



# UPM Pietarsaaren eräkeittämön kappahajonnan selvittäminen

Senni Hernesniemi

OPINNÄYTETYÖ  
Elokuu 2021

Biotuote- ja prosessitekniikka

## TIIVISTELMÄ

Tampereen ammattikorkeakoulu  
Biotuote- ja prosessitekniikka

HERNESNIEMI, SENNI:

UPM Pietarsaaren eräkeittämön kappahajonnan selvittäminen

Opinnäytetyö 26 sivua, joista liitteitä 1 sivu  
Elokuu 2021

---

Opinnäytetyön tavoitteena oli selvittää UPM Pietarsaaren SuperBatch-eräkeittämön kappahajonta. Lisäksi tavoitteena oli tutkia online-kappa-analysaattoria ja pohtia, ovatko sen antamat tulokset luotettavia.

Eräkeittämöön kuului yhteensä kahdeksan keitintä, jotka oli nimetty tunnuksilla K33–K310. Tarkoituksena oli ottaa jokaisesta keittimestä neljä näyte-erää massaa, analysoida niistä kappaluvut laboratoriossa ja laskea tulosten perusteella keskihajonnat. Yhteen näyte-erään kuului aina viisi näytettä. Ennen analysointia näytteet pestiin ja seulottiin. Kappa-analysaattorin näytteet saatiin analysaattorilta. Kaikki näytteet analysoitiin UPM Pietarsaaren laboratoriossa Methromin Kappamat-laboratoriolaitteistolla, joka suoritti kappamittaukset näytteille automaattisesti käyttäen standardeja SCAN-C 1:77, ISO 302 ja TAPPI T 236 cm-85. Kaikki tulokset laskettiin Excel-ohjelmalla.

Kappa-analysaattorin ja laboratorion välisissä tuloksissa voitiin huomata suuria eroja. Tehtyjen mittausten perusteella analysaattorin tulokset ovat epäluotettavia.

Keittimiltä otetuissa näyte-erissä vain muutamassa keskihajonta nousi selvästi yli kahden. Näyte-erien keskihajontojen keksiarvot pysyivät jokaisella keittimellä alle kahden. Tuloksia voidaan pitää hyvinä, sillä ihanteellisen hajonnan kerrottiin olevan 2. Keittimellä K36 mitattiin kaikista korkein keskihajonta 3,0. Tämä oli kuitenkin yksittäinen tapaus, ja samana päivänä kyseisellä keittimellä pakkaushöyry oli tuottanut ongelmia, joten ongelmat saattoivat johtua siitä. Keittimellä K38 voidaan havaita nouseva trendi keskihajonnassa.

Huomioitavaa on, että laboratoriolaitteisto oli välillä epäkunnossa ja kemikaalien sekä näytteiden olosuhteita ei pidetty vakioina. Näyte-eriä oli vain neljä jokaista keitintä kohden, joten sattumanvaraiset prosessin ongelmat saattoivat vääristää tuloksia. Näytteiden pesu ja seulonta ei myöskään onnistunut aina samalla tavalla. Jos tulevaisuudessa halutaan tehdä tutkimusta kappatilanteesta, kannattaa harkita mittausten tekemistä manuaalisesti itse tai käyttää luotettavampaa automaattista laboratoriolaitteistoa. Massanäytteiden pesu- ja seulontavaiheessa kannattaa harkita siihen tarkoitettun automaattisen laboratorioseulan käyttöä, jotta kyseinen vaihe tapahtuisi aina samalla tavalla.

---

Asiasanat: kappa, kappaluku, SuperBatch, eräkeitto

## **ABSTRACT**

Tampereen ammattikorkeakoulu  
Tampere University of Applied Sciences  
Bioproduct- and Process engineering

HERNESNIEMI, SENNI:

Determination of Standard Deviation for Kappa Number at A Batch Cooking Plant at UPM Pietarsaari Mill

Bachelor's thesis 26 pages, appendices 1 pages  
August 2021

---

The purpose of this report was to study a SuperBatch batch cooking plant at UPM Pietarsaari pulp mill and find out the standard deviation of the kappa number for said batch cooking plant. The batch cooking plant consisted of eight digesters which were named K33–K310. The purpose was also to study the online-kappa-analyzer of the batch cooking plant and see if its results are reliable.

The study was conducted by taking four sets of pulp samples from each digester. Each set consisted of five individual pulp samples. All samples were analyzed for kappa number in the UPM Pietarsaari laboratory by using Metrohm's automatic kappa-analyzer equipment that used the standards SCAN-C 1:77, ISO 302 and TAPPI T 236 cm-85. The standard deviation for each sample set was calculated based on the results. The comparison between the online-kappa-analyzer and laboratory results were carried out by calculating the difference between the analyzer's and laboratory's kappa number results.

The results showed that standard deviation of kappa number was on good levels with all digesters. The optimal standard deviation was told to be 2 and in most sample sets the results were below this. The comparison between the online-kappa-analyzer and laboratory's results showed significant differences and therefore the analyzer can't be trusted.

---

Key words: kappa, kappa number, SuperBatch, batch cooking

**SISÄLLYS**

1	JOHDANTO .....	5
2	SULFAATTISELLUN KEITTO SUPERBATCH-MENETELMÄLLÄ .....	6
	2.1 Puun kemiaa .....	6
	2.2 SuperBatch-eräkeitto .....	9
	2.3 Keittoon vaikuttavat tekijät .....	11
3	KAPPALUKU .....	14
4	MITTAUSMENETELMÄ.....	15
5	MITTAUSTULOKSET .....	18
6	JOHTOPÄÄTÖKSET JA POHDINTA.....	22
	LÄHTEET.....	24
	LIITTEET .....	26
	Liite 1. Mittauspöytäkirja .....	26

## 1 JOHDANTO

Tämän opinnäytetyön tavoitteena oli selvittää UPM Pietarsaaren SuperBatch-eräkeittämön keittimien kappahajonnat. Tarkoituksena oli ottaa jokaisesta keittimestä useita näytesarjoja, mitata niistä kappaluvut laboratoriossa ja laskea tulosten perusteella keskihajonnat. Työssä oli tavoitteena tutkia myös tehtaan online-kappa-analysaattoria ja pohtia, ovatko sen antamat tulokset luotettavia.

UPM Pietarsaaren tehtaalla valmistetaan sulfaattisellua ja sen tuotantokapasiteetti on noin 800 000 AD tonnia vuodessa. Tehtaalta löytyy jatkuvatoiminen Kamyr-keitin, jolla keitetään havu- ja koivusellua sekä SuperBatch-eräkeittämö, jossa valmistetaan havusellua. Sellu voidaan valkaista joko ECF- tai TCF-selluksi. Sellun lisäksi tehtaalla valmistetaan myös mäntyöljyä ja tärpättiä. (Aluehallintovirasto 2017, 12–13.)

## 2 SULFAATTISELLUN KEITTO SUPERBATCH-MENETELMÄLLÄ

Sellun valmistuksen tavoitteena on vapauttaa puun kuidut poistamalla niitä toisiinsa sitova ligniini. Kemiallisessa massan valmistuksessa ligniinin erotus tapahtuu kemikaalien ja lämmön avulla. On olemassa monenlaisia tapoja valmistaa kemiallista massaa, mutta sulfaattimenetelmä on niistä kaikista yleisin. Sulfaattikeittoa kutsutaan myös kraft-keitoksi. (Brännvall, 2009, 121–122.) Syy kraftmenetelmän suosioon on se, että raaka-aineena voidaan käyttää mitä tahansa lignoselluloosapitoista materiaalia ja prosessina se on energiatehokas. Toisaalta menetelmän kääntöpuolina ovat matala saanto ja massan vaikea valkaistavuus. (Gustafsson ym. 2011, 195.)

Sulfaattikeitossa keittokemikaalina käytetään valkolipeää, joka on sekoitus natriumhydroksidia (NaOH) ja natriumsulfidia ( $\text{Na}_2\text{S}$ ). Keittonesteessä valkolipeä muodostaa  $\text{OH}^-$  ja  $\text{HS}^-$  -ioneja, jotka ovat keittonesteen aktiiviset kemialliset osat. Valkolipeän pH on noin 14 eli se on vahvasti alkalista. (Gustafsson ym. 2011, 203, 205.)

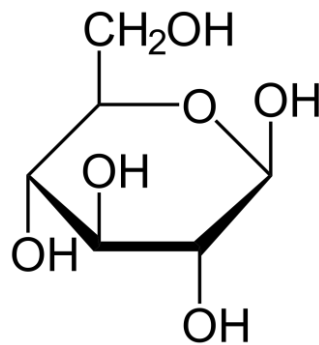
Sulfaattisellua valmistetaan yleensä joko jatkuvatoimisissa vuokeittimissä tai eräkeittimissä. Eräkeitto voidaan edelleen jakaa perinteiseen eräkeittoon sekä syrjäytyseräkeittoon. Perinteisen eräkeiton ongelmana on sen korkea energiantarve ja siksi sen suosio on laskenut. 1980-luvulla kehitettiin syrjäytyseräkeitto, joka hyödyntää lämpöä tehokkaammin. Syrjäytyseräkeitosta löytyy erilaisia versioita eri valmistajilta, mutta peruseräkeiton on niillä silti sama. Keittämöillä voi olla myös tehdaskohtaisia eroja, vaikka käytettäisiin samaa eräkeittomenetelmää. (Gustafsson ym. 2011, 285, 290, 298.) Tässä opinnäytetyössä käsitellään ainoastaan SuperBatch-nimistä syrjäytyseräkeittoa.

### 2.1 Puun kemiaa

Puut koostuvat valtaosin selluloosasta, hemiselluloosasta ja ligniinistä, jotka yhdessä muodostavat puun rakenteen. Ligniinin osuus puusta on 20–30 %, hemiselluloosan osuus 25–35 % ja selluloosan osuus 40 %. Havupuilla on yleensä

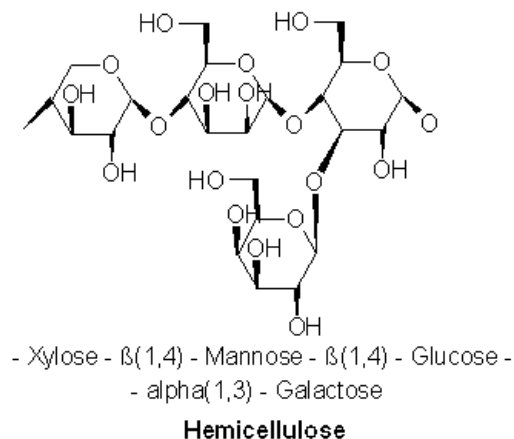
enemmän ligniiniä ja vähemmän hemiselluloosaa kuin lehtipuilla. Molemmissa puulajeissa on myös uuteaineita, kuitenkin yleensä alle 5 %. (Álen 2000, 28.)

Selluloosa on polysakkaridi, jossa useat  $\beta$ -D-glukopyranoosiyksiköt ovat liittyneet pitkäksi suoraksi ketjuksi. Selluloosassa esiintyy ainoastaan tätä yhtä monomeeriä. (Álen 2000, 34.)



KUVIO 1.  $\beta$ -D-glukopyranoosiyksikkö (Structure of beta-D-glucopyranose..., 2007)

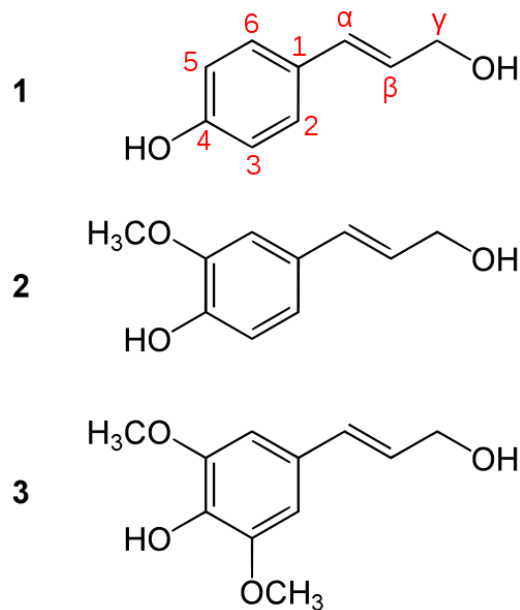
Hemiselluloosat ovat myös polysakkarideja, mutta ne koostuvat kahdesta tai useammasta eri yksiköstä ja niiden rakenne on haaroittuva. Hemiselluloosat voivat rakentua erilaisista heksooseista, pentooseista, heksenuronihapoista ja deoksiheksooseista. (Koch 2006, 28.)



KUVIO 2. Esimerkki hemiselluloosamolekyylistä (Hemicellulose, 2006)

Ligniini on polymeeri kuten selluloosa ja hemiselluloosatkin, mutta se ei ole hiilihydraatti. Sen rakenne on amorfinen eli siinä ei ole mitään tiettyä säännöllisyyttä. Ligniinin yleisimmät rakenneyksiköt ovat koniferyyialkoholi, sinapyyialkoholi ja

parakumaryylialkoholi. (Álen 2000, 39.) Suurin osa ligniinistä sijaitsee soluseinän välilamelleissa ja S<sub>2</sub>-kerroksessa (Seppälä ym. 2005, 81).



KUVIO 3. Ligniinin rakenneyksiköt 1. Parakumaryylialkoholi 2. Koniferyylialkoholi 3. Sinapyylialkoholi (Structures of paracoumaryl..., 2009)

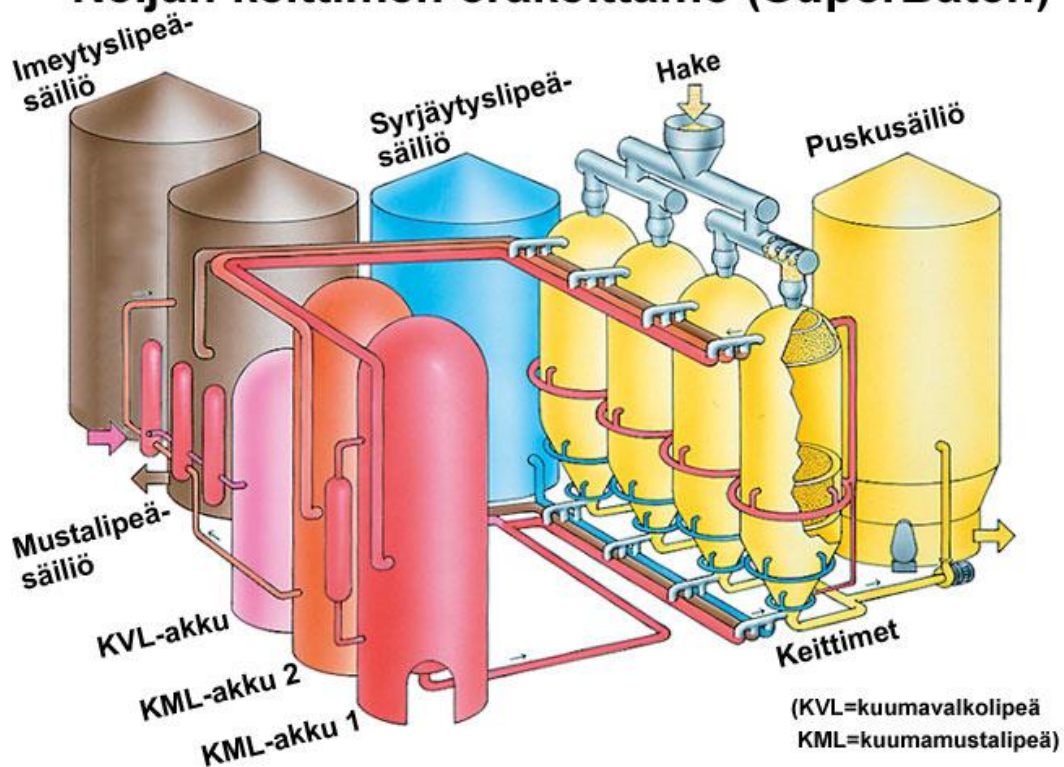
Sulfaattikeitossa voidaan erottaa kolme eri vaihetta, joissa jokaisessa reaktiot etenevät eri tavalla. Nämä vaiheet ovat uutos-, bulkkidelignifiointi- ja jäännösdelignifiointivaihe. (Seppälä ym. 2005, 81).

Uuttovaiheessa lipeä imeytyy hakkeisiin ja reaktio on tässä kohtaa hidas. Ligniiniä liukenee vain 15–25 % ja se irtoaa pieninä molekyyleinä soluseinän S<sub>2</sub>-kerroksesta. Bulkkidelignifiointi alkaa, kun keittolämpötila nousee yli 140 °C asteen. Lämpötilan nosto nopeuttaa ligniinin liukenemistä ja reaktiot jatkuvat, kunnes ligniinistä on liuennut noin 90 %. Aluksi ligniiniä irtoaa S<sub>2</sub>-kerroksesta, mutta lopulta myös välilamellista. Jäännösdelignifiointivaiheessa reaktio jälleen hidastuu ja hiilihydraattien liukeneminen on nopeampaa kuin ligniinin. (Virkola, Pikka, Keitaanniemi 1983, 304–307; Seppälä ym. 2005, 81.)

## 2.2 SuperBatch-eräkeitto

Syrjäytyseräkiton periaatteena on ottaa talteen keitossa käytetyt kemikaalit sekä lämpö ja hyödyntää niitä seuraavissa keitoissa. Eräkeitämöön kuuluu useita erilisiä keittämiä, joiden koko on 300–400 m<sup>3</sup>. Keitossa käytettävät eri lipeät varastoidaan lipeäakkuihin ja -säiliöihin, jotka muodostavat niin kutsutun tankkifarmin. Tyypillisesti SuperBatch-keitämöön kuuluu kolme paineellista akkua (kaksi mustalipeäakkua ja yksi valkolipeäakku) sekä kaksi lipeäsäiliötä (imeytyslipeäsäiliö ja syrjäytyslipeäsäiliö). Lipeät jaetaan näihin akkuihin ja säiliöihin niiden lämpötilan, paineen ja kemiallisen koostumuksen perusteella. Lisäksi on myös purkusäiliö, jonne massa siirretään keiton jälkeen. (Krotschek 2006, 366–367, 373–374.)

### Neljän keittimen eräkeitämö (SuperBatch)



KUVIO 4. Neljän keittimen SuperBatch-keitämö. (Knowpulp, Keittomenetelmät, n.d.)

Eräkiton ensimmäinen vaihe on haketyttö. Ensin hakkeet kuljetetaan keittämölle hihnakuljettimella ja sitten ne jaetaan joko hihna- tai ruvikuljettimilla keittimien yläpäässä oleviin kouruihin. Keittämöllä voi olla myös hakesiilo, jonne hak-

keet varastoidaan ennen kouruihin kuljetusta. Täyttöä voidaan tehostaa pakkaamalla haketta tiiviimmin höyryn avulla, jolloin keittimeen mahtuu enemmän haketta ja lipeä pääsee kiertämään tasaisemmin. Höyry poistaa hakkeista myös ilmaa, mikä tehostaa lipeän imeytymistä. Samaan aikaan keittimestä poistetaan ilmaa joko ylhäällä olevan syrjäytyssihdin tai keskellä olevan kiertosihdin kautta. Tämä ilma ohjataan erotussykloniin, joka erottaa ilmasta hienoaineksen. Keittimen yläpäässä on radioaktiivinen pintamittari, joka ilmoittaa milloin haketta on syötetty tarpeeksi. (Gustafsson ym. 2011, 308.)

Ajan säästämiseksi seuraava vaihe eli imeytyslipeätäyttö voidaan aloittaa, vaikka haketäyttö olisi vielä kesken. Imeytyslipeä on pesemön suodosta tai laihamustalipeää, jonka lämpötila on noin 80–125 °C. Imeytyslipeä nimensä mukaisesti imeytyy hakkeisiin ja sen tehtävänä on esilämmittää hakkeet sekä syrjäyttää niistä ilmaa pois. Imeytyslipeää syötetään keittimen alapäästä ylimäärin, jotta saavutettaisiin korkea neste-puusuuhde ja keitin olisi hydraulisesti täynnä. Hydraulisesti täynnä olevan keittimen paine on 2–5 bar, mikä edelleen tehostaa imeytymistä. Imeytysvaihe edistää tasalaatuista sellunkeittoa. (Krotschek 2006, 369; Gustafsson ym. 2011, 309.)

Imeytysvaiheen jälkeen alkaa kuumamustalipeätäyttö, jonka tavoitteena on nostaa keittimen lämpötila mahdollisimman lähelle keittolämpötilaa. Kuumamustalipeää pumpataan kuumemmasta mustalipeäakusta keittimen alaosaan ja se syrjäyttää imeytyslipeän ulos keittimen yläpäästä. Mustalipeän joukkoon syötetään myös valkolipeää, joka sisältää keiton aktiiviset tekijät eli natriumhydroksidin ja natriumsulfidin. Syrjäytetty imeytyslipeä jaetaan tankkifarmilla eri kohteisiin sen lämpötilan mukaan. Alle 105 °C asteinen lipeä pumpataan imeytyslipeäsäiliöön ja yli 105°C asteinen lipeä pumpataan kylmempään kuumalipeäakkuun. (Seppälä ym. 2005, 86; Gustafsson ym. 2011, 205, 297, 309, 310.)

Seuraavaksi tapahtuu nosto ja keitto -vaihe. Höyryn avulla keittimen lämpötila nostetaan lopulliseen keittolämpötilaan. Kun keitin on tarpeeksi kuuma, höyryn syöttäminen lopetetaan. Koko sekvenssin ajan keittonestettä kierrätetään keittimessä. Kierrättäminen jatkuu niin kauan, kunnes H-tekijätavoite on saavutettu. H-tekijä on matemaattinen kaava, joka ottaa huomioon sekä lämpötilan että ajan vaikutuksen keittoprosessissa. Siten sillä voidaan kuvata, kuinka pitkälle keitto

on edennyt. Keittämö voidaan suunnitella siten, että valkolipeää on mahdollista syöttää myös nosto ja keitto -vaiheessa. (Brännvall 2009, 137; Gustafsson ym. 2011, 311.)

Kun keitto on saavuttanut H-tekijätavoitteen, lipeän kierrättäminen lopetetaan ja alkaa syrjäytysvaihe. Syrjäytyksessä keittimeen syötetään viileää syrjäytyslipeää, joka on pesemön suodosta. Sen tarkoituksena on pysäyttää keittoreaktiot. Keitossa reagoinut lipeä palautetaan tankkifarmille, jossa lipeä jaetaan sen lämpötilan perusteella ensin kuumempaan mustalipeäakkuun ja lämpötilan laskettua kylmempään mustalipeäakkuun. Syrjäytys kestää niin kauan, kunnes keittimeen on pumpattu tietty määrä syrjäytyslipeää ja sen lämpötila on laskenut alle 100 °C asteen. (Krotschek 2006, 370, 373; Brännvall 2009, 125.)

Viimeisenä tapahtuu purku. Massa puretaan purkusäiliöön purkupumpun avulla. Keittimen alaosaan syötetään pesusuodosta, jotta massan sakeus on sopiva pumppausta varten. (Krotschek 2006, 370.)

Tänä päivänä SuperBatch-keittämöstä löytyy myös kehittyneempi SuperBatch-K versio. Sen tarkoituksena on vähentää keittolipeän mukana haihduttamolle menevän kalsiumin määrää. Kalsium kulkeutuu prosessiin puun mukana ja haihduttamon korkeissa lämpötiloissa se muodostaa kalsiumkarbonaattia. SuperBatch-K keittämössä kalsium saostetaan pois kuumassa keittimessä ennen lipeän pumppaamista haihduttamolle. (Gustafsson ym. 2011, 317–318.)

### **2.3 Keittoon vaikuttavat tekijät**

Keitolla on aina tietty tavoitekappa. Kappa kuvaa sellun ligniinipitoisuutta. (Sepälä ym. 2005, 79.) Monet asiat vaikuttavat siihen, kuinka hyvin tähän tavoitteeseen päästään.

Puut tulisi hakettaa mahdollisimman samankokoisiksi paloiksi. Hakkeiden tasalaatuisuus voidaan varmistaa seulonnalla. Keitin tulisi täyttää joka kerta samalla määrällä haketta. Tärkeää on myös pakata hake tiiviisti ja tasaisesti, jotta keitto-

neste sekä lämpö pääsevät kulkemaan tehokkaasti. Pakkauksessa voidaan käyttää apuna höyryä. Havu- ja lehtipuut tulee keittää erikseen. (Seppälä ym. 2005, 78; Gustafsson ym. 2011, 308.)

Neste-puusuhte kuvaava keittimessä olevan nesteen määrää suhteessa kuivaan hakkeeseen. Jos neste-puusuhte on liian matala, keittonesteen kierto keittimessä huononee. Tarpeeksi suuri lipeämäärä on myös ehtona keittoreaktioiden tapahtumiselle. Liian korkea suhte puolestaan kuluttaa paljon energiaa. Eräkeittämissä sopiva suhte on 3,5–5 (tonni/tonni). (Gustafsson ym. 2011, 277.)

Alkalisuhte ilmoittaa prosentteina, kuinka paljon keittoliemessä on natriumhydroksidia (NaOH) suhteessa kuivaan puuhun. Jos alkalimäärä laskee alle 17 %, kuituuntuminen hidastuu. Yli 27 % väkevyys taas heikentää massan lujutta ja saanto laskee. Alkalisuhte päätetään puulajin ja tavoitekapan perusteella. 18 % riittää pitämään jäännösalkalin 5–15 g/l tasolla. Jäännösalkali on se alkalimäärä, joka jää jäljelle keiton jälkeen. Se on tarpeellista, koska ilman tarpeeksi korkeaa alkalisuutta ligniini kondensoituu takaisin ja liukeneminen lakkaa. (Gustafsson ym. 2011, 209, 277.)

Sulfiditeetti kuvaava natriumsulfidin ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) määrää vaikuttavassa alkalissa. Natriumsulfidi nopeuttaa ligniinin liukenemista ja suojelee sellu- ja hemiselluloosakuituja. Liian korkea sulfiditeetti ei ole kannattavaa, sillä se lisää hajuyhdisteiden määrää ja aiheuttaa korroosiota. Sulfiditeettitaso voi olla 25–40 % riippuen puulajista. (Seppälä ym. 2005, 79.)

Tarpeeksi korkea lämpötila on ehtona onnistuneelle keitolle, sillä ligniini alkaa liueta kunnolla vasta 140 °C asteessa. Tämän jälkeen liukenemisvauhti kiihtyy eikä se ole lineaarista. Jos lämpötila on vaihdellut keiton aikana, ei pelkän ajan perusteella voida sanoa, kuinka paljon ligniiniä on liuennut tietyllä hetkellä. Siksi lämpötilan ja ajan vaikutus keittoon yhdistetään H-tekijän avulla. H-tekijä voidaan laskea kaavalla

$$H = \int_{t_0}^t e^{43,2 - \left(\frac{16113}{T}\right)} dt \quad (1)$$

Tietyllä H-tekijällä saadaan aikaiseksi aina sama ligniinipitoisuus olettaen, että vaikuttavan alkalien pitoisuus ei muutu. (Seppälä ym. 2005, 79; Brännvall 2009, 137.)

### 3 KAPPALUKU

Kappaluku kuvaa selluun jääneen ligniinin määrää. Se voidaan mitata käyttämällä hapettavaa kaliumpermanganaattia ( $\text{KMnO}_4$ ), joka reagoi ligniinin kanssa. Käytännössä kappaluku on se määrä (ml) 0,02 M kaliumpermanganaattia, jonka 1 g kuivaa sellua kuluttaa 10 minuutin aikana. Reaktio tapahtuu normaaliolosuhteissa ja mukana on rikkihappoa. (Gruber 2006, 1227–1229.) On olemassa muitakin yhdisteitä, jotka kuluttavat kaliumpermanganaattia ja siten nostavat kappalukua. Eräs tällainen yhdiste on heksenuronihappo, jota muodostuu havupuuta keitettäessä. (Gustafsson ym. 2011, 199.)

Kappaluku voidaan määrittää esimerkiksi ISO:302 standardia käyttäen. Tätä standardia voidaan käyttää kemiallisille sekä puolikemiallisille massoille, joiden kappaluku on välillä 1–100. (ISO 302 2015, 1.)

Sellutehtailla kappaluvun määrittämiseen voidaan käyttää online kappanalysaattoreita, joiden avulla prosessia voidaan säätää nopeasti. Laboratoriotesteillä tarkistetaan, että analysaattori antaa oikeita tuloksia. Yleensä kappaluku mitataan keiton, happivaiheen sekä valkaisu-ensimmäisen alkalivaiheen jälkeen. Online analysaattoreiden kappamittaus tapahtuu optisten analyysien avulla. (KnowPulp, Kappaluvun mittaus, n.d.)

Ympäristön kannalta olisi hyvä, jos keiton jälkeinen kappaluku olisi mahdollisimman matala ennen kuin massa valkaistaan. Toisaalta taas pitkään jatkunut keitto alentaa sellun lujuutta ja saantoa, jolloin tuotetta on hankala myydä. Valkaisemattoman havusulfaattisellun keiton jälkeinen kappalukutavoite on useimmiten 20 ja 35 välillä. (Sixta 2006, 235.)

## 4 MITTAUSMENETELMÄ

Kappamittaukset suoritettiin UPM Pietarsaaren laboratoriossa. Mittausvälineenä käytettiin Metrohm:in Kappamat-laboratoriolaitteistoa, joka oli tarkoitettu kappaluvun määrittämiseen. Laitteiston mittausmenetelmä perustui standardeihin SCAN-C 1:77, ISO 302 ja TAPPI T 236 cm-85. Laitteen toimivuus tarkistettiin joka kuukausi kontrollinäytteiden avulla.

Kappamat-laitteisto ja kemikaalit eivät olleet lämpöhauteessa, joten niiden lämpötilaa ei pidetty stabiilina. Laitteisto defibratoitiin jokaista näytettä viiden minuutin ajan ennen analysointia.



KUVA 4. Kappamat-laitteisto

Kappanäytteet haettiin tehtaan näytteenottopisteeltä, joka oli liitetty suoraan SuperBatch-eräkeittämön purkulinjaan. Keittimen purkaessa massanäytteitä otettiin viisi kappaletta 2–3 minuutin välein. Jokainen keitin käytiin läpi neljä kertaa. Näytesarjoja ei aina pystytty ottamaan tasaisin aikavälein, sillä usein näytettä tuli liian epätasaisesti tai näyte ei ollut tarpeeksi edustava. Yleisimmät ongelmat näytteenotossa olivat näytelinjan tukkeutuminen ja liian alhainen sakeus. Kaikki näytteet olivat havusellua.

Purkulinjasta tulevat näytteet olivat likaisia ja sisälsivät mm. keittymätöntä haketta sekä tikkuja, minkä vuoksi ne täytyi pestä ja seuloa. Tämä tapahtui käyttämällä käsiseulaa ja pesemällä näytettä vesiletkulla. Jokaista näytettä pestiin ja

seulottiin noin kaksi minuuttia. Joskus näytteet saattoivat vaahdota runsaasti, mikä hankaloitti pesua. Seulottavan näytteen määrää ei punnittu eikä pidetty vakiona.



KUVA 5. Laboratorion käsiseula

Kun puhdasta näytettä oli tarpeeksi, siitä valmistettiin näytearkki arkkimuotin avulla. Arkkit kuivattiin Lorentzen & Wettre:n pikakuivaimella.



KUVA 6. Arkkimuotti näytearkkien valmistukseen



KUVA 7. Valmis näytearkki

Näytearkista revittiin näytettä noin 0,7 grammaa. Näytepalaa kuivattiin pika-kuivaimella parin minuutin ajan, jotta paino olisi mahdollisimman lähellä absoluuttisen kuivaa painoa. Kuivaamisen jälkeen näytepala punnittiin uudelleen ja kuivapaino syötettiin Kappamat-tietokoneohjelmaan. Analyysin loputtua tietokoneohjelma laski kappaluvun itse.

Punnituksen jälkeen näytepala laitettiin kappavedellä täytettyyn Kappamatin näyteastiaan. Kappavesi oli tislattua vettä, joka oli seissyt useamman tunnin paikallaan, mieluummin vähintään vuorokauden.

Kappanäytteet online kappa-analysaattorin vertailua varten saatiin analysaattorilta. Analysaattori pesi ja seuloi näytteet, joten tätä vaihetta ei tarvinnut tehdä itse. Muutoin työskentely tapahtui täysin samalla tavalla kuin aiemmin kuvattu. Analysaattorin mittaamat tulokset voitiin lukea analysaattorin näytöltä.

## 5 MITTAUSTULOKSET

Online kappaa-analysaattorin tarkkailu suoritettiin ajanjaksolla 19.3.2021-1.4.2021 ja keitinkohtaiset kappamittaukset suoritettiin ajanjaksolla 9.4.2021-23.6.2021. Kaikki tulokset laskettiin Excel-ohjelmalla.

SuperBatch-eräkeittämöön kuului yhteensä kahdeksan keitintä, jotka oli nimetty K33, K34, K35, K36, K37, K38, K39 ja K310. Kappaa-analysaattori oli jakanut nämä keittimet kahteen purkulinjaan, josta näytteet tulivat. Purkulinjaan 1 kuuluivat keittimet K33-K36 ja purkulinjaan 2 keittimet K37-K310. Alla taulukoissa 1 ja 2 on vertailtu analysaattorin ja laboratorion mittaustuloksia keskenään vähentämällä laboratorion tuloksista analysaattorin tulokset.

TAULUKKO 1. Purkulinja 1. (K33-K36) vertailutulokset

Analysaattori	Laboratorio	Ero (Lab-Analysaattori)
29,80	27,1	-2,70
33,28	31,2	-2,08
34,82	31,7	-3,12
38,76	32,8	-5,96
48,52	37	-11,52
35,21	30,4	-4,81
33,29	29,9	-3,39
32,78	29,9	-2,88
30,28	27,2	-3,08
30,36	27,3	-3,06
32,55	27,1	-5,45
28,41	24,1	-4,31
29,45	27	-2,45
31,07	28,3	-2,77
30,61	27,9	-2,71
27,33	25,7	-1,63
31,07	28,4	-2,67
31,99	29,5	-2,49
34,99	29,7	-5,29
30,74	28,5	-2,24

TAULUKKO 2. Purkulinja 2. (K37-K310) vertailutulokset

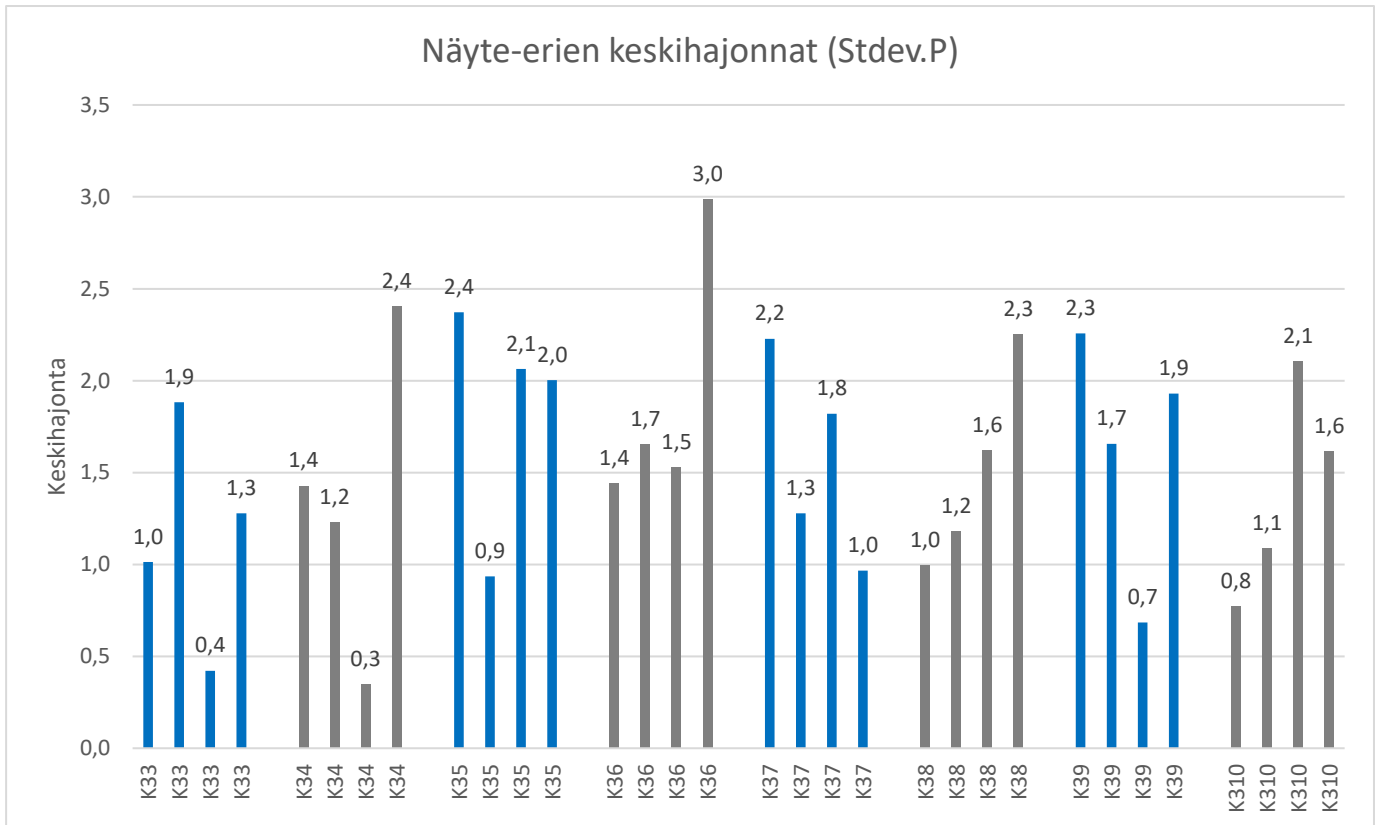
Analysaattori	Laboratorio	Ero (Lab-Analysaattori)
31,08	28,1	-2,98
45,54	39,1	-6,44
30,33	29	-1,33
33,03	31,2	-1,83
31,12	29,5	-1,62
31,38	30,2	-1,18
30,76	27,6	-3,16
28,57	27	-1,57
24,97	21,6	-3,37
29,5	27,7	-1,8
29,74	27,2	-2,54
32,38	29,6	-2,78
30,68	28,1	-2,58
32,24	29,4	-2,84
28,02	28,4	0,38
27,75	26,8	-0,95

Purkulinja 2:lta saatiin vähemmän näytteitä, sillä näytteenottaja itse ei voi vaikuttaa siihen kummalta linjalta analysaattori näytteet ottaa. Molemmista taulukoista voidaan kuitenkin huomata, että analysaattorin ja laboratorion tuloksissa on huomattavia poikkeuksia. Erittäin korkeiden, yli 5 kapan erojen tapauksessa laboratoriomittaukset uusittiin, mutta tulokset olivat silti melkein samat.

Alla on käsitelty keitinkohtaisten kappamittauksien tuloksia. Nämä näytteet haettiin suoraan eräkeittämön purkulinjan näytteenottopisteeltä eikä analysaattorilta. Kuviossa 2. on esitetty jokaiselle näyte-erälle keskihajonta, joka laskettiin Stdev.P funktiolla. Stdev.P funktio käyttää laskuissa kaavaa

$$\sqrt{\sum \frac{(x-\bar{x})^2}{n}} \quad (2)$$

Jokaiselta keittimeltä haettiin neljä näyte-erää ja yhteen erään kuului viisi näyttettä. Tehtaan tavoite kappia oli 30 ja ihanteellisen kappahajonnan kerrottiin olevan 2.



KUVIO 5. Näyte-erien keskihajonnat keitinkohtaisesti

Alla on taulukko, johon on laskettuna näyte-erien keskihajontojen keskiarvot (KH KA), kappojen keskiarvo (KA), kappojen minimitulo (Min) ja kappojen maksimitulo (Max). Kaikki kappamittaukset löytyvät liitteestä 1.

TAULUKKO 3. Keittimien mittaustulokset kooste

Keitin	KH KA	KA	Min	Max
K33	1,15	32,9	29,5	35,4
K34	1,35	34,8	30,5	38,0
K35	1,84	31,8	26,3	38,3
K36	1,9	32,9	29,0	38,6
K37	1,57	31,5	27,9	35,5
K38	1,51	31,7	25,7	36,6
K39	1,63	31,9	27,4	36,8
K310	1,39	32,1	27,4	36,6
<b>Koko keittäjä</b>	<b>1,50</b>	<b>32,4</b>	<b>25,7</b>	<b>38,6</b>

Tekijöitä, jotka voivat aiheuttaa virhettä mittaustuloksiin on useita. Esimerkiksi mittausympäristö, mittauksen suorittava henkilö ja mittauslaitteisto ovat kaikki virhelähteitä. Mittauksissa käytettyjen kemikaalien sekä näytteiden lämpötilaa ei pidetty vakiona. Laboratoriossa ei myöskään vallinneet standardi olosuhteet, vaan huoneen lämpötila ja ilmankosteus vaihtelivat. Mittauksissa käytetty laitteisto oli myös vanha ja sitä täytyi välillä korjata, joten voitaneen olettaa osan kappahajonnasta johtuvan siitä. Tarkkaa virheprosenttia ei kuitenkaan voida määrittää. Kuu-kausittain tehtävistä kontrollimassoista päätellen laboratoriolaitteiston tuottama hajonta on noin 0,6.

## 6 JOHTOPÄÄTÖKSET JA POHDINTA

Taulukoista 1 ja 2 voidaan huomata, että analysaattorin ja laboratorion kappamittauksissa on paljon eroja. Suurten kappaerojen (yli 5 ero) tapauksessa laboratoriomittaukset uusittiin, mutta tulokset olivat aina lähes samat. Tämän perusteella ongelma johtuu todennäköisesti analysaattorista ja sen antamat tulokset ovat epäluotettavia.

Keitinkohtaisen tutkimuksen tulokset nähdään kuviosta 2. Ainoastaan yhden näyte-erän keskihajonta oli 3,0 (K36), mikä johtuu todennäköisesti siitä, että näytteenotto-päivänä keittimellä K36 oli ongelmia haketäytön pakkaushöyryn kanssa. Myös korkein kappa (Max 38,6), mitattiin samassa näyte-erässä ja johtui todennäköisesti samasta syystä (taulukko 1). Muita vastaavanlaisia poikkeavia tuloksia ei ilmennyt.

Kuviosta 2. päätellen keittimen K38 keskihajonta on nousemassa tasaisesti korkeammaksi. Näyte-eriä on otettu kuitenkin vain neljä, joten tämän perusteella on vaikea sanoa mistä ilmiö johtuu ja kyse voi olla myös sattumasta. Näytteenotto-päivinä keittimelle ei ollut merkitty toimintavikoja. Jos asiasta halutaan varmuus, kannattaisi ottaa lisää näyte-eriä kyseisestä keittimestä ja perehtyä sen toimintaan tarkemmin.

Näistä huolimatta kaikkien keittimien sekä koko keittämön kappakeskihajonta on hyvällä tasolla, eikä suuria keskihajontoja ilmennyt yhdessäkään näyte-erässä (kuvio 2) lukuun ottamatta aiemmin mainittua keittimen K36 näyte-erää. Jokaisella keittimellä esiintyy yksittäisiä näyte-eriä, joilla keskihajonta on selvästi yli 2. Nämäkin voivat johtua sattumanvaraisista prosessin ongelmista. Keskiarviolta kaikkien keittimien kappakeskihajonnat ovat alle 2 (taulukko 3), mikä on ihanteellinen tulos.

Laboratoriomittauksiin kannattaa kuitenkin suhtautua pienellä varauksella, sillä neljä näyte-erää on hyvin vähän. Satunnaiset tuotannon vaihtelut ja ongelmat keittämöllä vaikuttavat pieneen näytemäärään jyrkästi, mikä voi aiheuttaa vääristymää tuloksiin. Epävarmuutta aiheuttaa myös vanha laboratoriolaitteisto, joka oli

välillä epäkunnossa. Rikkoutumisen syitä ei pystytty aina kunnolla jäljittämään, joten ei voida olla täysin varmoja, minkälaista virhettä laitteisto aiheutti tuloksiin. Kemikaaleja ja näytteitä ei pidetty vakio-olosuhteissa, mikä voi olla myös mahdollinen virhelähde. Näytteitä ei myöskään pystytty aina pesemään täysin samalla tavalla. Pesuajat olivat pidempiä esimerkiksi, jos näytteet vaahtosivat paljon tai yritettiin seuloa liian suurta näytemäärää, jolloin massa ei päässyt kulkemaan sihdin läpi kunnolla.

Tulevaisuudessa, jos halutaan tehdä laajempaa kappatutkimusta, kannattaa mittaukset tehdä joko manuaalisesti itse tai käyttää luotettavampaa laboratoriolaitteistoa. Olisi myös hyvä, jos kappanäytteet seulottaisiin ja pestäisiin siihen tarkoitettulla automaattisella laboratorioseulalla. Tällöin myös näytteen pesu- ja seulontavaihe olisi aina mahdollisimman samanlainen ja tämän vaiheen tuottama virhe voitaisiin minimoida.

## LÄHTEET

Álen, R. 2000. Papermaking Science and Technology Book 3 Forest Products Chemistry. Helsinki: Fapet Oy

Aluehallintovirasto. 2017. UPM-Kymmene Oyj:n Pietarsaaren sellutehtaan toiminnan olennainen muuttaminen ja ympäristöluvan lupamääräysten tarkistaminen, Pietarsaari.

Brännvall, E. 2009. Pulp and Paper Chemistry and Technology Volume 2 Pulping Chemistry and Technology. Berlin: Walter de Gruyter

Gustafsson, J. Alén, R. Engström, J. Korpinen, R. Kuusisto, P. Leavitt, A. Olsson, K. Piira, J. Samuelsson, A. Sundquist J. 2011. Papermaking Science and Technology Book 6 Chemical Pulping Part 1, Fibre Chemistry and Technology. 2. Painos. Helsinki: Paperi ja Puu Oy

Gruber, E. 2006. Handbook of Pulp. Weinheim: Wiley-VCH

Hemicellulose. 2006. Wikimedia Commons. luettu 29.7.2021 <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Hemicellulose.png#/media/File:Hemicellulose.png>

ISO 302. 2015. Pulps – Determination of Kappa number. Kolmas painos.

KnowPulp versio 19.0. N.d. AEL / Proledge Oy. Kappaluvun mittaus. Luettu 4.5.2021 [http://www.knowpulp.com.libproxy.tuni.fi/extranet/suomi/pulping/cooking/3\\_batch/14\\_kappa\\_meas/frame.htm](http://www.knowpulp.com.libproxy.tuni.fi/extranet/suomi/pulping/cooking/3_batch/14_kappa_meas/frame.htm) (saatavilla rajoitetusti)

KnowPulp versio 19.0. N.d. AEL/Proledge Oy. Keittomenetelmät. Luettu 1.8.2021 [http://www.knowpulp.com.libproxy.tuni.fi/extranet/suomi/pulping/cooking/3\\_batch/1\\_methods/frame.htm](http://www.knowpulp.com.libproxy.tuni.fi/extranet/suomi/pulping/cooking/3_batch/1_methods/frame.htm) (saatavilla rajoitetusti)

Koch, G. 2006. Handbook of Pulp. Weinheim: Wiley-VCH

Krotschek, A. W. 2006. Handbook of Pulp. Weinheim: Wiley-VCH

Seppälä, M. J. Klemetti, U. Kortelainen, V. Lyytikäinen, J. Siitonen, H. Sironen, R. 2005. Kemiallinen metsäteollisuus 1 paperimassan valmistus. 2–3 painos. Saarijärvi: Opetushallitus

Sixta, H. 2006. Handbook of Pulp. Weinheim: Wiley-VCH

Structure of beta-D-glucopyranose (Haworth projection). 2007. Wikimedia Commons. luettu 28.7.2021 <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Beta-D-Glucopyranose.svg#/media/File:Beta-D-Glucopyranose.svg>

Structures of paracoumaryl alcohol (1); coniferyl alcohol (2) and sinapyl alcohol (3). Wikimedia Commons. 2009. Luettu 29.7.2021 [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Monolignols\\_general.svg#/media/File:Monolignols\\_general.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Monolignols_general.svg#/media/File:Monolignols_general.svg)

Virkola N.E., Pikka, O. Keitaanniemi, O. 1983. Puumassan Valmistus Suomen Paperi-insinöörien Yhdistyksen oppi- ja käsikirja 2 Osa 1. Toinen painos. Turku: Suomen Paperi-insinöörien yhdistys r.y

## LIITTEET

## Liite 1. Mittauspöytäkirja

Päivämäärä	Keittonumero	Näyte	1	2	3	4	5
		Keitin	Kappa	Kappa	Kappa	Kappa	Kappa
22.4.2021	209570	K33	31,7	30,5	32,7	31,4	33,4
5.5.2021	210210	K33	37,8	32,8	32,8	35,4	34
26.5.2021	211256	K33	34,5	34,2	34,6	34,2	33,4
16.6.2021	212246	K33	30,3	29,5	30,6	30,9	33,3
12.4.2021	209076	K34	30,5	32,8	34,1	33,4	34,6
10.5.2021	210452	K34	33,6	33,3	35,3	34,8	36,7
31.5.2021	211498	K34	37,1	37,4	38	37	37,4
10.6.2021	211985	K34	30,6	36,1	33,3	32,1	37
9.4.2021	208928	K35	31,1	34,9	33,7	35,8	38,3
11.5.2021	210502	K35	26,7	27,6	29	27,7	26,3
20.5.2021	210964	K35	28,8	27	30,7	32,2	32,4
4.6.2021	211692	K35	36,7	37,3	33,2	33,8	32,2
20.4.2021	209472	K36	29,0	30,1	32,2	32,1	32,8
17.5.2021	210807	K36	31,6	32,5	33,6	35,3	36,0
21.5.2021	211006	K36	29,1	32,0	32,3	30,3	33,4
23.6.2021	212594	K36	32,8	32,4	29,4	32,8	38,6
14.4.2021	209179	K37	37,8	31,4	35,4	32,9	35,5
10.5.2021	210459	K37	31,6	31,9	30,2	28,3	30,2
19.5.2021	210913	K37	27,9	28,9	28,1	32	31,9
14.6.2021	212175	K37	30,4	30	32,4	31,7	32,2
14.4.2021	209173	K38	33,3	32,6	30,3	32,0	32,0
6.5.2021	210261	K38	35,2	35,2	33,6	36,6	33,4
20.5.2021	210955	K38	25,7	28,3	26,3	27,4	30,3
2.6.2021	211595	K38	29,9	35,7	34,1	30,7	30,8
15.4.2021	209231	K39	32,4	27,4	30,1	34,0	30,0
21.4.2021	209527	K39	34,8	32,0	30,1	34,1	32,4
7.5.2021	210101	K39	27,9	29,6	29,9	29	29,1
27.5.2021	211301	K39	36,5	36,8	35,3	35,3	31,4
21.4.2021	209521	K310	32,6	33,7	32,9	33,2	34,8
18.5.2021	210856	K310	30	32,6	30,1	32,3	31,6
24.5.2021	211159	K310	31,4	33,9	32,3	36,4	36,6
3.6.2021	211647	K310	27,5	27,4	30,1	30,7	31,2