom, B., 2000, Resin Reactions and Deresination in Bleaching, *Pitch Control, Wood Resin and Deresination*, Back, E. & Allen, L., TAPPI Press, Atlanta 2000, s.231-244.
26. Bouchard, J., Schofield, M., Allen, L., Faubert, M., 2005, Improved deresination during oxygen delignification. Part II: effects of blended surfactant addition, *Pulp & Paper Canada*, Vol.106, Issue 2. s.41-43.
27. Bajpai, P., 2015, Minimum Impact Mill Technologies, *Green Chemistry and Sustainability in Pulp and Paper Industry*, Springer, s.65-216.
28. Bajpai, P., 2015, *Pulp and Paper Industry – Chemicals*, Elsevier.
29. Björklund-Jansson, M., Wadsborn, R., 2008, Equilibrium calculations for fatty acid soaps in pulp washing: Ca-, Mg- and Mn-soaps, 2008, STFI-Packforsk Report.
30. Björklund-Jansson, M., Wadsborn, R., 2007, Calculation of the influence of carbonate concentration on the formation of fatty acid calcium soaps in pulp washing, *Nord. Pulp Pap. Res. J.* 22(2007):1, s.35-41.
31. Tigerström, A., 2008, Extractives removal from birch kraft pulp with CO<sub>2</sub>: A mill trial in Kaskö, Metsä Botnia, Finland, 2008, Linde Gas.
32. Sithole, B., Allen, L., 2002, The Effects of Wood Extractives on System Closure, *Pulp & Paper Research Institute of Canada*.
33. McGinnis, T.P., 1998, Quantitative determination of fatty and resin acids in Kraft black liquors as their trimethylsilyl derivatives by gas chromatography, *Journal of Chromatography A*, 829(1998), s.235-249.
34. Örså, F., Holmbom, B., 1994, A convenient method for determination of wood extractives in papermaking process waters and effluents. *J. Pulp Pap. Sci.* 20:12, J361-366.
35. Clay, D.T., *Evaporation Principles & Black Liquor Properties*, Jacobs Engineering. Saatavissa: <https://www.tappi.org/content/events/08kros/handouts/3-1.pdf>.



Taulukko 2. Näytteidenottoaikataulu. Massanäytteet sinisellä taustalla ja suodosnäytteet vihreällä taustalla.

Ma 18.11.2019		Ti 19.11.2019		Ke 20.11.2019		Ke 20.11.2019	
Keitto -> 07:00							
<b>1. Kierros</b>	klo.	<b>2. Kierros</b>	klo.	<b>3. Kierros</b>	klo.	<b>4. Kierros</b>	klo.
1.1 Puskumassa	12:15	1.2 Puskumassa	12:30	1.3 Puskumassa	6:30	1.4 Puskumassa	10:50
1.1 Mustalipeä	12:10	1.2 Mustalipeä haihd-	12:40	1.3 Mustalipeä haihd-	6:45	1.4 Mustalipeä haihd-	11:00
2.1 Happi sisään	12:30	2.2 Happi sisään	12:50	2.3 Happi sisään	7:10	2.4 Happi sisään	11:20
2.1 DD-suodos	12:35	2.2 DD-suodos	13:00	2.3 DD-suodos	6:35	2.4 DD-suodos	11:10
3.1 Happi ulos	13:50	3.2 Happi ulos	14:35	3.3 Happi ulos	8:30	3.4 Happi ulos	13:10
3.1 Happivaiheen suod	14:05	3.2 Happivaiheen suod	14:50	3.3 Happivaiheen suod	8:40	3.4 Happivaiheen suod	13:15
4.1 Pesupuristin sisään	14:20	4.2 Pesupuristin sisään	15:00	4.3 Pesupuristin sisään	8:45	4.4 Pesupuristin sisään	13:20
5.1 Pesupuristin ulos	14:25	5.2 Pesupuristin ulos	15:05	5.3 Pesupuristin ulos	8:50	5.4 Pesupuristin ulos	13:25
4.1 Puristimen suodos	14:30	4.2 Puristimen suodos	15:10	4.3 Puristimen suodos	9:00	4.4 Puristimen suodos	13:30
5.1 EOP suodos	14:30	5.2 EOP suodos	15:15	5.3 EOP suodos	9:00	5.4 EOP suodos	13:35
6.1 D0 jätevesi	14:40	6.2 D0 jätevesi	15:20	6.3 D0 jätevesi	9:05	6.4 D0 jätevesi	13:35
7.1 D1 suodos	15:20	7.2 D1 suodos	15:20	7.3 D1 suodos	9:05	7.4 D1 suodos	13:35
6.1 D1	7:30(Ti)	6.2 D1	18:35	6.3 D1	14:00	6.4 D1	15:45

Taulukko 6. Uuteainemäärät eri faaseissa, mg/g.

	Tyydyttyneet rasvahapot	Tyydyttymättömät rasvahapot	Hartsihapot	Sterolit	Betulinoli	Yhteensä
<b>Pintafaasi</b>	1,5	3,5	0,9	1,5	0,4	8
<b>Pohjafaasi</b>	0,3	0,4	0,2	0,1	0,0	1
<b>Pullon laidalta saippuimaton</b>	60	90	80	40	10	280
<b>Pullon laidalta saippuoitu</b>	120	140	80			340
<b>Pullon laidalta yhteensä</b>	180	230	160	40	10	620

Taulukko 8. Uuteaineiden suhteet eri faaseissa.

	Tyydyttyneet rasvahapot	Tyydyttymättömät rasvahapot	Hartsihapot	Sterolit	Betulinoli
<b>Pintafaasi</b>	20 %	45 %	11 %	19 %	5 %
<b>Pohjafaasi</b>	28 %	45 %	19 %	6 %	3 %
<b>Pullon laidalta saippuimaton</b>	22 %	32 %	28 %	14 %	4 %
<b>Pullon laidalta saippuoitu</b>	35 %	41 %	24 %	0 %	0 %

Taulukko 9. Liekkifotometrianalyysien tulokset ja johtokyky mittaukset.

<b>Ionivahvuuskoe DD-alue</b>					
<b>9.12. Näytteet: 13:10</b>					
Suodokset	Ca, mg/l	Na, mg/l	Na, M	Johtokyvyt, DNA (paluusuodos)	Johtokyvyt, mitattu
DD suodos	2000	21000	0,91	3300	5600
Puskumassa puristettu					
O2 suodos	1000	9500	0,41	870	3190
<b>10.12. Näytteet: 9:00</b>					
Suodokset	Ca, mg/l	Na, mg/l	Na, M	Johtokyvyt, DNA (paluusuodos)	Johtokyvyt, mitattu
DD suodos	280	18000	0,78	2990	4930
Puskumassa puristettu	400	15000	0,65		3980
O2 suodos	132	7600	0,33	580	2900
<b>11.12. Näytteet: 9:30</b>					
Suodokset	Ca, mg/l	Na, mg/l	Na, M	Johtokyvyt, DNA (paluusuodos)	Johtokyvyt, mitattu
DD suodos	340	22000	0,96	2930	4800
Puskumassa puristettu	370	13000	0,57		3520
O2 suodos	134	7600	0,33	480	2850
Pesty ruskea puristettu	150	8800	0,38		