

TAMPEREEN AMMATTIKORKEAKOULU
Paperitekniikan koulutusohjelma

Opinnäytetyö

Mika Virtanen

PROSESSIVESIEN KOVUUDEN VAIKUTUS PAPERIN OMINAISUUKSIIN

Työn ohjaaja
Työn teettäjä
Tampere 2009

TkL Päivi Viitaharju
Tampereen ammattikorkeakoulu

TAMPEREEN AMMATTIKORKEAKOULU

Paperitekniikan koulutusohjelma

Mika Virtanen	Prosessivesien kovuuden vaikutus paperin ominaisuuksiin
Opinnäytetyö	56 sivua+ 5 liitesivua
Työn ohjaaja	TkL Päivi Viitaharju
Työn teettäjä	Tampereen ammattikorkeakoulu
Helmikuu 2009	
Hakusanat	kovuus, raakavesi, jauhatus, ominaisuudet

TIIVISTELMÄ

Paperiteollisuudessa ei ole kiinnitetty suurta huomiota veden kemiallisista ominaisuuksista veden kovuuteen. Jauhatuksessa on optimoitu lähinnä pH:ta. Se on erittäin tärkeä suure hallita myös paperikoneen määrässä päässä. Toinen hallittu suure on ollut veden ja suspensioiden varaustila, jonka mukaan on annosteltu retentiokemikaaleja prosessiin. Sähkönsäilytyksellä, varaustilalla, pH-arvolla ja veden kovuudella on monenkaltaisia yhteyksiä.

Tässä työssä on pyritty löytämään kirjallisuuden ja tutkimuksen avulla syy-yhteyksiä veden kovuuden aiheuttamiin muutoksiin paperinvalmistuksen prosesseissa. Työssä on tutkittu geologian vaikutuksia erilaisten vesilähteiden kovuuteen sekä sen myötä puhdistusmenetelmien erottelukyvyyttä kovuuden aiheuttajien suhteen. Lisäksi on käsitelty suljettujen kiertojen ongelmia, kuten kierto-vesijärjestelmään rikastuvia partikkeleita.

Työssä on esitelty veden kovuuden säätelyn menetelmiä, joita on sovellettu yhden koepisteen veden valmistuksessa. Työssä on käytetty kolmea kemialliselta ominaisuuksiltaan poikkeavaa vesityyppiä, joita on käytetty työssä raaka-aineena käytetyn mäntysulfaattisellun jauhatuksessa sekä vastaavasti arkkien valmistuksessa. Jauhatuspisteitä on mäntyselälle kaksi kutakin vesityyppiä kohden. Tarkoituksena on ollut tutkia veden kovuuden merkitystä sellun jauhatuksessa, selluarkkien optisissa ominaisuuksissa sekä selluarkkien lujuusominaisuuksissa kahdella jauhatusajalla laboratorio-oloissa.

Samaa vettä käytettiin sekä jauhatuksessa ja arkinvalmistuksessa, mikä hankaloitti tutkimusta kovuuden vaikutuksista lujuusominaisuuksiin, koska jauhatustulokset eivät olleetkaan vakioita. Lisäksi lujuusominaisuuksien tulosten hajonnat ovat niin suuria, että ne hankaloittivat tulosten tulkintaa.

Johtopäätöksinä on, että veden kovuudella on vaikutusta jauhatustulokselle eli kovalla vedellä massan suotautuvuus muuttuu hitaammin jauhatuksen edistyessä. Lisäksi kova vesi aiheuttaa paperituotteelle tummemman, lievästi punertavamman ja keltaisemman värisävyn. Jatkotoimenpiteiksi ehdotetaan käytettävän tehokkaammin olemassa olevia vedenpuhdistusmenetelmiä ainakin jauhatuksessa käytetylle vedelle. Lisäksi ehdotetaan uutta opinnäytetyötä, jossa vakiojauhatusta käyttäen vain arkinvalmistuksessa olisi vaihtuvaa veden kovuutta.

TAMPERE UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES

Paper Technology

Mika Virtanen

Engineering thesis

Thesis supervisor

Commissioning Company

February 2009

Keywords

The Effects of Hardness in Process Waters on the Properties of Paper

56 pages + 5 appendices

Lic. Tech. Päivi Viitaharju

Tampere University of Applied Sciences

hardness, freshwater, refining, properties

ABSTRACT

The effects of water hardness, as a chemical property, have been generally overlooked in the pulp and paper industry. In the refining process mainly pH has been controlled and in the paper machine's wet end it is the most important property to be controlled. Another controlled property in the wet end has been the charge value which has provided information for the rationing of retention chemicals. Water conductivity, charge value, pH and hardness have various relations.

In this thesis the aim has been to find causalities for effective changes of water hardness in the processes of papermaking. Under the scope are the geological aspects of water sources, which may lead to water hardness and the effects of different water purification methods due to water hardness. Also the problems of water circuit closure as a main reason for detrimental substances including hardness ions have been studied.

In this thesis the main methods of water hardness adjustment have been represented. One of these methods has been in use in producing hard water for the referring test point. Three types of water varying in chemical properties have been used in refining of chemical pulp from pine and in making of paper samples from two different refining times. The primary aim has been to study the effects of water hardness in refining and in the forming of optical and strength properties of paper.

The waters used in both refining and in sheet making were equal, which made the studying of effects of water hardness for strength properties difficult due the unexpected differences in refining results. Also the measurements of strength properties had great degrees of variation in results, which made the interpretations of the results even more difficult.

As conclusions for the studies has been stated that the increasing water hardness has effects on the refining results as the drainability changes slower as the refining continues. Water hardness also makes the paper product more dark, yellow and reddish in colour shades due to magnesium ions or magnesium compounds in the process waters. Also it is stated that a new thesis could be made by using different water types only in the making of sheets with constant refining results.

ALKUSANAT

Opinnäytetyöni sai alkunsa kirjoittaessani raporttia veden kovuuden määrittämisestä ja näytteenottoon liittyvistä standardeista. Huomasin, että paperitekniiikan oppikirjoissa ja materiaaleissa oli vain vähän viitteitä veden kovuuteen. Yleistietona oli tässä vaiheessa, että vesilähteillä on geologisesti eroja koostumuksissa. Hiljalleen tästä ajatustyöstä alkoi muotoutua idea opinnäytetyön aiheeksi ja tietynlaisen esityksen jälkeen työn tekeminen alkoi syksyllä 2008.

Haluan kiittää, eri vaiheissa työhöni vaikuttaneita lehtoreita: Torolf Öhmania, Tuula Niemistä ja Veikko Venerantaa sekä laboratoriomestareita Tiina Kolari-Vuoriota ja Sanna Eljaalaa. Työni ohjaamisesta kiitän opettajaani, TkL Päivi Viitaharjua sekä työni aiheen hyväksymisestä koulutusohjelman johtajaa, TkT Ulla Häggblom-Ahngeria. Vesiteknisen puolen avusta kiitän Tampereen Vesi -yhtiössä toimivaa insinööri Veli-Ville Vihersalaa. Tahdon myös ilmaista kiitollisuuteni henkilöille, jotka ovat tukeneet minua ja joustaneet tarvittaessa vaikeina hetkinä opiskeluaikani.

Lisäksi haluan kiittää Maijaa henkisestä tuesta ja kärsivällisyydestä.

Pirkkalassa helmikuussa 2009

Mika Virtanen

SISÄLLYSLUETTELO

TIIVISTELMÄ	
ABSTRACT	
ALKUSANAT	
SISÄLLYSLUETTELO	5
KIRJALLINEN OSA	6
1 JOHDANTO	6
2 VEDENKÄSITTELY PAPERITEHTAISSA	7
2.1 Raakaveden käsittely	7
2.1.1 Vesilähteet	7
2.1.2 Vedenpuhdistusmenetelmät	8
2.1.3 Kovuus ja siihen vaikuttaminen	10
2.1.4 Sähkönjohtokyky	12
2.1.5 pH-arvo	12
2.2 Veden käsittely paperitehtaan prosesseissa	12
2.2.1 Vesikierrot	13
2.2.2 Laatuvaatimukset	15
3 PAPERIN OMINAISUUKSIEN MUODOSTUMISEN OSATEKIJÄT	16
3.1 Paperin ja kartongin kuituraaka-aineet ja jauhatus	17
3.1.1 Mäntysellu	18
3.1.2 Jauhatusteoriaa	19
3.1.3 Massajärjestelmät	24
3.2 Tuoteanalyysi	25
3.2.1 Optisten ja lujuusominaisuuksien kompromissiluonne	26
3.2.2 Yleiset paperista mitattavat ominaisuudet	26
3.3 Paperikoneen toimintojen hallinta paperinvalmistusprosessissa	27
3.3.1 Rainanmuodostusosa	28
3.3.2 Prosessin optimointi	29
KOKEELLINEN OSA	31
4 KOKEELLISEN OSAN TAVOITTEET	31
5 TYÖN SUORITUS JA KÄYTETYT MENETELMÄT	32
5.1 Tutkimuksissa käytetyt vedet	32
5.1.1 Kovan veden valmistus	33
5.1.2 Kovuuden määrittäminen	35
5.1.3 Sähkönjohtokyvyn ja pH:n määrittäminen	36
5.2 Mäntysellun jauhatus	36
5.2.1 Suotautuvuusmäärittäminen	38
5.2.2 Sakeusmäärittäminen	38
5.3 Testiarkkien valmistus	38
5.3.1 Optisten ominaisuuksien mittaaminen	40
5.3.2 Lujuusominaisuuksien mittaaminen	40
6 TULOSTEN TARKASTELU	41
7 JOHTOPÄÄTÖKSET	51
8 EHDOTUKSIA JATKOTOIMENPITEIKSI	52
LÄHDELUETTELO	53
LIITELUETTELO	55

KIRJALLINEN OSA

1 JOHDANTO

Paperin ja kartongin valmistuksessa vaadittavat tuoteominaisuudet riippuvat paljolti käyttökohteesta. Paperiteollisuuden tuotantoprosesseissa on lukemattomia muuttujia, jotka tulisi saattaa mahdollisimman hyvälle tasolle. Hyvän laadun takaamiseksi joudutaan näiden muuttujien suhteen tekemään usein kompromisseja, koska jonkin ominaisuuden korostaminen saattaa vastaavasti heikentää toista. Yksi muuttujista on teollisuudenalan käyttämän veden laatu. Vesissä on eroja geologisesti ja vastaavasti paperitehtaiden raakaveden käsittely eroaa tehtaittain.

Tämän opinnäytetyön kirjallisuusosassa on pyritty löytämään lisää argumentteja työn tarpeellisuuden perustelemiseksi. Tutkittavina ovat raakavesien eri lähteet ja käsittely puhdistusmenetelmien. Lisäksi on tutkittu paperitehtaiden osittain ja kokonaan suljettuja vesikiertoja puhdistusmenetelmien. Työssä on keskitytty paperin ominaisuuksien muutoksiin kuituominaisuuksien, jauhatusparametrien ja veden kemiallisten ominaisuuksien osalta.

Kokeellisessa osassa on tutkittu veden kovuuden vaikutuksia paperinvalmistuksen prosesseissa paperilaboratorion laitteilla tehdyistä arkeista ja mittauksista. Tarkastelussa on mukana jauhatustuloksen sekä paperin ljuuksien että optisten ominaisuuksien muuttuminen koepisteissä käytetyillä kovuudeltaan eroavilla vesillä.

Massana on käytetty mäntysellua ja vesilaatuja on kolme. Kaikkiaan koepisteitä oli pyrkimyksenä saada suotautuvuudelle ja sakeudelle sekä arkkimäärityksille kuusi, kahden jauhatusajan myötä. Koepisteissä käytetyt vedet ovat pehmeä käänteisosoosi-menetelmällä valmistettu vesi, hieman kovempi verkostovesi ja paperilaboratoriossa valmistettu kova vesi. Vesien kemiallisten ominaisuuksien välisiä eroja on määritetty kemian laboratoriossa.

Aihe on hyvin ajankohtainen. Suljetut kierrot uusine vedenpuhdistusmenetelmineen vähentävät veden kulutusta sekä helpottavat tuoteominaisuuksien hallintaa.

Vesikierrossa yleisenä ongelmana ovat järjestelmiin rikastuvat partikkelit erityisesti suljetussa kierrossa. Ympäristö- ja kannattavuusasiaa on energiansäästö jauhtuksessa, josta on hiljattain hyväksytty patentti liittyen juuri veden kovuuteen /25/.

2 VEDENKÄSITTELY PAPERITEHTAISSA

Vesi on yksi tärkeimmistä raaka-aineista paperiteollisuudelle. Vettä käytetään lämmön, kuitujen, liuenneiden aineiden ja haitta-aineiden kuljetukseen prosessiin tai prosessin sisällä. Vesi kuljettaa prosessista pois lämpöä, roskia ja liuennetta aineita. Vedellä pestään massoja, huopia ja viiroja. Vesi myös mahdollistaa kuitusidosten muodostumisen selluloosamolekyylien välisillä vetysidoksilla. /22/

2.1 Raakaveden käsittely

Veden tärkeimmät laatutekijät liittyvät käytettyihin vesilähteisiin. Tavallisesti paperiteollisuuden käytäntö on ollut valita vesilähde sen tarjoaman riittävän määrän ja laadun perusteella loppukäytön vaatimusten mukaan. Makean veden määrän vähentyessä maailmanlaajuisesti tarjolla ei välttämättä ole enää niin puhtaita vesilähteitä kotitalouksien ja teollisuuden käyttöön. /13, s.2/

2.1.1 Vesilähteet

Paperitehtaan vesilähteet ovat yleisesti pintavesiä ja harvemmin pohjavesiä saatavuuden ja paikallisten olojen mukaan. Pintavesien laatu ei yleisesti vastaa paperinvalmistuksen laatuvaatimuksia, ja sen myötä on käytettävä vedenkäsittelyyn erilaisia puhdistusmenetelmiä partikkelien suodattamiseksi sekä kemiallisia käsittelyjä veden pehmentämiseksi ja suolojen poistamiseksi /11, s.208/. Tutkimusaineistojen perusteella Suomessa käytettyjen vesilähteiden vedet ovat pääsääntöisesti pehmeitä tai jopa erittäin pehmeitä geologisten tekijöiden vuoksi /21, s.106/.

Manner-Euroopassa vesilähteet ovat yleisesti ottaen huomattavasti kovempia. Esimerkkinä Saksan jokien vesianalyysseissä 90-luvulla keskiarvokovuudet ovat,

Rein-joen alajuoksulla, Main-joen keskivaiheilla ja Oder-joen alajuoksulla suuruusluokaltaan likimain keskikovia /14, s.62/. Kovuus lisääntyy entisestään lähes työssä Reinin alkulähdettä eli Alpeja. Münchenin alueella vesilähteiden kovuuden keskiarvo on 15,8°dH, saksalaista kovuusasteikkoa /23/. Tämä tarkoittaa veden olevan suhteellisen kovaa.

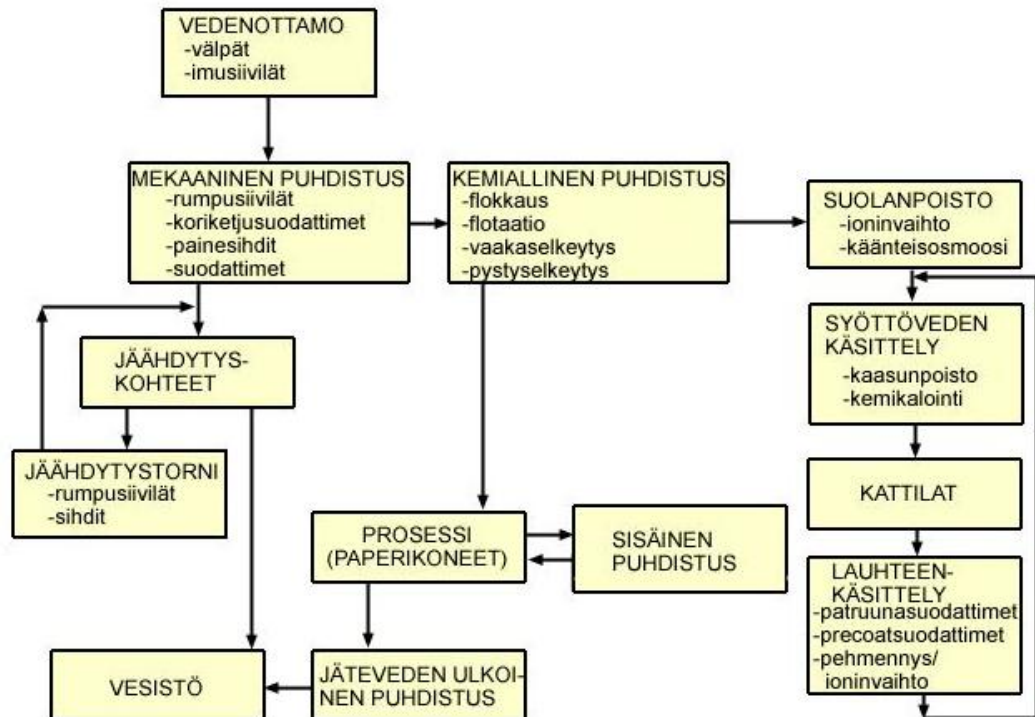
2.1.2 Vedenpuhdistusmenetelmät

Juomaveden valmistuksessa noudatettavia laatuvaatimuksia ohjaa Suomessa EU:n juomavesidirektiivi, joka ei määritä raja-arvoja kaikille merkittävälle veden teknistä laatua kuvaaville muuttujille kuten alkaliteetille ja kovuudelle. Veden sopivuus verkostomateriaaleille säädetään erillään direktiiveistä vesilaitoskohtaisesti. /21, s.14/

Juomaveden valmistamiseksi käytetyt pinta- ja pohjavedet ovat Suomessa yleisesti hyvälaatuisia, mutta harvoin käyttökelpoisia sellaisenaan. Pohjavesien kovuus vaihtelee, ja niissä voi olla liikaa rautaa ja mangaania. Pintavedet ovat usein pehmeitä, niillä on alhainen pH ja ne sisältävät metalliyhdisteitä, humusta, orgaanisia aineita sekä mineraalihiukkasia. /31/ Laadukkaan ja hygieenisen juomaveden valmistamiseksi humus poistetaan rautasaostuksen, flotaation ja hiekkasuodatuksen avulla. Aktiivihiihikäsittelyllä viimeistellään veden maku. Pohjavesilaitoksissa poistetaan lisäksi rautaa ja mangaania. Sekä pinta- että pohjaveden käsittelyssä lieväällä klooriannostuksella varmistetaan veden laatu verkoston kaikissa osissa. /27/

Paperitehtaiden vedenpuhdistusmenetelmät (kuva 1) eroavat verkostoveden puhdistusmenetelmistä erilaisten vaatimusten myötä. Mekaanisessa esisuodatuksessa käytetyillä välillä ja siivilöillä estetään kappaleiden ja eliöiden pääsy järjestelmään esim. hiekka, oksat ja kalat. Tarpeen vaatiessa käytettävillä kemiallisilla käsittelyillä saostetaan humusaine- ja sameuspartikkeleita suuremmiksi flokeiksi. Flokit voidaan poistaa selkeytyksellä ja suodatuksella. Kolloidiset partikkelit ovat yleensä negatiivisesti varautuneita. Neutraloimalla ne kemiallisesti saadaan aikaan mikroflokkeja, jotka on mahdollista erottaa vedestä. Flokkusaineita käytettäessä tärkeää on tarkkailla jäännösalumiinipitoisuutta erityisesti massanvalkaisussa. Sel-

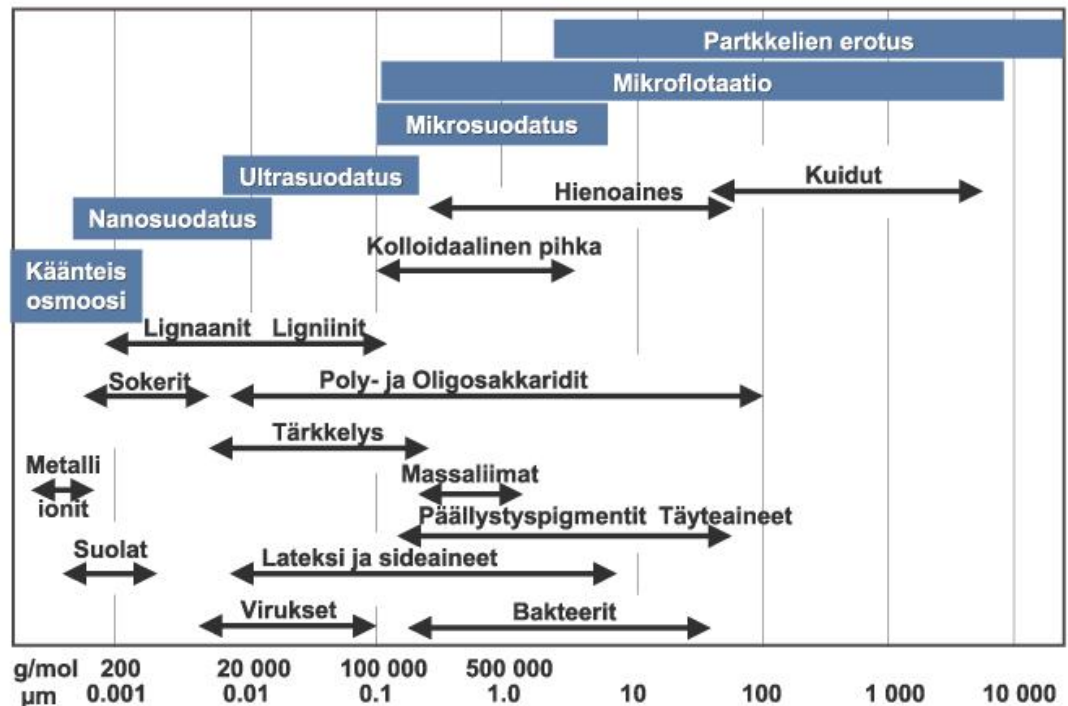
keytys voidaan suorittaa altaissa flotaatiomenetelmällä, saostuksella esimerkiksi mikrohiekan avulla, tai vaihtoehtoisesti saostusaltaat tai flokkaus- ja saostusaltaat voidaan korvata hiekkasuodatuksella. Selkeytyslaitteet ovat tyypeiltään joko vaakaa-, pysty- tai lamelliselkeyttäimiä. Tietyissä kohdissa puhdistusta säädetään myös veden pH:ta ja alkaliteettia kemiallisesti. /22/



Kuva 1 Veden käsittely paperitehtaalla /22/

Kattiloiden vesi vaatii erityistä puhtautta. Suodatusten jälkeen vaaditaan kovuudenpoistoa, koska suodatuksilla ja selkeytyksillä ei voida vaikuttaa veden kovuuteen. Kovuusionit saattavat aiheuttaa kattiloihin kiinteitä kattilakivikerrostumia, jotka johtavat ongelmiin lämmönsiirrossa. Kemiallisessa kovuudenpoistossa natriumsuolat korvaavat kovuusionit ja ne tulee poistaa käyttämällä esikäsitteilynä mikro- ja ultrasuodattimia, joiden jälkeen täyssuolanpoisto toteutetaan käänteisosmoosimenetelmällä tai vaihtoehtoisesti vanhemmalla ioninvaihtomenetelmällä. Kalvotekniikat, kuten käänteisosmoosi, eivät poista täysin suolaa, mutta riittävä vedenlaatu niillä saavutetaan. /15, s.6–8/

Paperitehtaiden vesikiirroissa on käytössä erilaisia vedenpuhdistusmenetelmiä. Membraanikalvoon perustuvat mikro- (MF), ultra- (UF) ja nanosuodatus (NF) tarjoavat kilpailukykyisen tavan puhdistaa prosessivesiä ennen kierrätystä. /8/ Puhdistusmenetelmien erottelukykyä vertaillaan kuvassa 2.



Kuva 2 Suodatusmenetelmien erottelukyky /22/

2.1.3 Kovuus ja siihen vaikuttaminen

Veden kovuudella tarkoitetaan sen sisältämien kalsium- ja magnesiumionien (Ca^{2+} , Mg^{2+}) määrää. Kokonaiskovuudesta puhuttaessa tarkoitetaan kaikkien näiden ionien määrää riippumatta siitä, millaisina yhdisteinä ne ovat vedessä. Karbonaattikovuus aiheutuu veden karbonaatti- ja vetykarbonaatti-ionien määrästä. /9, s.52/ Kalsium- ja magnesiumvetykarbonaatit aiheuttavat ohimenevää kovuutta, jota voidaan poistaa vettä keittämällä. Pysyvä kovuus taas aiheutuu kalsium- ja magnesiumsulfaateista, joiden poistamiseksi vaaditaan kemiallisia menetelmiä. /24/ Kovuuden mittayksikköinä käytetään pitoisuusyksiköitä mg/l ja mmol/l tai saksalaista kovuusluokitusasteikkoa °dH. Taulukossa 1 on esitettyä kovuudenmuuntamisen suhteet. Liitteessä 1 olevasta taulukosta selviää, mitä °dH-asteikko käytännössä tarkoittaa.

Taulukko 1 Eri kovuusyksiköiden muuntokertoimet /30/

	mmol/l	Saksal. °dH	Englantil. °Clark	Ranskal.	USA ppm
mmol/l	1	5,61	7,02	10	100
Saksal. °dH	0,178	1	1,25	1,78	17,8
Englantil. °Clark	0,143	0,80	1	1,43	14,3
Ranskal.	0,1	0,56	0,70	1	10
USA ppm	0,01	0,056	0,070	0,1	1

Perinteinen tapa paperiteollisuudessa kovuuden vähentämiseksi on käyttää saostusta kalkin ja soodan avulla. Kalkkia (kalsiumhydroksidi $\text{Ca}(\text{OH})_2$) ja soodaa (natriumkarbonaatti Na_2CO_3) annostelemalla veteen saostuu kalsiumionit karbonaattina (CaCO_3) ja magnesiumionit hydroksidina ($\text{Mg}(\text{OH})_2$). /13, s.25–26./ Vaikka kalkki-sooda-menetelmä on tehokas kovuuden poistaja, se ei poista kokonaan veden kovuutta /19/.

Juomaveden kovuuden muuttamiseksi on useita säätelytapoja, joiden käyttö määräytyy pitkälle paikallisten raakavesien kemiallisten ominaisuuksien mukaan. Korroosion estämiseksi vedenkäsittely sisältää alkaloinin. Korroosiomekanismien muuttujia ovat kovuus, alkaliteetti, pH, happi- ja hiilidioksidipitoisuus, kloridipitoisuus, lämpötila ja liian alhainen tai liian korkea virtausnopeus /17, s.12/. Pehmeän veden haittoina ovat metallipintojen syöpyminen ja betoniputkien sementtisideaineiden liukeneminen vapaan hiilidioksidin läsnä ollessa. Korroosion estämiseksi pH-arvoa ja karbonaattikovuutta nostetaan kalkkikiven (CaCO_3) tai sammutetun kalkin ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) ja hiilidioksidin (CO_2) avulla. Kalkkikiven liukeneminen hidastuu pH:n noustessa lähelle arvoa 8,5. Liukoisuutta voidaan lisätä hiilidioksidin tai hapon lisäyksellä, jolloin veden puskurikyky eli alkaliteetti nousee. Kovuuden vähentämiseksi käytetään menetelmää jossa lipeällä (NaOH) tai sammutetulla kalkilla nostetaan veden pH tasolle 10–12, jolloin kovan veden bikarbonaatti-ionit muuttuvat karbonaateiksi. Seurauksena on vastaavanlainen saostuminen kuin kalkki-sooda-menetelmässä. /16, s.48–49/

2.1.4 Sähkönjohtokyky

Veden sähkönjohtokyky kuvaa erilaisten liuenneiden suolojen määrää vedessä. Sähkönjohtavuutta lisäävät esim. natrium, kalium, magnesium ja kalsium sekä kloridit ja sulfaatit. Sähkönjohtokyvyn yksikkönä käytetään Sievertiä sentille: $\mu\text{S}/\text{cm}$ tai mS/cm . Sen mittaaminen perustuu virtatiheyden ja sähkökentän voimakkuuden osamäärään. /29/

2.1.5 pH-arvo

pH-mittaus on yksi laboratorioiden ja kemianteollisuuden prosessien perusmittauksista. H_3O^+ -pitoisuuden logaritmisesti perustuva asteikko kuvaa vesiliuosten happamuutta H_3O^+ -konsentraation avulla. pH-arvoa voidaan mitata indikaattori-liuskoilla, happo-emästitrauksella tai riittävän tarkkuuden saavuttamiseksi sähkökemiallisesti lähdejännitettä mittaamalla. /1, s.144–148./

2.2 Veden käsittely paperitehtaan prosesseissa

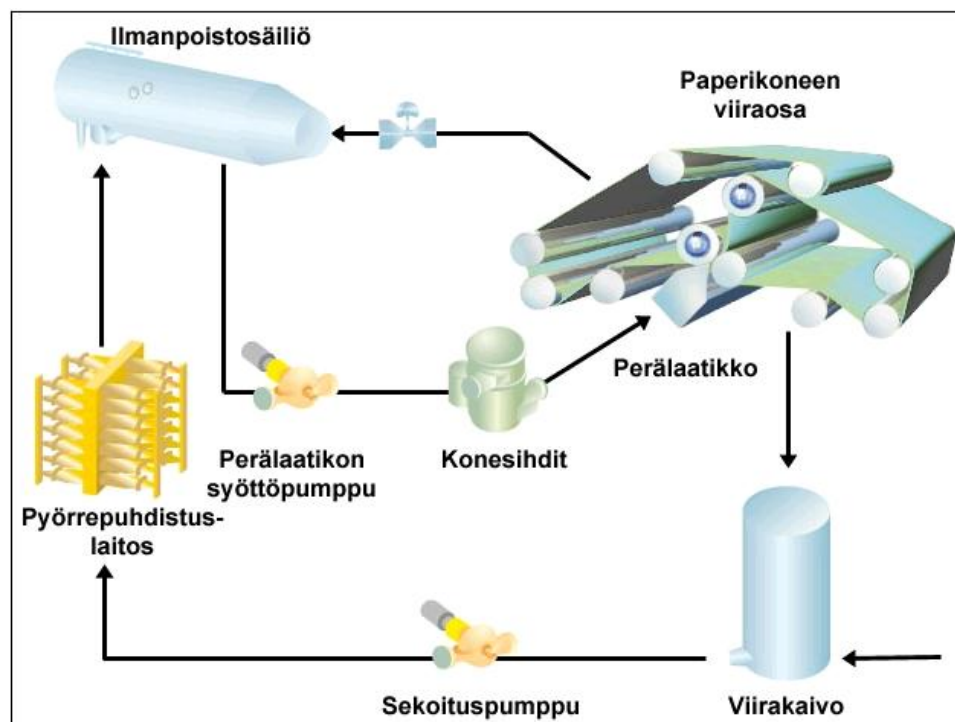
Raakaveden kulutus massa- ja paperiteollisuudessa vaihtelee 10–40 kuution välillä per tuotettu tonni tuotetun paperilajin ja kyseessä olevan paperitehtaan teknisen iän mukaan /8/. Massa- ja kiertovesijärjestelmien suunnittelukriteerit ovat usein keskenään ristiriidassa, huomioitavia asioita kun ovat mm. päästöt, veden- ja energiankulutus, kustannukset sekä järjestelmän stabiilius ja joustavuus eri tilanteissa. Lisäksi on huomioitava stabiiliuden suhteen kuitujen koostumuksen ja käsittelyiden, lisä-, hieno- ja täyteaineiden käytön sekä mikrobiologian vaikutukset. Muita vaikuttavia tekijöitä ovat kolloidiset ja liuenneet aineet sekä veden kemialliset ominaisuudet. /3, s.121/

Kuvasta 1 sivulla 9 nähdään jäähdytysveden tulevan mekaanisesta puhdistuksesta ja kiertävän jäähdytystornien kautta päätyen lämmentyneenä takaisin vesistöön. Kemialliseen puhdistukseen tuleva vesi ohjataan prosessivesiksi ja edelleen käsiteltä-

väksi kattiloita varten. Muutosherkkä lyhyt kierto saa vetensä osittain kierto-vesijärjestelmästä, mutta se ei kuulu kierto-vesijärjestelmään. /22/ Kiertovesijärjestelmien merkitys on jatkuvasti kasvamassa. Suljetut kierrot toisaalta vähentävät vedenkulutusta ja päästöjä sekä mahdollistavat hyvän lämpötalouden ja märänpään kemian hallitsemisen, mutta aiheuttavat ongelmia erilaisten haitta-aineiden kertyessä ja rikastuessa järjestelmään. /3, s.122/

2.2.1 Vesikierrat

Lähtökohtaisesti massa- ja kierto-vesijärjestelmien suunnittelun perusteena on se, että on järjestelmiä, jotka soveltuvat monilajikoneille, ja sellaisia järjestelmiä, jotka soveltuvat yksilajikoneelle. Lyhyen kierron tehtävänä on konesäiliön sakean massan laimennus perälaatikkosakeuteen, viiraosalta poistuvan veden palauttaminen kiertoon ja veden sisältämän kiintoaineen retentoiminen takaisin paperiraiinaan, massan puhdistaminen epäpuhtauksista ja ilmasta sekä perälaatikkoon tulevien häiriöimpulssien vaimentaminen. Lyhyen kierron osia on esitettyä kuvassa 3. /3, s.121–128/.



Kuva 3 Lyhyen kierron osia /22/

Pitkä kierto toimii periaatteessa vastavirtaan. Kemiallisesti puhdistettu vesi tuodaan prosessiin lämmitettynä lämminvesijärjestelmän kautta. Tuorevettä käytetään suurta puhtautta vaativissa kohteissa kuten viira- ja puristinosan suihkuissa. Tyyppillisessä lyhyessä kierrossa suotautumis- ja suihkuvedet (nollavesi) palautetaan viirakaivon. Viirakaivon alaosassa laimennetaan koneelle menevä massa, joka tulee pyörrepuhdistuksesta. Pyörrepuhdistuksessa käytetyt laimennusvedet saadaan ensimmäisiin vaiheisiin viirakaivosta ja viimeisiin vaiheisiin kiertovesisäiliön suotimesta saatavasta kirkaasta suodoksesta. Viiraveden ylijoukso kierrätetään myös kiertovesisäiliöön. Kiertovesijärjestelmässä kiertovesisäiliön vesi puhdistetaan kiekkosuotimella, jolla saadaan vedestä eroteltua kuituja uudelleenkäytettäväksi. Kiekkosuotimella saadaan suodoksia, jotka jaetaan kolmeen jakeeseen: samea, kirkas ja ultrakirkas. Samea suodos pumpataan takaisin suotimelle, kirkas suodos kiertovesitorneihin ja pyörrepuhdistuksen viimeisiin vaiheisiin. Ultrakirkasta suodosta käytetään paperikoneen suihkuvesissä. Kiertovesitornit ovat osa kiertovesijärjestelmää ja niitä käytetään puskurina katkotilanteissa. /22/

Paperi- ja massateollisuuden tavoitteena on ollut vesikiertojen sulkeminen vedenkäytön ja päästöjen vähentämiseksi. Suljettujen kiertojen yleistyessä on raportoitu papereiden huonontuneista lujuusominaisuuksista, vaaleuksista ja kattilakivikerrostumista erityisesti kovan veden alueilla. Lisäksi on raportoitu lisääntyneestä mikrobikasvusta, korroosiosta sekä käytettävien apukemikaalien tarpeesta. Lisäksi ongelmia on aiheutunut tehtaiden biologiselle jätevedenpuhdistukselle. Ratkaisuna ongelmiin on käytetty tarkempaa massojen pesua ja esitetty tehtaan sisäisen biologisen puhdistusmenetelmän ja uusien kalvoerotusmenetelmien käyttöönottoa. /13, s.129–131/ Saksassa on raportoitu keräyskuidun käytön yhteydessä prosessivesien kohonneista kovuusarvoista. Vesikiertojen kovuuden lähde voi olla myös kierrätyskuitumateriaalina oleva päällystetty paperi. /14, s.215./

Saksassa on asennettu Kohler Papper -yhtiön, Gengenbachin kartonkitehtaalle ns. membraanibioreaktori (MBR), joka on liitetty ultrasuodatus- ja käänteis-osmoosilaitteisiin. Raportointi kertoo jäteveden tuoton vähentyneen 90 %, kun jättevettä on pystytty käyttämään uudelleen tehtaan prosesseissa. Kemiallinen ja biologinen hapenkulutus ovat vähentyneet käytännössä mitättömiksi ja puhdistetun jä-

teveden kovuus on vähentynyt 40 %. /4/ Suljettujen kiertojen ongelmia on helpotanut myös se, että paperiteollisuus on siirtynyt uusiin kompakteihin lyhyen kierroksen ratkaisuihin. POM- ja Optifeed-järjestelmät ovat nopeasti reagoivia, helpommin hallittavia ja laitteistoiltaan yksinkertaisempia sekä vähemmän tilaa vaativia. Kompaktit kierrot yhdessä kalvoteknisten menetelmien kuten mikro-, ultra- ja nanosuodatuksen kanssa vähentävät suljettujen kiertojen ongelmia. Lisäksi puhdistukseen voidaan käyttää myös käänteisosmoosimenetelmää (RO)./22/

2.2.2 Laatuvaatimukset

Paperiteollisuudessa veden kemialliset laatuvaatimukset riippuvat paljolti valmistettavasta paperilajista. Joissain tapauksissa on pidetty veden kirkkautta mittarina laadulle ja on katsottu mekaanisen käsittelyn olevan riittävä puhdistusvaihe. /22/

Monissa tilanteissa veden kovuuteen ei juurikaan kiinnitetä huomiota. Yleisesti ajatellaan, että mekaaniset ja kemialliset puhdistusmenetelmät ovat riittäviä ja että suurimpia ongelmia ovat haitta-aineet puusta, kierrätyspaperista tai apukemikaaleista. Raakaveden mukanaan tuomasta kemiasta ja sen tuomista ongelmista paperinvalmistuksessa ei juuri ole kvantitatiivista tutkimustietoa. Ideaalitulanteessa työntekijällä, joka vastaa raakaveden käsittelystä, tulisi olla tiedot raakaveden kemiallisista ominaisuuksista ennen selkeytys- ja suodatusvaihetta ja niiden jälkeen. Metallionit voivat vaikuttaa paperin vaaleuteen oman värinsä takia ja ligniinin kanssa reagoidessaan. Periaatteessa kuitujen odotetaan turpoavan ja muodostavan sitoutumiskykyä hitaammin korkean kovuusionipitoisuuden läsnä ollessa. Tämä voi vaikuttaa kuitujen jauhatukseen ja lujuusominaisuuksien muodostumiseen kuitujen kesken. /2./

Tunnettu kovuuden vaikutus paperinvalmistuksessa on Ca^{2+} - ja Mg^{2+} -ionien hartsiliimaa kuluttava vaikutus kovaa vettä käytettäessä. Tällaisessa tapauksessa, happamissa paperinvalmistusolosuhteissa, jossa pH:n säätöön käytetään alumiinisulfaattia eli alunaa ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), tulee alunaa annostella ennen hartsiliimaa. Kalsiumkarbonaatin käyttö täyteaineena on vähentänyt hartsiliimauksen käyttöä. Kalsiumkarbonaattia ei voi käyttää happamissa olosuhteissa, koska se liukenee ja nostaa

pH:ta alkaliteetin puitteissa (vrt. kovuuden nosto juomavedellä). Tämän myötä käyttöön ovat tulleet neutraaleissa ja alkalisissa olosuhteissa käytettävät AKA- ja ASA-liimat. /6, s.139–155./

Kovuuden ohella muita paperikoneen märänpään hallintasuureita ovat lämpötila, varaustila, sakeus, pH, sähkönjohtokyky ja retentio sekä suotautuvuus. Kemialliset reaktiot paperinvalmistuksessa ovat hyvin riippuvaisia pH:n tasosta. Sitä tulee hallita jo massanvalmistuksesta alkaen, ja se on tärkein märkäpään perusmittaus lämpötilan ohella. Se vaikuttaa myös märänpään varaustilaan. Sähkönjohtokykyä on hankala luotettavasti mitata prosessivedestä. /3, s.147–150./

3 PAPERIN OMINAISUUKSIEN MUODOSTUMISEN OSATEKIJÄT

Paperi- ja kartonkilajien luokittelu voi perustua joko massakoostumukseen, paperinvalmistusprosessiin tai tuotteen loppukäyttöön. Kuvasta 4 saa käsityksen lajien kirjosta. Luokitteluperiaatteet hämärtyvät jatkuvasti uusien raaka-aineiden ja sovellusten myötä. Painopaperien tärkeimmät toiminnalliset ominaisuudet liittyvät painettavuuteen ja ajettavuuteen. Tuoteominaisuuksien muodostumisen hallinnassa on erittäin paljon muuttujia. Kuituraaka-aineen koostumus ja käsittely yhdessä täyteaineiden kanssa vaikuttavat paperin rakenteeseen ja painopinnan ominaisuuksiin. Tuoteominaisuuksien muodostumiseen vaikuttavat myös paperinvalmistuksessa käytetyt lisäaineet ja kemikaalit kuten hydrofobiliimat, tärkkelykset ja retentioaineet. /4, s.61/ Kun mainittuihin muuttujiin lisätään vielä veden laadun ja raaka-aineiden väliset kemialliset riippuvuussuhteet muodostuu alustava käsitys siitä kuinka monimutkainen prosessi esimerkiksi paperikoneen märänpään kemian hallitseminen on. Erityisen tärkeää on esimerkiksi ajettavuuden kannalta paperirainan vetolujuus märkänä ja se, miten nopeasti se saadaan aikaan prosessissa.

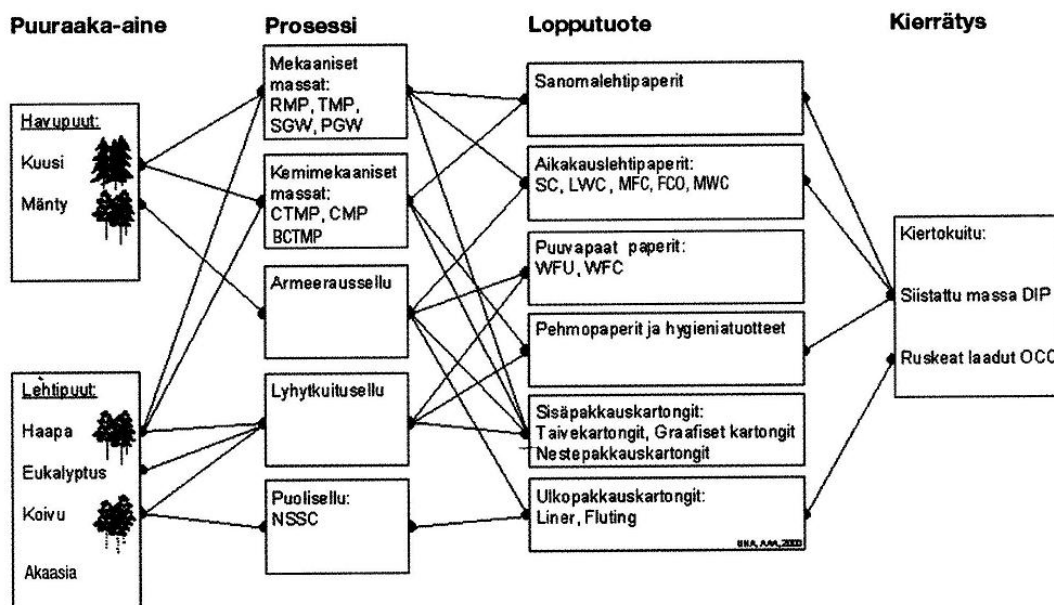


Kuva 4 Usein viitattu paperi- ja kartonkilajien luokittelujärjestelmä (The Food and Agriculture Organisation) /22/

3.1 Paperin ja kartongin kuituraaka-aineet ja jauhatus

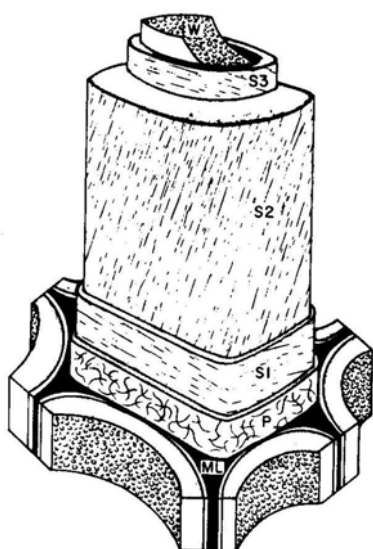
Perusraaka-aineena paperinvalmistuksessa käytetään puukuituja. Käsittelemättömät puukuidut ovat sellaisenaan liian jäykkiä ja huonosti sitoutuvia, joten massanvalmistuksen päämäärinä ovat kuitujen irrottaminen toisistaan ja kuitujen muokkaaminen jauhamalla paperinvalmistukseen sopiviksi. Kuituraaka-aineet voidaan erottaa pääryhmiin: havupuut, lehtipuut sekä muut kuin puusta saatavat. Suomessa yleisimmin käytetyt havupuut ovat mänty ja kuusi. Käytetyt lehtipuut ovat lähinnä koivua ja haapaa sekä ulkomailta tuotua eukalyptusta ja akaasia. /22/ Kuituraaka-aineita erotellaan myös massanvalmistusmenetelmien perusteella. Kemiallisia massoja eli selluja valmistetaan nykyaikana vain sulfaattikeitolla. Mekaanisia massoja eli hioketta ja hierrettä valmistetaan kahdella perusmenetelmällä: hiomalla ja hiertämällä. Kemimekaanisten massojen valmistus sijoittuu periaatteiltaan kemiallisten ja mekaanisten massojen väliin sekä valmistukseltaan että ominaisuuksiltaan. Kemimekaanisten menetelmien päätyypit ovat CTMP ja CMP. Lisäksi uu-

siomassaa käytetään kuituraaka-aineena. Sen käyttö vaatii usein siistausmenetelmää, jolla poistetaan painovärejä. Puuraaka-aineiden, massanvalmistusprosessien ja tuotteiden perinteisiä käyttösuhteita selvennetään kuvassa 5. /3, s.24–36./



Kuva 5 Lopputuoteanalyysi /4, s.77/

3.1.1 Mäntysellu



Kuva 6 Kuidun rakenne /3/

Puukuidun rakenne on puulajista riippumatta samantyyppinen ja ne sisältävät samoja ainesosia hieman eri suhteissa. Puukuitujen kemiallinen koostumus sisältää ligniiniä, selluloosaa, hemiselluloosaa ja uuteaineita. Puun ainesosat ovat eri puukuiduilla eri paksuisissa ja koostumuksellisissa kerroksissa. Kuidun seinämät ovat ulomainen välilamelli ML, joka ei varsinaisesti kuulu soluseinään, primääriseinä (P) ja kolmesta kerroksesta koostuva sekundääriseinä (S1,S2,S3). Useilla puulajeilla on sisimpänä kerroksena ohut kyhmykerros (W), jonka koostumuksesta ja synnystä on vain vähän tietoa (kuva 6). /3, s.25–27./

Havupuiden kuidut ovat pidempiä kuin lehtipuilla. Kuten kuvasta 5 nähdään, mäntysellua käytetään useilla paperilajeilla armeerausselluna eli sillä pyritään vaikuttamaan mm. paperin lujuusominaisuuksiin. Havupuiden solut ovat pääasiassa trakeideja ja 5–7 % tylppysoluja ja lehtipuissa näiden lisäksi on putkilosoluja (taulukko 2). /3, s.26–27/

Taulukko 2 Eräiden kuitulajien neitseelliset ominaisuudet /3, s.27/

Kuitulaji	Kuitupituus mm	Halkaisija μm	Seinämän paksuus μm	Trakeideja %	Tylppysoluja %	Putkilosoluja %
Mänty	3,0	20-35	2,1-5,5	93	7	-
Kuusi	3,1	19-33	2,3-4,5	95	5	-
Koivu	0,9-1,2	22	3	65	10	25
Eukalyptus	0,75-1,0	16	3	65	18	17

Mäntysellua tehdään sulfaattiprosessilla sen uuteainepitoisuuden vuoksi. Pitkäkuituista mäntysellua tulee jauhaa sitoutumiskyvyn aikaansaamiseksi. Yksinään sitä ei käytetä useiden paperilajien valmistuksessa, koska sillä ei saavuteta tasaista arkkirakennetta eli formaatiota. /3, s.27/

3.1.2 Jauhatusteoriaa

Jauhatuksesta puhuttaessa puhutaan yleensä sellujen jauhatuksesta, koska ne kemiallisen käsittelyn myötä sisältävät enemmän ehjää kuitua ja vähemmän huonoliukoista ja jäykistävää ligniiniä kuin mekaanisesti valmistetut massat. Mekaaniset massat koostuvat hyvin erikokoisista kuiduista ja hienoaineksesta. Mekaanisen massan jauhatus on ns. jälkijauhatusta, joka vähentää massan saostamista massanvalmistuksessa ja mahdollistaa paperikoneen prosessien paremman hallinnan /22/. Massanvalmistuksen hyötysuhdetta kuvataan ns. saannolla, joka kemiallisilla massoilla on n. 50 % eli sellutonnin valmistukseen tarvitaan vähintään 2 tonnia puuta. Mekaanisilla massoilla saanto on huomattavasti parempi 96–98 %, mutta se sisältääkin enemmän haitallista ligniiniä. Kemimekaaniset massat sijoittuvat saannoiltaan ja kuitukoostumuksiltaan sellujen ja mekaanisten massojen väliin. /3, s.31–34/

Myös uusiomassoja jauhetaan sitoutumiskyvyn parantamiseksi. Koska uusiomassan kuidut ovat olleet jo käytössä valmiissa paperituotteessa, on niiden seinämissä palautumattomia rakennemuutoksia /3, s.35/. Palautumattomat rakennemuutokset liittyvät myös ns. paalimassojen käyttöön. Integroimattomalla paperitehtaalla, jolla ei ole suoraa yhteyttä massatehtaaseen, käytetään sellutehtaalta tuotuja kuivattuja paalimassoja. Paalisellun ja uusiomassan palautumattomat muutokset ovat kuidun sisäisiä vetysidoksia eli kuivatuksesta johtuvaa sarveistumista. Integroidussa sellutehtaassa massa johdetaan kuivaamattomana putkimassana paperitehtaaseen. Massojen jauhatustarve on erilainen massatyypin, tuotettavan paperilajin ominaisuuksien ja tehtaalle tulevan massan toimitustavan vuoksi. /3, s.115/

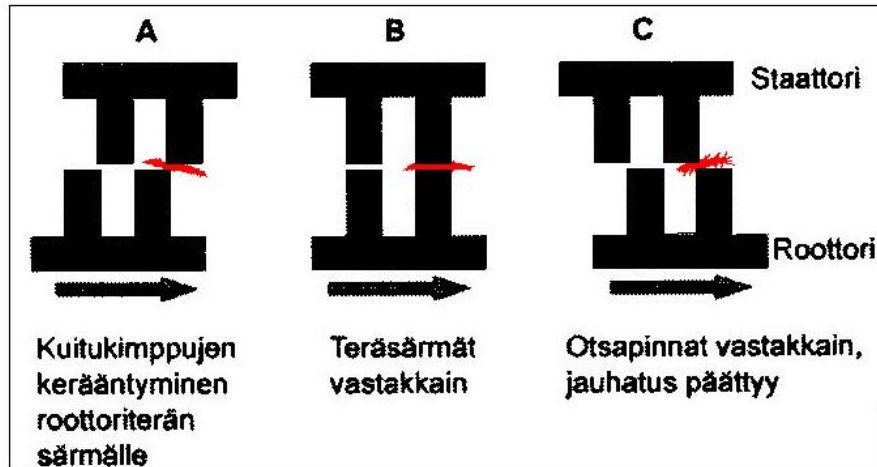
Sellun jauhatuksessa tavoitteena on aktivoita kuitujen sitoutumiskyky muokkaamalla niitä jauhinterien välissä. Sellun jauhatuksen pääasialliset 6 vaikutusmekanismia ovat

1. ulkoinen fibrillaatio
2. sisäinen fibrillaatio
3. kuidun suoruuden muutokset
4. kuitujen katkeileminen ja keskikuitupituuden lyheneminen
5. hienoaineen syntyminen
6. kuidun liukeneminen osittain tai kokonaan.

Ulkoinen fibrillaatio on toivottava ilmiö, joka edistää kuitujen välistä sitoutumista fibrillien eli haiventumien avulla. Edellytyksenä on primäärikalvon poistuminen. Sisäisen fibrillaation edellytyksinä ovat primäärikalvon poistuminen ja S1-kerroksen rikkoutuminen, jolloin kuidut notkistuvat aiheuttaen kuidun lumen lommahtamisen. Tämä johtaa kuitusidoksien suurempaan kontaktipinta-alaan ja sitä kautta edistää paperirainan lujuusominaisuuksia. Kuitujen katkeileminen ei ole toivottavaa, koska eripituisia kuituja saadaan eri puolajeista. Kuidun liukenemisestä taas kertyy liuennetta ja kolloidaalisia aineita vaikuttaen prosessivesien laatuun. /3, s.113./

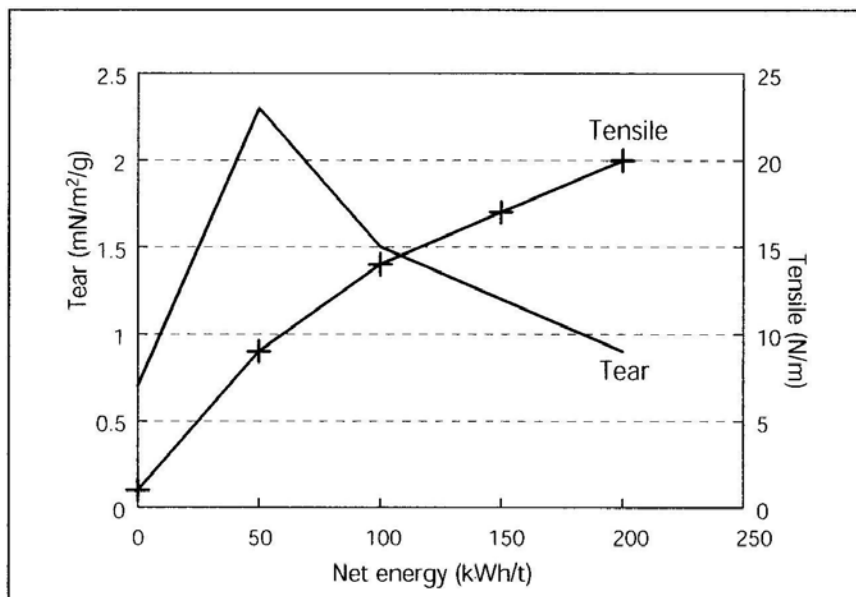
Jauhatuksessa kuitujen ja niiden muodostamien flokkien tulee tavoittaa jauhinterien särämät. Teräurissa muodostuvat pyörrevirtaukset edesauttavat kuitujen päätymistä terien särämille, jolloin vastakkaisten terien lomittainen liike suorittaa hankaavan jauhatuksen (kuva 7). Flokkijauhatushypoteesin mukaan kuitujen muodos-

taessa flokkeja aiheutuu epätasainen jauhatuskäsittely, osa kuiduista saa rajun käsittelyn ja osaa ei käsitellä lainkaan. Tästä on seurauksena myös jauhatuksen suuri energiankulutus vertailtaessa flokkien paksuuden ja terävälän mittoja. Flokkien läpimitta on huomattavan suuri verrattuna terävälän suuruuteen. /22/



Kuva 7 Jauhatuksen vaiheet /22/

Jauhatuksen edetessä massatyypin vaikutus tuoteominaisuuksiin, kuten lujuusominaisuuksiin ja optisiin ominaisuuksiin, on ajan suhteen erilainen. Havusellun jauhatuksessa repäisyjuvuus paranee nopeasti ja alkaa huonontua nopeasti, vetolujuuden vastaavasti parantuessa (kuva 8)./8, s.63/. Havusellun liika jauhatus alkaa jossain kohtaa heikentää myös vetolujuutta, kun kuidut menettävät pintaansa ja katkeilevat.



Kuva 8 Havusellun lujuuksien kehittyminen jauhatuksen funktiona /8, s.63/

Sellun jauhatusteorioista ominaissärmäkuormateoria sisältää kaksi käsitettä: jauhatuksen määrää kuvaava ominaisenergian kulutus sekä jauhatustapaa kuvaava ominaissärmäkuorma. Ominaisenergia (SEC , kWh/t) voidaan laskea kaavan (1) avulla:

$$SEC = \frac{P_t - P_w}{FC} \quad (1)$$

missä P_t on jauhimen kokonaisteho (kW), P_w on jauhimen häviöteho (kW), F on jauhimen virtaus (l/min) ja C on sakeus (kg/m³). Ominaissärmäkuorma (SEL , J/m) voidaan laskea kaavan (2) avulla:

$$SEL = \frac{P_t - P_w}{Ln} \quad (2)$$

missä P_t ja P_w ovat samat kuin kaavassa (1), L on jauhimen teräsärmien kokonaispituus (km) ja n on jauhimen kierrosluku (1/s). /5, s.115–117/

Jauhatuksen energian kulutusta on pyritty pienentämään viimeisten vuosikymmenten aikana ja se on edelleen ajankohtainen asia. Prosessiolosuhteilla on merkityksensä jauhatuksen ja rainanmuodostuksen kannalta. Kiertovesijärjestelmän vedenlaatuun vaikuttavat, massan hajotuksessa ja jauhatuksessa veteen liukenevat aineet ovat sidoksissa massan kuivatushistoriaan mukaan lukien massojen pesun laatu. Liitännäisiä muuttujia vedenlaadun ja jauhatusprosessien kannalta ovat myös pH, lämpötila, paine sekä prosessin sakeus. /22./ Pohjoismaissa raakavesissä veden elektrolyyttipitoisuus on yleisesti pieni ja suolojen esiintyminen jauhetussa massassa on harvinaista. Elektrolyyttipitoisuus vaikuttaa kuidun seinämän varauksiin suolojen, emästen ja happojen kiinnittyessä sähköisin voimin kuituihin. Seurauksena on kuidun huonompi turpoaminen ja orgaanisten yhdisteiden erilainen liukeneminen kuidusta, jotka voivat vaikuttaa märän rainan ja valmiin paperin vetolujuuksiin. Suljetuissa kierroissa, veden laatuun vaikuttavista tekijöistä, raakaveden laadun lisäksi, merkittävä tekijä on käytettyjen täyte- ja päällystysaineiden käytön vaatima pH:n taso. Tämä tarkoittaa sitä, että jauhatuksessa käytetyn veden laatu on sidoksissa paperinvalmistuksessa käytettäviin aineisiin sekä kiertovesijärjestelmän puhdistusmenetelmiin. Neutraalit ja happamat vedet ovat pääosin hyväksyttäviä,

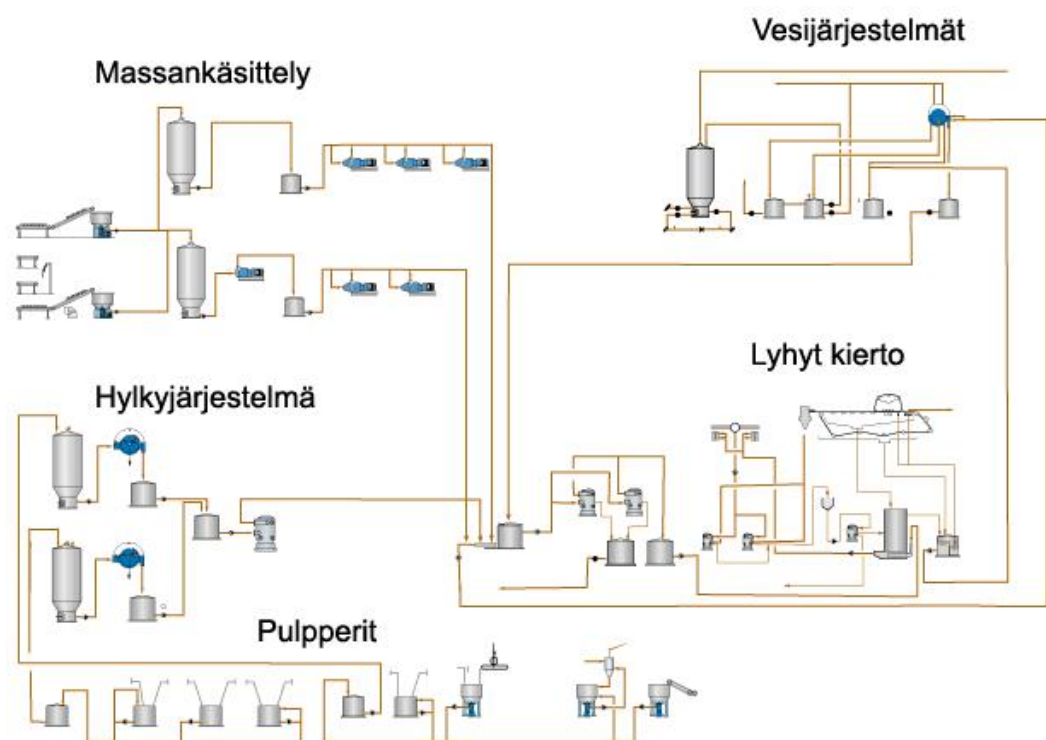
kuten happamat olosuhteet vaativassa hartsiliimauksessa. Suljetuissa kierroissa kiertovesijärjestelmän veden kemiallisiin ominaisuuksiin vaikuttavat tekijät vaikuttavat lopulta myös jauhatusprosessiin, jossa on usein erilaiset vaatimukset optimoinnissa kuin paperikoneella. /5, s.127/

Jauhatuksen energiankulutusta ovat vähentäneet massanvalmistukseen liittyvien prosessien ja laitteiden kehittyminen. Lisäksi on käytetty menetelmiä, jotka vähentävät elektrolyyttien haittavaikutuksia selluloosaa sisältävien kuitujen jauhatuksessa. Yksi näistä menetelmistä käsittää alkaloivan lipeän (NaOH) lisäyksen jauhatusprosessissa. Periaatteena on syöttää jauhatuksen ulostuloputkesta mitattavan pH-arvon ja jauhatussakeuden perusteella oikea määrä alkaloivaa lipeää suodokseen ennen jauhatusta. Lipeän tarkoituksena on neutraloida kuidun seinämään kiinnittyneitä happamia suoloja, jolloin kuidun vettyminen paranee ja kuidun jauhatukseen kuluu vähemmän aikaa ja energiaa. /26./

Tuore patenti esittelee uudemman tavan vähentää energiankulutusta jauhatuksessa käytettävän veden kovuutta vähentämällä. Periaatteena on säätää massasuspension kalsiumkovuutta, pH:ta ja näihin liittyviä sähköisiä varauksia lisäämällä ennen jauhatusta massasuspensioon natriumbikarbonaattia (NaHCO_3), jota on tuotettu lipeän ja hiilidioksidin reaktioilla erillisessä säiliössä. Tuloksena on raportoitu parempia energiansäästöjä jauhatuksessa ja paperinlujuuksia kuin lipeäkäsittelyllä pH:n ollessa 6,8 – 7,3 ja kovuuden 4 – 8 °dH. Menetelmän etuna on, että lisäämällä käsiteltyä natriumbikarbonaattia (tunnetaan myös nimellä natriumvetykarbonaatti eli ruokasooda) pystytään samanaikaisesti säätämään pH:ta, kovuutta ja sähkönjohtokykyä. Patentin selosteessa käsitellään myös menetelmän käyttöä paperinvalmistuksen yhteydessä. Käytettäessä kalsiumkarbonaattia täyteaineena paperinvalmistuksessa sen tiedetään heikentävän paperirainan lujuuksia. Käyttämällä menetelmää paperinvalmistuksessa saadaan prosessiveden kovuutta poistettua kalsiumin saostuessa karbonaatiksi ja kovuuteen liittyviä lujuusongelmia vähennettyä. Myös paperin huokoisuus on parantunut. Patenttiin liittyvässä toisessa tutkimuksessa paperintuotannossa on massankäsittelyn veden kovuus ollut 15 – 20 °dh ja lyhyen kierron veden kovuus jopa tätäkin korkeampi käytettäessä kalsiumkarbonaattia täyteaineena. /25./

3.1.3 Massajärjestelmät

Massankäsittely on osa paperinvalmistusprosessia, joka sijoittuu massatehtaan ja paperitehtaan väliin. Sen päätehtäviä ovat massojen hajotus, mahdollinen kuidutus ja jauhatus sekä puhdistus ja annostelu. Laajemmin tarkasteltaessa massankäsittelyyn voidaan katsoa kuuluvaksi myös tuore- ja hylkymassojen sekä lisä- ja apuainesten varastoinnin, laimennuksen ja annostelun. Laimennuksien, sekoitusten ja kuidun talteenoton myötä myös kiertovesijärjestelmä ja lyhyt kierto voidaan katsoa kuuluviksi massankäsittelyyn (kuva 9). /22./



Kuva 9 Massankäsittely paperitehtaalla /22/

Integroidussa paperitehtaassa, jolloin tehdas on yhteydessä sellutehtaaseen, ei tarvita sellupaalien käsittely- ja pulpperointijärjestelmää. Muuten massajärjestelmät ovat pääpiirtein samanlaisia. Erilaisille massoille on molemmissa järjestelyissä omat varastotorninsa, joista massa pumpataan tarpeen mukaan hajotukseen ja jauhatukseen. Käytettäessä useampia massoja paperinvalmistukseen on kullekin massalle oma hajotus- ja jauhatuslinjansa, joissa voi olla tarpeen mukaan yksi tai useampia jauhimia sarjassa. Jauhatuksessa käytettävät jauhimet ovat tyypeiltään erilaisia kartio- ja levyjauhimia, joissa jauhatuksia toteutetaan erilaisissa sakeuksissa. Hajotuksessa käytettävissä pulppereissakin käytetään erilaisia sakeuksia. /22./

Vesikiertojen vedenlaatuun vaikuttavat myös massatehtaan lajittelu- ja pesuvaiheet. Sellun valmistuksessa käytettävien keitto- ja valkaisukemikaalien lisäksi liemissä on läsnä liuennutta puuainesta ja muita epäpuhtauksia. Keiton jälkeen massaa pestään. Massan pesuilla on tavoitteena sellun ja keittoliemen erottaminen, keittoliemen kemikaalien ja liunneen puuaineksen talteenotto. Pesumenetelminä käytetään erityyppisiä syrjäytyspesuja, joilla on vaihtelevia tehokkuusarvoja. Lajittelu suoritetaan yleisesti kahdessa vaiheessa: ruskealle massalle ennen valkaisua ja valkaistulle massalle valkaisun jälkeen. /10, s.101–110./

3.2 Tuoteanalyysi

Papereiden ja kartonkien valmistamiseksi on tärkeää määrittää lopputuotteen toiminnallisia ominaisuuksia suhteessa rakenneominaisuuksiin. On vaikeaa määrittää täydellisiä mittalukuja kuvaamaan tuotteen käyttäytymistä esimerkiksi jatkojalostuksessa. Eri raaka-aineiden soveltuvuuden ja ajotapojen määrittämisen kannalta objektiivisten mittalukujen ja määrittämenetelmien löytäminen on välttämätöntä vertailun mahdollistamiseksi. Paperin rakenneominaisuudet määrittyvät tuoteanalyysin perusteella. Se tehdään erikseen kullekin paperilajille ja se on tärkeää prosessianalyysin rakentamiseksi valmistusprosessissa (taulukko 3). /22./

Taulukko 3 Esimerkki tuoteanalyysistä /22/

TOIMINNALLISET OMINAISUUDET	MITATTAVISSA OLEVAT TILASUUREET
PROSESSOITAVUUS PAPERIKONEELLA vetokestävyys märkänä	vetolujuus, venymä, murtotyö, kuiva-ainepitoisuus
AJETTAVUUS PAINOKONEELLA hyvä yleinen lujuustaso viansietokyky pinta ei saa irrota, eikä aiheuttaa pölyämistä paperi ei saa haljeta tarkka painovärien kohdistus	vetolujuus PS repäisylujuus, vetomurtotyö, murtositkeys pintalujuus ja pölyämistaipumus z-suuntainen lujuus (Scott Bond) dimensio-stabiiliteetti
PAINETTAVUUS sopiva painovärien absorptio pieni läpipainatus tasainen painojälki suuri painojäljen densiteetti painojäljen samanlaisuus paperin kummallakin puolella	karheus, tiheys, huokoisuus, absorptiokyky opasiteetti, huokoisuus, absorptiokyky formaatio vaaleus symmetrisyys
KÄYTETTÄVYYS selailtavuus, ryhti	jäykkyys, kitka

Prosessianalyysin avulla etsitään toiminnallisten ominaisuuksien kannalta kriittiset hallintasuureet. Kriittiset suureet viittaavat sellaisiin prosessin hallintasuureisiin, joita muuttaessa jokin tuotteen ominaisuus (tilasuure) paranee ja toinen samanaikaisesti huononee. Jauhatus on varsin tyypillinen hallintasuure, jonka optimoiminen on erittäin tärkeää lopputuotteen kannalta. /22./

3.2.1 Optisten ja lujuusominaisuuksien kompromissiluonne /22/

Paperituotteeseen liittyvien hallintasuureiden, kuten massatyyppien ja jauhatuksen kriittinen luonne johtaa usein kompromisseihin optisten ominaisuuksien ja lujuusominaisuuksien suhteen. Parempien painatusominaisuuksien kannalta valitaankin usein käytettäväksi molempia sekä havupuukuituja lähinnä lujuusominaisuuksien parantamiseksi ja lehtipuukuituja optisten ominaisuuksien parantamiseksi. Pelkkä havupuun kuitu ei riitä korkealaatuisen paperin valmistamiseen, koska optiset ominaisuudet, kuten vaaleus, kiilto ja opasiteetti, jäisivät heikoiksi huokoisesta rakenteesta vuoksi. Pelkän lehtipuukuidun käyttäminen taas johtaisi huonoihin lujuusominaisuuksiin. Massanvalmistusmenetelmät vaikuttavat myös paperin ominaisuuksiin. Siinä missä mekaaninen massa parantaa optisia ominaisuuksia, kemiallinen massa parantaa lujuusominaisuuksia. Tästäkin syystä kuitutyypin valoa siroavissa pinnoissa on eroja. Myös eri kuiduille ominaiset lommahdustavat aiheuttavat eroja valonsirontaan ja vaikuttavat kuitusidoksien pinta-alaan. Paperin opasiteettiin vaikuttaa kuituominaisuuksien lisäksi paperin neliömassa.

3.2.2 Yleiset paperista mitattavat ominaisuudet /22/

Yleisimpiä paperin ominaisuuksia kuvaavia määrittäjiä ovat neliömassa (g/m^2), paksuus (μm), tiheys (kg/m^3) ja tiheyden käänteisarvo bulkki (m^3/kg). Lisäksi voidaan määrittää kosteus ja tuhkapitoisuus. Neliömassan alentamisen vaikutukset paperin ominaisuuksiin, jos valmistusreseptiä tai valmistusolosuhteita ei muuteta, ovat paksuuden, opasiteetin ja jäykkyyden aleneminen, lujuuksien laskeminen sekä läpipainatuksen ja rullien ajopituuksien kasvaminen. Neliömassan, paksuuden ja kosteuden on-line-mittaukset ovat tärkeitä automaation tarjoamia apuvälineitä

paperikoneen prosessinhallintaan. Neliömassa ja tiheys ovat myös monen laboratoriotestauksen vaatimia perustietoja. Optiset ominaisuudet vaikuttavat papereiden ulkonäköön. Visuaaliseen vaikutelmaan pyritään vaikuttamaan asiakaslähtöisesti niin, että painatuksen ja paperin laatu ovat mahdollisimman miellyttäviä.

3.3 Paperikoneen toimintojen hallinta paperinvalmistusprosessissa /18/

Automaatio on näkyvässä osassa paperinvalmistuksen eri osissa. Jauhatuksen säädön apuna voi olla massan freeness-analysointori (esim. PQM, Pulp Quality Monitor), jonka antamaa arvoa käytetään teräväläin säätämiseen automaatiojärjestelmään asetetun freeness arvon perusteella. Freenessmittaus on muutosherkkä. Sen käyttämiseksi on vakioitava muuttujia tai niiden vaikutus on kompensoitava. Vaikuttavia tekijöitä ovat mm. sakeus, lämpötila, pH ja monet veteen liuenneet aineet.

Määränpään sakeusmittauksia voidaan suorittaa eri periaatteilla toimivilla laitteilla. Mittaus voi olla kokonaissakeusmittaus tai tietyn komponentin kuten täyteaineen sakeuden mittaus. Sakeus ilmaisee miten paljon kuiva-ainetta on massasulpuksessa (g/l tai g %/g). Valon heijastukseen tai absorptioon, ultraääneen tai mikroaaltoon perustuvia mittauksia voidaan käyttää esim. perälaatikkomassan tai viiraveden sakeuden mittaukseen. Soveliain menetelmä valitaan mitattavan aineen ominaisuuksien, laitteen mittausalueen ja virtausnopeuden perusteella. Myös sakeusmittausta häiritsevät tekijät tulee huomioida automaatiojärjestelmän toimivuutta silmällä pitäen.

Paperinvalmistuksessa tärkeä osa on määränpään toiminta eli tapahtumat perälaatikossa ja viiraosalla mukaan lukien massanvalmistuksen parametrit. Rainan muodostumisen jälkeen ei voida säätötoimenpiteillä vaikuttaa paperin tärkeimpiin ominaisuuksiin. Hyvien paperirainan ominaisuuksien saavuttaminen edellyttää massan annostelun, virtauksien ja perälaatikon toimintojen hallintaa mittauksen ja nopeiden säätötoimenpiteiden avulla. Mittauksia voidaan tehdä määrässä päässä enakoivina ja kuivassa päässä ennen kiinnirullainta lopputuotteesta. Kuivanpään mittaukset suoritetaan ns. mittaraamilla. Mittaraamissa liikkuvassa mittavaunussa on laitteet haluttujen mittauksen suorittamiseen. Mittaus on transversoiva eli mitta-

vaunu liikkuu paperiradan reunasta reunaan. Tällä tavalla mittalaitteet suorittavat mittauksiaan tarkkaillen koko radan leveyttä. Tärkeimmät mittaussuureet kuivassa päässä ovat neliömassa, kosteus, paksuus ja täyteainepitoisuus. Tapauskohtaisesti voidaan mitata myös väriä, vaaleutta, sileyttä, kiiltoa, päällystemäärää tai jopa formaatiota. Neliömassan mittaus on paperinvalmistusprosessissa tärkein on-line-mittaus, joten se löytyy minimivaatimuksena kaikista paperikoneista. Valitettavia ongelmia mittaraamien mittauksissa on niiden viive ja poikki- ja pituussuuntaisen häiriön erottamattomuus. Ongelmaa on pyritty ratkaisemaan eri muuttujien osalta ns. myötäkytketyillä säädöillä.

Mittaraamilta mitattavalla kosteusarvolla säädellään kuivatusosan toimintaa halutun paperikosteuden saavuttamiseksi. Paksuusarvon perusteella voidaan optimoida mahdollista kalanterointia. Täyteainepitoisuuden mittaaminen perustuu mittaraamin tuhkapitoisuusmittaukseen ja siihen liittyy olennaisesti viirarentio. Täyteainetta ei saada kokonaan retentoitumaan rainaan, vaan sitä kulkeutuu aina viirakaivoon ja lyhyeen kiertoon, jossa voi olla jo ennestään täyteainetta päällystetystä hylystä. Jottei tästä aiheudu ongelmaa, on lyhyeen kiertoon sijoitettava tuhkasakeusmittaus ja toteutettava tuhkasakeuden myötäkytketty säätö. Säätö toimii siten, että koneen massasuspension tuhkaosuuden noustessa se vähentää täyteaineen virtausta ja päinvastoin. Erityisvaatimuksia tälle säädölle aiheuttaa mahdolliset katkot, jolloin perälaatikon tuhkapitoisuus on pidettävä vakiona.

3.3.1 Rainanmuodostusosa

Paperikoneen rainanmuodostusosa koostuu perälaatikon syöttöputkistosta, perälaatikosta ja viiraosasta. Tekniikan kehittymisen myötä rainanmuodostusosia ja perälaatikkoja on paperiteollisuudessa käytössä erityyppisinä. Ne soveltuvat erityyppisten paperilajien rakenteiden muodostamiseen niille ominaisten rakenne- ja rainanmuodostusominaisuuksien perusteella. Rakennetyypistä riippumatta niillä on samat perustehtävät hieman eroavilla säätötavoilla ja -mahdollisuuksilla. /3, s.131–146./

Perälaatikon säätötoimenpiteet kohdistuvat massasulpun tasaiseen levittämiseen ja pyörteiden sekä turbulenssin sellaisen tason ylläpitämiseen, jolla kuituflokkit saadaan hajotettua. Lisäksi säätötoimilla pyritään poistamaan pituus- ja poikkisuuntaisia virtaushäiriöitä sekä, aikaansaamaan haluttu nopeus ja suunta sulppuvirralla suhteessa viiraan. Näiden hyvällä säädöllä pyritään vaikuttamaan haluttuun paperin formaatioon eli pienimittakaavaiseen neliömassavaihteluun, kuituorientaatioon ja kerrokselliseen materiaalijakaumaan. /18./

3.3.2 Prosessin optimointi

Kaikkia lopputuotteen paperitekniisiä määrittämiä ei voida suorittaa määrän mukaan mittalaitteiden arvoilla ja myötäkytketyillä säädöillä. Määrän mukaan kokonaisvaltaisen hallinnan avulla voidaan ylläpitää tai muuttaa paperiominaisuuksista neliöpainoa, kosteutta, tuhkapitoisuutta, formaatiota, opasiteettia, vaaleutta ja väriä. Prosessin hallinnan perussuureista lämpötila tulee stabiloida koko prosessissa koska lämpötilan kasvu lisää kemiallisten reaktioiden nopeutta ja eri ainesosien liukenevuutta. Lämpötilan aleneminen taas saostaa liuenneita aineita. Liuenneilla aineilla on kemiallinen yhteys massasuspension ja kiertovesijärjestelmän varaustilaan, pH-arvoon ja sähkönjohtokykyyn. Liuenneilla ja kiinteillä aineilla on runsaasti anionista varausta ja ne aiheuttavat ns. anionista kuormaa. Sitä voidaan neutraloida kemiallisesti tai vaihtoehtoisesti, esim. pesupuristimilla, poistaa anioninen vesifaasi massasta ja korvata se puhtaammalla.

Varaustilaa voidaan mitata titraamalla massasulppunäyte, anionisella tai kationisella polyelektrolyytillä, neutraaliksi. Sen jälkeen näytteen varaustila voidaan laskea tunnetun vahvuisen polyelektrolyytin kulutuksesta. Varaustilan titraukseen perustuva on-line-mittaus on yleisesti käytössä ja siihen perustuvia säätöratkaisuja on toteutettu. Prosessiveteen liuenneet epäorgaaninen aines lisää massasuspension sähkönjohtokykyä. Se käsitetään yleisesti suolojen pitoisuuden mitaksi. Mittauksena se on halpa ja luotettava. Sen hyötyä pidetään vähäisenä, koska siihen perustuvia hallintakeinoja on vaikea löytää toisin kuin pH:n kohdalla. Lisäksi sähkönjohtokyvyn epävarmuutta lisää se tosiasia, että moniarvoisten kationien määrästä ei aina saada riittävän tarkkaa kuvaa. pH:n mittaus on varmasti tärkein määrän mukaan

hallintaan liittyvä mittaus, koska sen vaikutukset ovat hallitsemattomina hyvinkin mittavia. Tapahtui paperinvalmistus sitten happamissa, neutraaleissa tai alkalisissa eli emäksisissä olosuhteissa, on pH:n vaihtelu aina haitallista. pH:n nousu kasvattaa puun ainesosien liukenemista. Liuennut puuainees on anionista häiriöainetta. Lisäksi pH:n noustessa kuitujen pintavaraus kasvaa. Kun pH alenee, syntyy käytännössä liukenemattomia ja häiritseviä saostumia. Myös joidenkin retentiokemikaalien teho on riippuvainen pH:sta. Jatkuvatoimisen prosessin kannalta pH-mittauksen ongelmana on mittarin puhtaana pysyminen, joten sen oikea asennus ja huolto ovat välttämättömiä mittausrvirheiden välttämiseksi. Viirakaivon kemiallisia olosuhteita tasapainottava pH:n säätö toteutetaan muuttamalla lipeän, alunan tai jonkin muun kemikaalin virtausta esimerkiksi lyhyen kierron sekoituspumpun imupuoleen. /18;3, s.147–149./

Viirarentio tarkoittaa sitä osaa viiralle perälaatikosta suihkuavasta kiintoaineesta, joka jää suotautumisen jälkeen viiralle ja lopulta paperirainaan. Viirarentio voidaan laskea kaavasta (3):

$$\text{Ret} = \frac{c_{pl} Q_{pl} - c_{vv} Q_{vv}}{c_{pl} Q_{pl}} 100 \% \quad (3)$$

missä Ret on viirarentio (%), c on sakeus (g/l), Q on tilavuusvirta, m³/s, pl on perälaatikkomassa ja vv on viiravesi. Viirarention säätö perustuu nykyään viiraveden kokonaissakeuden mittaamiseen, jonka mukaan annostellulla retentiokemikaalilla kyseinen sakeus stabiloidaan. Säätöä ohjaava sakeusmittaus tulisi suorittaa mahdollisimman lähellä perälaatikkoa, kuitenkin viirarännistä, koska viirakaivon johdetaan myös ylijuoksuja ja rejektejä. Retention säädön kannalta on myös massasuspension varaustilan tarkkailu tärkeää. Yhdistämällä massan flokkulaatioon vaikuttava retentiosäätö ja massan koagulaatioon vaikuttava varaussäätö pystytään tehostamaan lisäaineiden käyttöä ja paperikoneen ajettavuutta. Korkea retentio ei ole tavoittelemisen arvoinen, vaan tärkeämpää on löytää kone- ja prosessikohtainen taso, jolla saavutetaan riittävä kuituhienoaineen ja täyteaineen retentoituminen, ilman formaation huononemista, vedenpoiston heikkenemistä ja retentiokemikaalien yliannostelua. Retentio voidaan jakaa kahteen osaan: mekaaninen ja

kemiallinen. Heti perälaatikon jälkeen vaikutetaan kemikaaleilla täyteainehiukkasten, kuituhiukkasten ja kuitujen sitoutumiseen keskenään. Nämä retentiokemikaalit toimivat ns. sillanmuodostajina partikkelien välillä vaikuttaen partikkelien samanmerkkisen varauksen aiheuttamiin hylkimisvoimiin. Mekaaninen retentio perustuu partikkeleiden kiinnijäämiseen rainaan niiden fyysisen koon ja rainan tiivyyden johdosta. /18;3, s.149–150/

Retentioaineen yliannostus voi aiheuttaa ongelmia rainan kuivatuksessa. Tällöin märkäviiran ja puristinhuopien tietyille paperilajeillekin optimoidut rakenne- ja materiaalivalinnat eivät pääse hyödyntämään kapasiteettiaan rainan kuivauksessa. Seurauksena on liian suuri energiankulutus kuivatusosalla tai sitten raina katkeaa sen ollessa liian märkä kyseessä olevassa prosessinosassa.

Veden kovuutta ei mitata paperiprosesseissa. Mikäli sen mittaaminen osoitetaan tutkimuksissa tärkeäksi, on sen alustavaan toteuttamiseen olemassa laitteita. ABB-yhtiön AW101904 Testomat -laitteella voi ottaa näytteen virtauksesta. Laitte suorittaa kemikaalititrauksen ja näyttää kovuuden arvon näytöllä. Laitteen mitta-alue on 2,5 – 25 °dH. /20./ Laitteen sopivuudesta paperiteollisuuden mahdollisiin tarpeisiin ja vaatimuksiin ei ole tietoa.

KOKEELLINEN OSA

4 KOKEELLISEN OSAN TAVOITTEET

Kokeellisen osan tarkoituksena oli tutkia veden kovuuden vaikutuksia jauhatusprosessiin sekä valmistettujen koearkkien lujuuksiin ja optisiin ominaisuuksiin. Koepisteiden muuttujana toimivan veden kovuuden avulla oli pyrkimyksenä vahvistaa tiettyjen kirjallisuusviitteiden todenperäisyyttä. Lisäksi pyrkimyksenä oli tuloksia ja kirjallisuuslähteitä yhdistämällä pohtia tapauskohtaisia vedenkovuuden vaikutuksia verrattuna muihin veden kemiallisiin ominaisuuksiin sekä käytettävien raaka-aineiden vaikutuksiin.

5 TYÖN SUORITUS JA KÄYTETYT MENETELMÄT

Työ suoritettiin Tampereen ammattikorkeakoulun paperilaboratoriossa ja osittain myös koulun kemianlaboratoriossa. Paperilaboratorion osalta työn suoritukseen kuuluivat jauhatus, paperiarkkien valmistus sekä koearkkien paperitekniisiä mittauksia. Kaikki nämä toteutettiin paperialan SCAN-standardien mukaisilla menetelmillä vain pienin poikkeuksin. Paperilaboratoriossa suoritettiin myös kovan veden valmistus mukailten vesilaitosten juomaveden valmistuksen menetelmiä ja käyttäen kemian laboratorion raaka-aineita. Veden kemiallisten ominaisuuksien mittaukset suoritettiin kemian laboratoriossa standardilaitteilla ja standardimenetelmillä. Huomioitavaa on, että eri koepisteiden vesiä käytettiin samanarvoisina sekä jauhatuksen että koearkkien valmistamiseen. Kovan veden valmistaminen vaati esitutkimuksen alkaloinnista.

Paperitekniisiä standardeja ollaan tämän työn kirjoituksen aikaan muuttamassa ISO-standardeiksi, mutta koska kaikkia ei samaan aikaan ole muutettu käytetään selkeyden vuoksi SCAN-standardeja viittauksissa.

5.1 Tutkimuksissa käytetyt vedet

Tutkimuksessa käytettiin kolmea vesityyppiä, joiden muuttujana oli veden kovuus. Ensimmäisen koepisteen puhtain ja pehmein vesi saatiin kemianlaboratorion käänteisosmoosilaitteella käsitellystä vedestä, joka on jopa tislattua vettäkin puhtaampaa. Tämän veden kovuuden arvon voitiin turvallisesti todeta olevan noin 0 °dH. Toisen koepisteen vesi oli verkostovettä, jonka kemialliset ominaisuudet määritettiin, vaikka hyväksyttävää olisi ollut käyttää paikallisen vedenkäsittelylaitoksen pitkän ajan mittausten keskiarvoja. Kolmannen koepisteen vesi valmistettiin laboratoriossa lisäämällä verkostoveteen karbonaatteja veden kovuuden nostamiseksi.

5.1.1 Kovan veden valmistus

Kolmannen koepisteen veden valmistukseen valittiin neljä sankoa, joista kaksi oli 50 litran ja kaksi 30 litran sankoja. Kovuuden nostamiseksi oli tutkimuksissa päädytty lisäämään verkostoveteen saostettuja karbonaatteja. Karbonaatit olivat saostettuja kalsium- ja magnesiumkarbonaatteja (kuva 10) joiden lisäyssuhde määritettiin laskennallisesti Ruskon vedenpuhdistuslaitoksen keskiarvomittauksista kalsium- ja magnesiumkovuudelle vuodelta 2007 /29/. Suhteeksi tuli ainemääristä (mmol) kalsiumille 0,62:0,71 ja magnesiumille 0,09:0,71. Tavoitteena oli nostaa kokonaiskovuus tasolle n. 21 °dH, eli laskennallisesti tavoitteena oli n. 17 °dH:n lisäys. dH -asteikko perustuu siihen, että kovuusionit muutetaan ainemäärien suhteessa kalsiumoksidiksi (CaO). Tällöin 1 °dH vastaa 10 mg kalsiumoksidia litrassa eli ainemääränä 10:56,08 mmol/l.



Kuva 10 Käytetyt Mg- ja Ca-karbonaatit

Kalsiumkarbonaatin lisäys, g/l, saatiin kaavalla 4:

$$m_{CaCO_3} = \frac{n_{Ca}}{n_{Ca} + n_{Mg}} * 17 * \frac{n_{CaO}}{V} * M_{CaCO_3} \quad (4)$$

jossa n on ainemäärä, mol, V on tilavuus, l ja M on moolimassa g/mol.

Kaavaan sijoitus näytti seuraavalta kalsiumkarbonaatin osalta:

$$\frac{0,62}{0,62 + 0,09} * 17 * \frac{10}{56,08} * 10^{-3} \frac{mol}{l} * (40,08 + 12,0 + 3 * 16,0) \frac{g}{mol}$$

josta tulokseksi saatiin 0,2649 g/l. Vastaavanlaisella laskennalla todettiin magnesiumkarbonaatin lisäykseksi 0,0324 g/l. Laskuissa ei huomioitu mahdollista kideveden määrää. Karbonaattien lisäysmäärät sangoittain (liitteessä 1) laskettiin sangojen vesitilavuuden perusteella.

Karbonaattien liukenevuuden tiedettiin olevan riippuvainen veden alkaliteetista. Liukenevuutta pyrittiin lisäämään jatkuvalla sekoittamisella leveälapaisilla sähkösekoittajilla. Sangossa 2 käytettiin potkurimallista sekoitinta. Liukenevuutta olisi ollut mahdollista lisätä sangojen lämmityksellä, mutta se olisi rajoittanut paperilaboratorion puutteellisilla välineillä saavutettavan kovan veden määrää ja tarkoitus oli kaikissa koepisteissä pysyä vakio- lämpötilassa veden suhteen. Veden kovuuden nousua ja karbonaattien liukenemistä seurattiin pH-käsimitarilla, koska tiedettiin, että karbonaattien liukeneminen nostaa samalla pH:ta. pH-arvo nousi kohtuullisen nopeasti karbonaattien liukenevuustuloon nähden ja noin 2 tunnin kuluessa todettiin seosten alkaliteettien olevan lopussa, pH n. 8,6. Lisäksi nähtiin selkeästi, että sangoissa oli liukenemattomia karbonaatteja sakkana.

Aikataulun mukaisesti täytyi löytää liukenemisen lisäämiseksi keinoja ja tilastotiedoista /29/ nähtiin, että verkostovesi sisältää jonkin verran klorideja. Tämän seurauksena vesien alkaliteettien nostamiseksi päädyttiin käyttämään suolahappoa (HCl 36 %). Suolahappolisäys päätettiin aloittaa varovaisesti lisäämällä 10 ml suolahappoa sankoon 4. pH laski lisäyksen myötä melko nopeasti tasolle 6,4 – 6,6. Tämä tarkoitti sitä, että veden alkaliteetti oli noussut ja karbonaattien lisäliukeneminen ja kovuuden nousu oli jälleen mahdollista. pH:n lasku tuntui tällä annostuksella olevan liiankin rajua. Siksi päädyttiin lisäämään 10 ml suolahappoa 50 litran tilavuuteen sankoihin 1 ja 2 (liite 1). Samalla sankoon 3 lisättiin samassa suhteessa suolahappoa eli 6 ml. Karbonaatit liukenivat melko nopeasti ja pH nousi tasolle 7,4 – 7,6 likimain 2 tunnissa. pH-arvojen jäädessä myöhemmin muuttumattomiksi pää-

dyttiin johtopäätöksenä siihen, että kovuus oli koepisteiden toteuttamiseksi merkittävästi noussut ja että vaikutusten toteuttamiseksi koepisteiden toteuttamisen vedenkäyttö suoritettaisiin antamalla jäljellä olevan karbonaattisakan laskea kiintoaineen välttämiseksi jauhatuksissa sekä arkkienvalmistuksissa. (Kuva 11).



Kuva 11 Sangon pohjalle laskeutunut ohut kerros liukenematonta kalsium- ja magnesiumkarbonaattia

5.1.2 Kovuuden määrittäminen

Kovuus määritettiin verkostovedelle mukailleen näytteenotossa sosiaali- ja terveysministeriön näytteenottoasetusta 385/1983. Kovuuden määrittäminen suoritettiin verkostovedelle ja kovalle sankovesille ns. kompleksometrisellä titrauksella, jonka määrittely kuuluu:

”Kalsiumin ja magnesiumin summa määritetään kompleksometrisesti titraamalla EDTA-liuoksella erikromimusta T:n ollessa indikaattorina. Titraus suoritetaan pH:ssa 10, jossa

indikaattori sitoo kalsiumin ja magnesiumin muodostaen viininpunaisen yhdisteen. Titrauksen kuluessa EDTA muodostaa kalsiumin ja magnesiumin kanssa kompleksiyhdisteen vapauttaen indikaattorin. Liuos muuttuu siniseksi.” /31/

EDTA (etyleenidiamiinitetraetikkahapon di-natriumsuola) tarkoittaa Titriplex III -liuosta, konsentraatio 0,01 mol/l. Puskuriliuoksena käytettiin aminoetanolia, johon oli lisätty suolahappoa ja tislattua vettä sekä liuotettu EDTA:ta. /31/ Valmistetun kovan veden titraus osoittautui ongelmalliseksi, koska näytteet otettiin sangoista homogeenoin sangoituksen jälkeen. Tämä tarkoitti näytteiden sisältävän myös liukenemattomia karbonaatteja, jotka aiheuttivat pysyvän titrauspisteen siirtymistä määrittämissä karbonaattiyhdisteiden reagoimissa ja liuetessa titrauksen yhteydessä. Tästä syystä toistomäärittäykseen käytettiin näytepullossa, ensimmäisen titrauksen aikana laskeutuneen sakan päältä selkeytynyttä vettä. Näin menetellen päästiin lähemmäksi sangojen vesien todellista kovuutta. Kovuus lasketaan reagenssien ainemäärien suhteen perusteella. Liitteessä 1 on taulukoituna reagenssikulutukset ja lasketut kovuudet.

5.1.3 Sähkönjohtokyvyn ja pH:n määrittäminen

Kaikille koepisteiden vesille suoritettiin sähkönjohtokyvyn mittaus kalibroidulla standardimittarilla ja pH-mittaus kalibroidulla standardimittarilla PHM210. Kovi- en vesien määrittäykset ja kovuusmäärittäminen suoritettiin kahdessa erässä, sangoille 3 ja 4 torstai-iltapäivällä ennen jauhatusta ja sangoille 1 ja 2 perjantai- aamuna ennen arkkien valmistusta.

5.2 Mäntysellun jauhatus

Jauhatukset suoritettiin eri vesillä standardin SCAN-C 25:76 mukaisesti, Valley – hollanterilla (kuva 12). Työn suoritukseen käytettiin mäntysulfaattisellua, jota re- vittiin kastelua varten 382 g per koepiste määritetyn sellun kosteuden mukaan. Standardin mukainen hollanteriin lisättävä sellumäärä on 360 g uunikuivaksi las- kettuna. Jauhatukseen liittyvä sellun liotus on standardin mukaan kestoltaan oltava

vähintään 4 tuntia. Ensimmäisen koepisteen kastelu poikkesi seuraavista siten, että sellu oli revittynä vedessä viikonlopun yli jääkaapissa vaatien lämmityksen vesihauteessa ennen toimenpiteitä. Muissa koepisteissä vastaava menettely kesti yön yli, jolloin viilennystä bakteerikasvun välttämiseksi ei tarvittu. Tämä poikkeama eliminoitiin suorittamalla ennen kovalla vedellä jauhatusta uusintajauhatusta ensimmäiselle koepisteelle, johon käytettiin vastaavaa liotusta kuin muillekin koepisteille. Kovan veden koepisteen sellun liotusvesi (n. 5 l) otettiin sangosta 4, jossa karbonaatit olivat parhaiten liuenneita sillä hetkellä. Jauhatusaikoina eri vesien koepisteissä oli 30 ja 60 minuuttia. Oikeaan sakeuteen laimennetuille suspensioille suoritettiin suotautuvuus- ja sakeusmääritykset. Jauhatuspisteiden 2 g/l suspensioista valmistettiin tulevat koearkit.



Kuva 12 Työssä jauhatuksiin käytetty Valley-hollanteri

5.2.1 Suotautuvuusmääritykset

Koepisteiden suotautuvuuksia mitattiin Schopper Riegler-mittalaitteella standardin SCAN-C 19:65 mukaisesti sekä Canadien Freeness-mittalaitteella standardin SCAN-C 21:65 mukaisesti. Mittauksia suoritettiin kaksi jokaisen koepisteen jokaiselle jauhatukselle. Canadien Freeness-mittaus suoritettiin suspensioista, jotka oli laimennettu 3 g/l sakeuteen. Sakeuskorjaus tehtiin mittaustuloksille tarkempaa tulosvertailua silmällä pitäen sakeusmääritysten pohjalta. Suotautuvuusmääritykset korjauksineen ovat liitteessä 2.

5.2.2 Sakeusmääritys

Massasuspensioiden sakeusmääritykset suoritettiin standardin SCAN-C 17:34 mukaisilla menetelmillä, näytemäärien osalta poiketen kuitenkin standardista. Sakeusmääritysten tarkoituksena oli korjata suotautuvuusarvoja, varmistaa sakeudet sekä ennakoida toteutuvia neliöpainoja koearkeille. Sakeusmääritykset ja toteutuneet neliöpainot löytyvät niin ikään liitteestä 2.

5.3 Testiarkkien valmistus

Koearkit koepisteille valmistettiin arkkimuottilaitteella noudattaen SCAN-C 26:76 standardia poiketen märkäpuristuksissa standardista toisen märkäpuristusvaiheen jäädessä pois. Tällä tavalla oli tarkoitus simuloida lujuuksien muodostumista ilman liiallista märkäpuristuksen apua, työn rajoituessa jauhatukseen ja rainanmuodostusosan toimintaan. Arkinvalmistuksissa käytettiin standardin mukaisena välineenä arkkimuottilaitetta (kuva 13). P30- ja P60-koepisteiden toteuttamiseksi käytettiin laitteen kiertovesimahdollisuutta, koska käänteisosmoosiveden käyttö oli kapasiteettirajoitteista (16 l/h). Käytännössä tämä tarkoitti laitteen alasäiliön täyttämistä ja pumppaamista arkinmuodostukseen sähköpumpun avulla. Roskankertymisen vähentämiseksi noin joka toisen arkin valmistamiseen lisättiin yläkautta osa vedestä, jolloin saatiin aikaan veden vaihtuvuutta alasäiliön ylijouksun kautta. C30- ja C60-koepisteiden toteuttamiseen käyttövesi oli verkostovettä, jota saatiin suoraan

verkostohanasta laitteelle. Tämä toteutettiin säätämällä sopiva virtaus ja lämpötilaa tarkkailemalla. Vesien lämpötila vakioitiin kaikkiin vaiheisiin 20 °C:seen. K30- ja K60-koepisteiden kovennetun veden määrä todettiin jo suotautuvuusmittausten laimennuksissa riittävän vain yhden koepisteen valmistukseen arkkien osalta. Tästä syystä päätettiin valmistaa vain K60-pisteestä arkit. Kovan veden arkkien valmistuksessa käytettiin vastaavia menetelmiä, kuin pehmeän veden koepisteen osalta oli käytetty. Toisin sanoen kiertovesimahdollisuus oli veden rajoitetun saatavuuden vuoksi käytössä myös tässä.



Kuva 13 Työssä käytetty arkkimuottilaite osineen

Märkäpuristuksen jälkeen arkit asetettiin molemmilla puolilla arkkeja olevien kuivatuskartonkien kanssa rumpukuivaimen, joka oli asetettu toimimaan standardin mukaisesti. Kun kaikkien koepisteiden arkit oli valmistettu, ne asetettiin paperilaboratorion ilmastoituun huoneeseen yön yli, jolloin toteutui standardin SCAN-C 2:75 mukainen arkkien ilmastointi ennen niille suoritettavia reunaleikkauksia ja visuaalisia ynnä painoon liittyviä valintamenettelyjä.

Paperitekniisiin mittauksiin valittiin arkit hylkäämällä ensin visuaalisesti huonoimmat l. roskaisimmat. Sen jälkeen arkit leikattiin kokoon 155*155 mm ja ne punnittiin. Punnituksen jälkeen arkeista hylättiin ne, jotka erosivat painoltaan yli 2 % keskiarvosta suuntaan tai toiseen. Tämän jälkeen koepisteittäin jäljelle jääneistä edustavista arkeista laskettiin uusi keskiarvo ja määritettiin neliöpainot käytettäväksi mittauslaitteiden asetuksiin. Jokaiselle koepisteelle jäi tämän valinnan jälkeen 10 – 12 kpl arkkeja. Mahdollisten virheiden varalle oli olemassa vielä virherajan lähellä olevia arkkeja. Arkkien punnitus suoritettiin standardin SCAN-P 6:75 mukaan lukuun ottamatta arkkikokoa. Arkkikoko aiheutti myös sen, että vaakasta otettiin suojalasi päällyslevyineen pois. Tällainen menettely aiheutti sen, että herkä vaaka oli alttiina ilmavirroille, joten tuloksista oli syytä jättää yksi mittaasteikon desimaali pois. Hyväksytyjen testiarkkien punnitukset on esitetty liitteessä 3 yhdessä tilastollisen tarkastelun kanssa.

5.3.1 Optisten ominaisuuksien mittaaminen

Optisten ominaisuuksien mittaamiseen käytettiin spektrofotometri-laitetta (Minolta). ISO- vaaleuden osalta käytettiin menetelmien osalta standardia SCAN-P 3:93, värisävyille standardeja SCAN-P 71:95 ja SCAN-P 72:95 sekä opasiteetille standardia SCAN:P 8:75. Optisten ominaisuuksien mittauksissa otettiin 10 mittausta siten, että arkkeja käytettiin satunnaisesti kuitenkin ottamalla 5 mittausta molemmin puolin arkkeja. Tässä vaiheessa huomattiin hyvin valaistussa mittaushuoneessa, että kovan veden koepisteiden arkeissa näkyi selviä tummempia pisteitä. Ne johtuivat mitä ilmeisimmin magnesiumkarbonaatista, jolla oli jo alun perin ruskeansävyinen ominaisväri. Optisten ominaisuuksien tulokset ovat liitteessä 4 tilastollisin tarkasteluin.

5.3.2 Lujuusominaisuuksien mittaaminen

Lujuusominaisuuksista valittiin alun perin tutkittavaksi koepisteiden arkeista repäisyjuuutta, Z-lujuutta, vetolujuutta ja murtositkeyttä. Repäisyjuuusmittaukset suoritettiin standardin SCAN-P 11:73 mukaisesti Lorentzen & Wettren Tearing

tester -laitteella. Vetolujuus- ja murtositkeys mitattiin Lorentzen & Wettren Tensile tester -laitteella standardin SCAN-P 77:95 mukaisesti. Z-suuntaisen lujuuden mittaukseen käytettiin laitevalmistajan ohjetta. Z-lujuuden mittaamiseen käytetty laite oli merkiltään Lorentzen & Wettre.

Ennen Z-lujuusmittauksen suorittamista laitteen toimintaa esitukittiin siten, että määriteltiin, minkä mittaisilla väleillä laite olettaa ns. yhdistetyn näytteen syötettävän. Tutkimuksessa todettiin, että laitteen oletusarvo näyteväliksi on 2 mm. Tällä tavalla toimimalla optimoitiin jäljellä olevien arkkien riittävyys koepisteiden mitausten riittäville toistoille. Arkkeja leikattiin edeltäviin lujuusmittauksiin niin, että niistä jäi Z-lujuusmittauksiin 5 kpl 155*90 mm näytteitä. Näytteet syötettiin sarjana laitteelle 2 mm:n välein teipeillä kiinnitettyinä, jolloin saatiin tyydyttävä määrä mittauksia. Mittauksia toteutui 5 näytteelle, kullekin 2 mittausta, eli yhteensä 10 mittausta per koepiste.

Mittausten suorittamiseksi ei tarvinnut huomioida arkkien kone- ja poikkisuuntia mittauksissa, koska niitä ei arkkimuottipaperin anisotropisen luonteen vuoksi ole. Tärkeintä oli, että näytepalat kullekin mittalaitteelle olivat oikeankokoisiksi leikat-
tuja. Mittaustulokset lujuuksille ovat liitteessä 5 tilastollisen tarkastelun kera.

6 TULOSTEN TARKASTELU

Vesien kemiallisten ominaisuuksien tuloksia (liite 1) tarkasteltaessa huomataan selkeä yhteys veden kovuuden ja sähkönjohtokyvyn välillä. Käänteisosmoosilla käsitellyn veden sähkönjohtokyky on mitätön kovuuden ollessa nolla. Kovien vesien sähkönjohtokyky ja kovuus ovat likimain kolminkertaiset verkostoveteen verrattuna. Arvioitaessa vesien kovuuksia koepisteissä on syytä ottaa huomioon aika, jolloin ne on otettu käyttöön, ja se mistä sangosta ne on otettu. Vesien kovuus oli monessa työvaiheessa vielä nousussa ja tähän verrattuna myös sankojen 1 ja 2 määrittelyillä on aikaeroa sankojen 3 ja 4 määrittelyksiin noin 21 tuntia.

Kovia vesiä työstettiin ja käytettiin kaikkiaan vajaan kahden vuorokauden ajanjaksoilla. Jakso oli viikon 5 keskiviikosta perjantaihin 2009. Keskiviikkona klo 12 oli

karbonaatit annosteltu ja niitä alettiin sekoittaa sitä mukaa, kuin sekoittimia saatiin käyttöön. Ensimmäinen merkittävä pH:n nousu sangoilla oli toteutunut 2 tunnissa, jolloin toteutettiin suolahapon lisäykset. Tästä 2 tunnin kuluttua sekoitus lopetettiin sangosta 4, ja kiintoaineen laskeutumisen jälkeen otettiin kovan veden koepisteen vesi sellun liotukseen. Sekoitukset lopetettiin yöksi muistakin sangoista. On aika selkeää, että yön aikana ei juuri tapahtunut karbonaattien liukenemista, koska sekoitusta ei ollut. Tätä tukee myös se, että pH-käsimitarin lukemat olivat n. 7,3 – 7,9 torstaiaamulla.

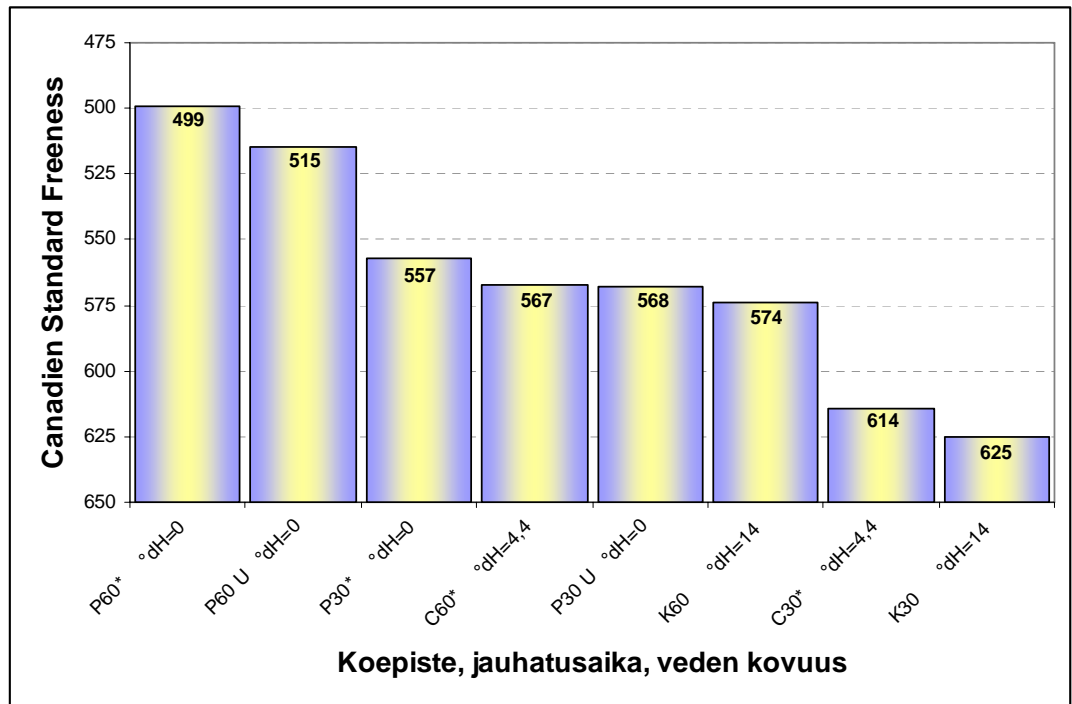
Torstaiaamulla sekoitukset käynnistettiin uudelleen. Sangossa 4 oli silmin nähdessä paras liukeneminen, mutta siihen oli myös annosteltu enemmän suolahappoa kuin muihin. Voidaan olettaa, että samanlainen sekoitusteho pienempään vesitilavuuteen (30 l), vaikutti osaltaan liukenemista edistävästi. Sangon 4 veden pH oli nousut aamusta arvoon 7,7, kun siitä otettiin laskeutuksen jälkeen 18 l vettä kovan veden koepisteen jauhatukseen torstaina klo 14. Ennen jauhatusta oli myös sangosta 3 mitattu pH sekä sähkönjohtokyky. Siitä otettiin vedet freenessmittausten laimennukseen 60 minuutin jauhatuspisteessä, 5,08 l. Loppuvesi, jota uskallettiin varovasti ottaa jäljelle jääneestä sangon 4 vedestä, käytettiin 30 minuutin freenessmittausta varten laimennukseen. Muut laimennusvedet, esimerkiksi SR-mittauksen ja arkkienvalmistuksen laimennuksiin, otettiin sangosta 3 ja hieman sangosta 1, jolloin jäljelle jääneistä 50 l:n sangoista todettiin riittävän vain 60 min jauhatuksesta tehtäviin arkkeihin.

Yhden arkkierän valmistukseen laskettiin vettä tarvittavan n. 70 litraa kierto-vesijärjestelmää käytettäessä ja korvattaessa kiertovettä välillä uudella. Jauhatuksen jälkeen sekoittimet sammutettiin yöksi. Perjantaiamuna sekoittimet käynnistettiin viimeisen kerran ja sangoille 1 ja 2 suoritettiin kovuusmääritykset ja pH-mittaukset sekä sähkönjohtokykymittaukset. pH-mittauksissa huomattiin, että arvot eivät olleet muuttuneet 16 tuntiin. Oli pakko miettiä sitä mahdollisuutta, että nestefaasit olivat jollain lailla kylläisiä karbonaattien suhteen, vaikka pH-arvon mukaan alkaliteetin olisi pitänyt olla vielä riittävä kovuuden ja pH:n nostamiseksi. Kovuuden muutos tällaisessa tilanteessa oli tuntematon käsite, ja sen myötä sekoitukset lopetettiin hyvissä ajoin ennen arkkien valmistusta.

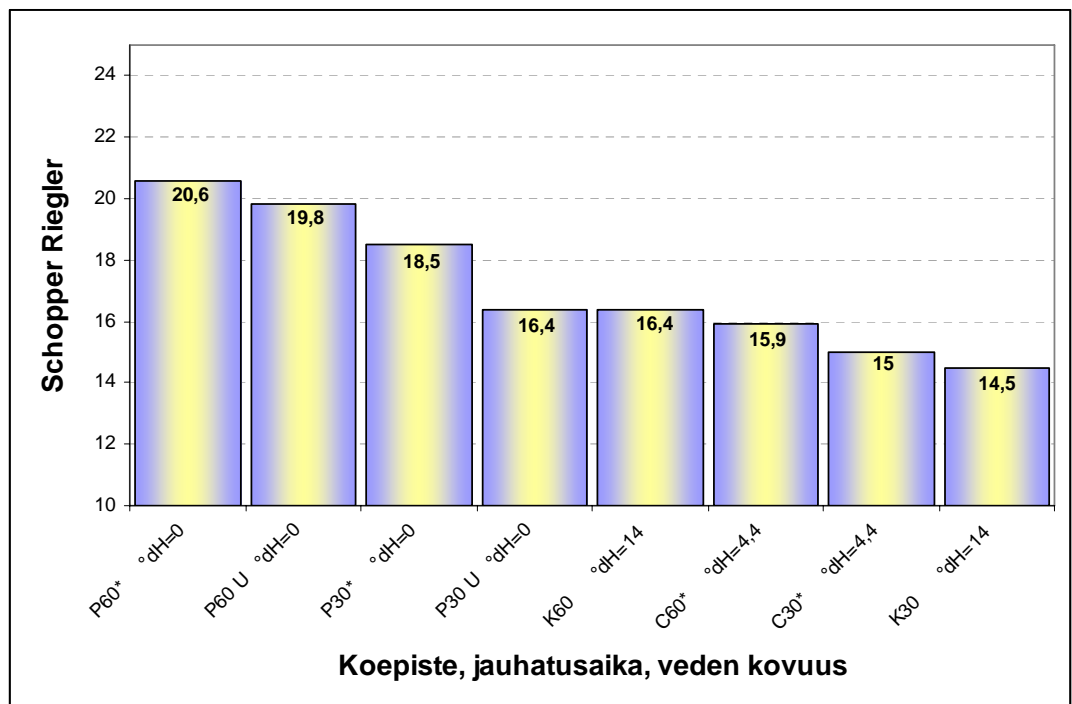
Edellä mainitut faktat huomioon ottaen voidaan arvioida, että kovan veden kovuus jokaisessa koepisteessä oli visuaalisen tarkastelun ja sattuman kautta n. 14 °dH, vaikka liitteessä 1 laskettu realistinen keskiarvokovuus on n. 15,8 °dH. Tavoitteena olleeseen kovuuteen ei päästy, mutta melko korkeaan ja tasaiseen kovuuteen tutkimuksen kannalta kuitenkin. Toisin sanoen monesta syystä, kuten kiinteän karbonaatin häiritsevästä roolista titrauksissa, kovuusarvojen määrittäminen tutkimusten suhteen oli epäluotettava. Toisaalta realistista on todeta vesien kovuuden olleen vähintään 14 °dH jokaisessa kovan veden koepisteiden työvaiheessa.

Jauhatustuloksista (liite 2) on melko selkeästi nähtävissä kovuuden vaikutus suotautuvuustulokseen, mikä on tämän työn merkittävin tulos ja vahvistaa kirjallisuudessa esiintyviä tietoja. Pehmeän veden uusintajauhatusta todisti, että pidemmällä sellun liettymisellä oli pieni merkitys suotautuvuustuloksen kannalta. Lähinnä lujuusominaisuuksien tuloksiin ja optisista ominaisuuksista valonsirontaan sekä opasiteettiin liittyvien tulosten vertailemiseksi jauhatustuloksiin ja vesiin on sakeuden mukaan korjatut suotautuvuustulokset asetettu paremmuusjärjestykseen kuvissa 14 ja 15. Kuvia tarkasteltaessa on syytä muistaa, että freeness-arvo käyttäytyy päinvastoin kuin Schopper-Riegler-arvo eli suurempi freeness-arvo tarkoittaa huonompaa eli vähempää jauhatusta. Huomion arvoista suotautuvuustuloksissa on pehmeän veden teho suotautuvuustulokseen. Vertailtaessa verkostovedellä suoritettua mäntysellun 60 minuutin jauhatuspistettä pehmeän veden 30 minuutin jauhatuspisteeseen huomataan, että niillä on keskenään lähes samat suotautuvuusarvot SR- ja CSF-mittauksissa.

Toisaalta verkostovedellä ja kovalla vedellä suoritetuilla jauhatuksilla ei näytä olevan suurtakaan eroa keskenään, mutta siihen voi olla selityksenä kirjallisuudessa esiintyvä tieto, jonka mukaan hylkymassan mukana tullutta täyteainetta sisältävä kiertovesi voi olla häiriötekijä suotautuvuusmittauksille. Tämä liittyy osaltaan myös siihen, että täyteaine parantaa vesiretentiota, koska se hylkii vettä toisin kuin kuidut. /3, s.150./ Todelliset suotautuvuusarvot kovan veden jauhatuspisteissä voivat hyvinkin olla mitattuja huonompia, vaikka kovaa vettä käytettäessä pyrittiin varomaan kiintoainetta laskeutusta ja varovaisuutta käyttäen. Schopper-Rieglermittausten mukaiset suotautuvuusarvot käyttäytyvät pääpiirtein samalla tavalla kuin freeness-arvot.



Kuva 14 Valley-hollanterilla mäntysellulle suoritettujen jauhatuspisteiden suotautuvuustulokset (CSF) paremmuusjärjestyksessä veden laadun ja jauhatusaajan (30 ja 60 min) suhteen



Kuva 15 Valley-hollanterilla mäntysellulle suoritettujen jauhatuspisteiden suotautuvuustulokset (SR) paremmuusjärjestyksessä veden laadun ja jauhatusaajan (30 ja 60 min) suhteen

Tutkimuksen kannalta sakeusmääritys oli kaikki mittaukset huomioon ottaen periaatteiltaan kaikkein epätarkin (liite 2). Sen ja arkinvalmistuksen käsin tehtävien massasuspension annosteluiden tuomaa epäluotettavuutta vähennettiin kuitenkin arkkien tarkalla valintamenettelyllä, jolloin valitut arkit, muutamaa poikkeusta lukuun ottamatta, mahtuivat 99,9 %:n varmuusvälille neliömassassa (liite 3).

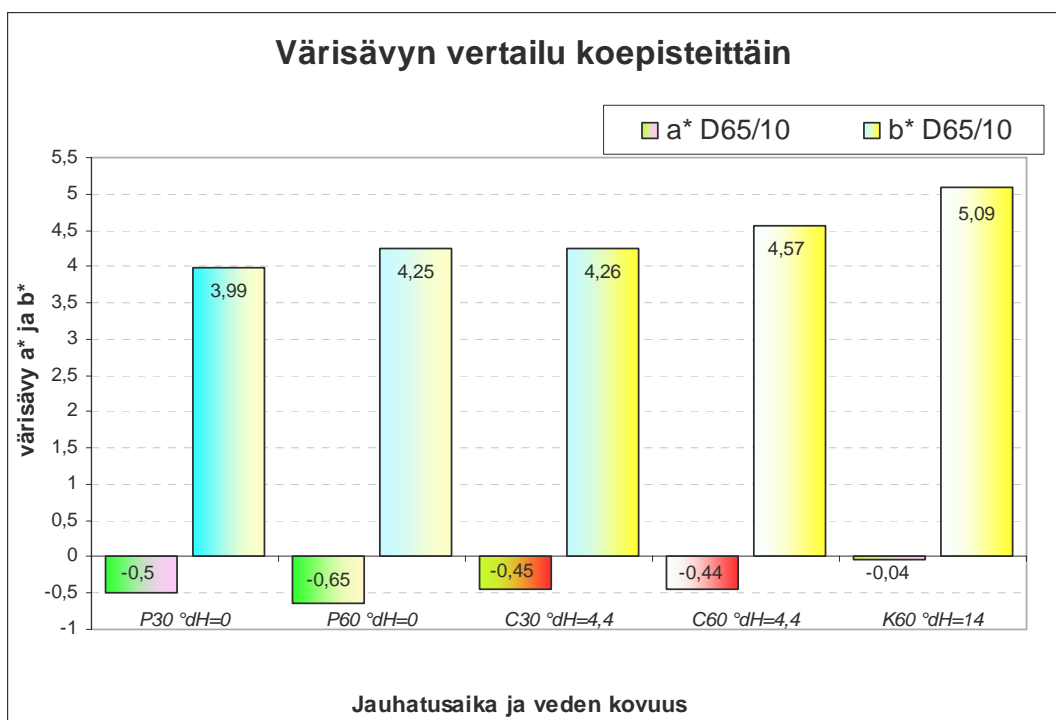
Tutkimuksen asettelu oli luonteeltaan sellainen, että kovuuden vaikutukset tutkimustuloksissa painottuvat enemmän jauhatukseen kuin kovuuden vaikutuksiin arkkien ominaisuuksien muodostumisessa. Tämä olisi vaatinut enemmän koepisteitä ja toimintaa, jossa olisi tarkoituksella haettu jauhatustulos vakioksi ja käytetty arkin valmistukseen eri kovuuden omaavia vesiä. Voidaan kuitenkin olettaa, että tuloksista on luettavissa optisista ominaisuuksista juuri veden kovuuteen liittyviä seikkoja. Tällaisia ovat esimerkiksi vaaleudet ja värisävyt, joihin liittyvät enemmän kuitujen oma väri ja käytetyn veden kovuuden tekijät kuin niille tehty jauhatus. Tulosten tarkastelun mielekkyyttä vähentää sekin, että koepisteestä K30 tehtävistä arkeista oli pakko luopua veden vähyyden myötä.

Optisista ominaisuuksista opasiteetti on riippuvainen neliömassasta. Tutkimuksen tuloksista tämä tulee esille tarkasteltaessa opasiteettia suhteessa koepisteiden arkkien toteutuneisiin neliöpainoihin. Merkittävä ero opasiteetissa muodostuu koepisteiden P60 ja K60 arkkien välille, vaikka niillä on likimain sama neliömassa. Tämän myötä on syytä ajatella, että aiheuttava muuttuja on jauhatustulos ja sen myötä muuttunut valonsironna, joka on yksi opasiteetin osatekijöistä (liite 4).

Kuitujen välillä ollessa sidos on olemassa optinen kontakti, jolloin sidoksen rajapinta ei taita valoa. Valonsironnan arvo on aavistuksen suurempi koepisteessä K60 kuin P60:ssä, joten sen perusteella opasiteetin tulisikin olla suurempi. Se ei kuitenkaan voi olla riittävä selitys erolle, siksi voidaan päätellä, että kovassa vedessä olleet magnesiumionit tai -karbonaatit ovat aiheuttaneet arkeille tummemman sävyn, joka oli myös silmin nähtävissä. Tätä tukee myös koepisteittäin nähtävissä oleva vaaleusarvojen pieneneminen veden kovuuden noustessa. Valonabsorption arvot nousevat veden kovuuden noustessa. Tätä voidaan tulkita myös likaisuuden mittarina. Nouseva absorptio näkyy parhaiten 60 minuutin jauhatuspisteillä. K60-koepisteen suuri valonabsorptio ei voi selittyä jauhatustuloksen funktiona, joten

magnesiumionit tai -yhdisteet ovat olleet vaikuttamassa myös siihen eräänlaisina likaajina.

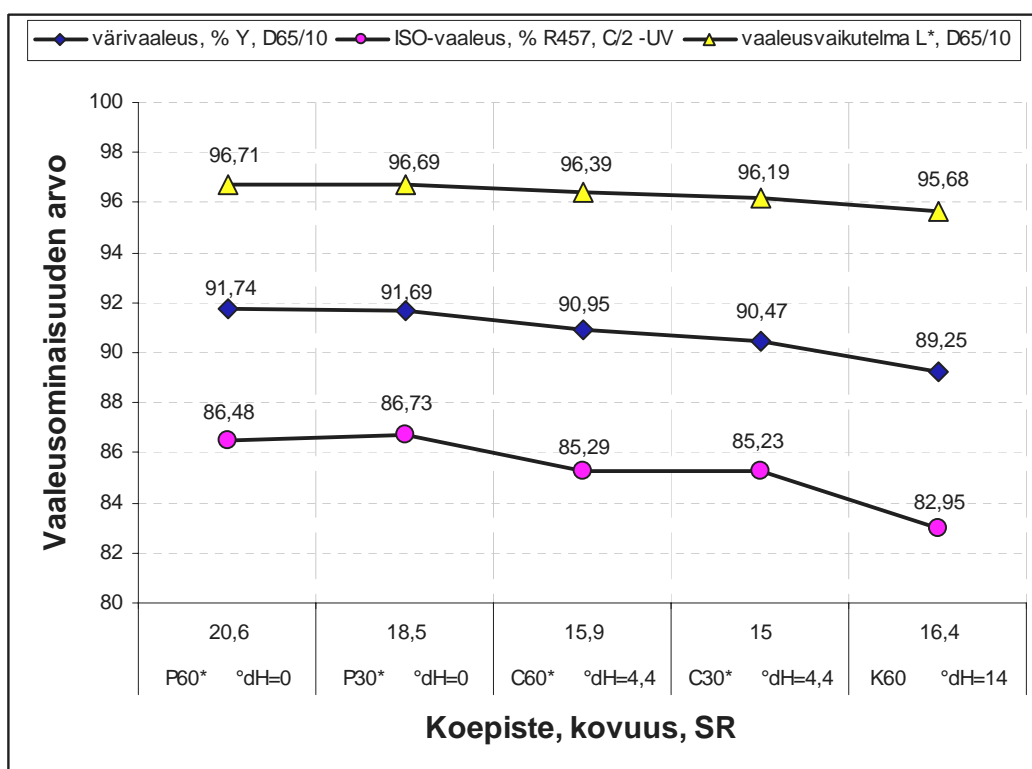
Vaaleuksien kaltainen ero tulee näkyviin myös värisävyissä. Kun kovuus nousee, arkkien värisävyt siirtyvät, a-arvon laskiessa ja b-arvon noustessa ja samalla myös L-arvon aavistuksen laskiessa vastaavasti punertavampaan ja keltaisempaan sekä tummempaan suuntaan (kuva 16). Lopputulos oli vastaava kuin silmin oli nähtävissä. Näin ajatellen opasiteettien ja valonabsorptioiden erot olivat riippuvaisia myös käytetyn veden kovuudesta ja sen myötä tummemmasta arkin sävystä.



Kuva 16 Valley-hollanterilla eri kovuuden vesillä jauhetusta mäntysellusta (jauhatusajat 30 ja 60 min) vastaavan kovuuden vesillä valmistettujen koepisteiden arkkien värisävyn muuttuminen

Kuvassa 17 on verrattu erilaisia vaaleuden osatekijöitä veden kovuuden ollessa ensisijainen muuttuja ja suotautuvuusarvon (SR) ollessa toissijainen muuttuja. Vaaleusarvoista on nähtävissä eri suuruusluokan muutoksia huonompaan vaaleuteen. Vaaleusvaikutelman muutokset ovat prosentuaalisesti pienimpiä, mutta ne ovat riippuvaisia värisävyn muutoksista. L-asteikko kuvaa vaaleutta musta-harmaa-vaaleusasteikolla. Värisävyn a ja b itseisarvojen ollessa lähellä nollaa, on kyseessä oleva paperi erittäin valkoista värisävyn perusteella. Kovuuden aiheuttajien

värisävy muutti a:n negatiivista arvoa lähemmäksi nollaa ja vastaavasti b:n positiivista arvoa suuremmaksi. Tämä on selittävä tekijä sille, miksi vaaleusvaikutelman muutos on näennäisen pieni, kun a:n nollaa lähestyvä arvo merkitsi sinällään valkoisempaa paperia ja se kompensoi b:n keltaisempaa valkoisesta poikkeavaa väriä. Y-arvo vastaa ihmissilmän herkkyyttä vaaleuden aistimisessa ja kuvaa koko valospektrin alueella paperilta heijastuvasta ominaisheijastuksesta. Kuvan 17 kuvaajasta on nähtävissä selkeä värivaaleuden laskeminen veden kovuuden vaikutuksesta. ISO-vaaleuden mittaus on herkempi kuin Y-arvon mittaus veden kovuuden vaikutukselle. ISO-vaaleuden mittaamisessa käytetään monokromaattista sinisellä alueella olevaa valoa, jonka aallonpituus on tasan 100 nm vähemmän kuin herkkyyden maksimi ihmissilmällä. ISO-vaaleuden arvo tippuu kuvaajassa lähes suoraan verrannollisesti kovuuden arvoon nähden.



Kuva 17 Valley-hollanterilla eri kovuuden vesillä jauhetusta mäntysellusta (jauhatusajat 30 ja 60 min) vastaavan kovuuden vesillä valmistettujen koepisteiden arkien vaaleuksien muuttuminen

Suotautuvuusarvon kuvatessa jauhatustulosta voidaan kuvasta 17 päätellä, että jauhatustuloksella ei ole merkitystä vaaleuksien muodostumisessa, koska samaa vettä käytettäessä eripituisilla jauhatuksilla on hyvin pieni ero keskenään vaaleuksissa.

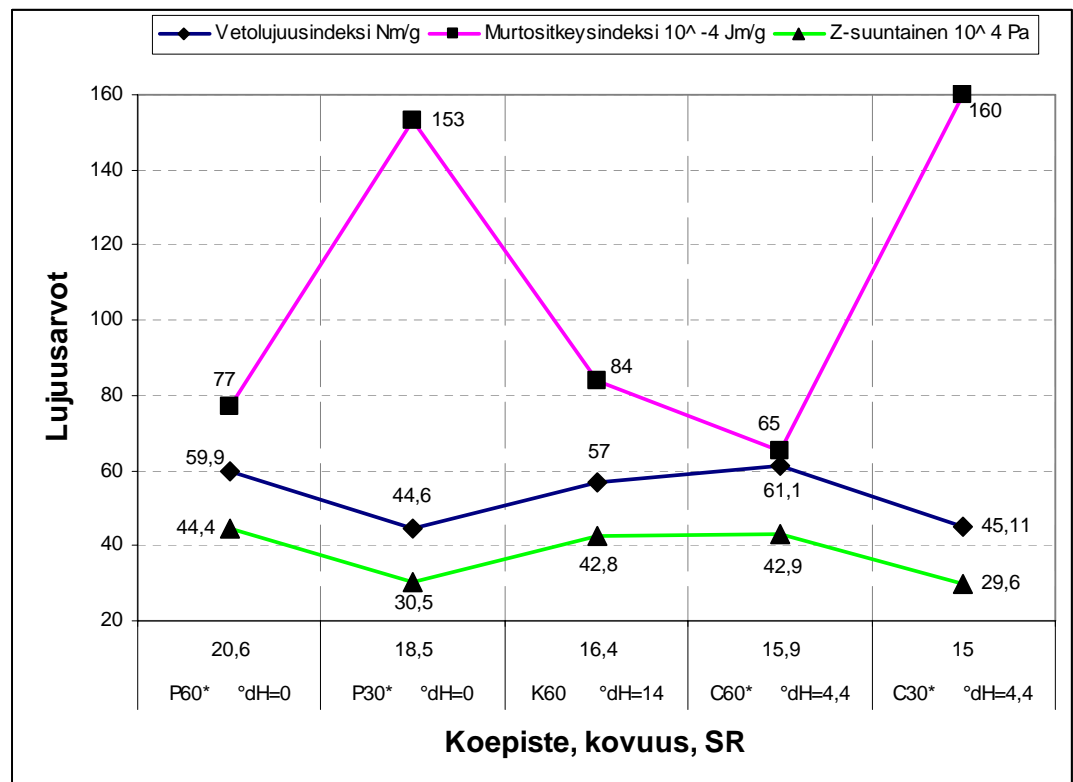
Vaaleuden muutoksetkin ovat siksi riippuvaisia veden kovuudesta. Voidaan myös tehdä johtopäätös lujuuksien muodostumista ajatellen siitä, että kovuuden aiheuttajat ovat arkin kuiduissa sitoutuneena joko sähköisin voimin tai kemiallisesti. Siksi voidaan ajatella, että kuidun pinnassa olevat kovuusionit vaikuttavat kuitujen keskinäisten sidosten muodostumiseen, koska ne eivät ole poistuneet paperin kuiduista arkkimuottilaitteen viiralla, märkäpuristuksessa tai kuivatuksessa.

Optisten ominaisuuksien mittaustulokset (liite 4) ovat koepisteittäin erittäin luotettavia pienten variaatiokertoimien myötä. Ainoa poikkeus variaatiokertoimissa olivat värisävyihin a^* ja b^* liittyviä. Erot selittyvät osaltaan sillä, että värisävyjen arvot ovat niin pieniä ja lähellä nollaa aiheuttaen todellisuutta suuremman variaatiokertoimen arvon. Voidaan todeta, että erot ominaisuuksissa johtuvat juuri jauhatuksesta ja veden kovuusioneista tai kiusallisista karbonaattiyhdisteistä. Näin jopa valonsironnan tuloksien osalta, vaikka niillä oli merkittävimmät variaatiokertoimet koepisteissä. Kovuusionien tummentavaa roolia tukevat myös erot pehmeän veden ja verkostoveden arkeissa. Kalsiumkarbonaattia käytetään paperinvalmistuksessa lisäämään vaaleutta, joten syyllinen on todennäköisesti magnesium. Toisaalta täytyy muistaa, että verkostovedessä on läsnä muitakin aineita, kuin vain kovuusioneja ja enemmän kuin käänteisosmoosilla käsitellyllä vedellä. Siirryttäessä verkostovedestä kovaan veteen erona koostumuksessa ovat vain kovuusionit ja niiden karbonaattiyhdisteet sekä happolisäyksestä aiheutuneita klorideja.

Lujuusmittauksista (liite 5) repäisyjujuuksien mittaus muodostui kaikkein kiistanalaisimmaksi ja epäluotettavimmaksi mittaukseksi. Hajonta on erittäin suurta, mikä selittyy osaltaan mäntyselluarkin huokoisesta rakenteesta ja toisaalta sillä, että toistoja pystyttiin järjestämään vain 4 – 5 per koepiste, poiketen kyseisen mittauksen standardissa vaadittavasta toistomäärästä. Tämä mittaus kulutti eniten koearkeja. Suuri hajonta näkyy myös murtositkeyden ja Z-suuntaisen lujuuden mittauksissa. Paras tilastollinen tulos mittauksista saatiin vetolujuuden arvoille variaatiokertoimen ollessa 3,11 – 4,2 %.

Lähtökohtaisesti lujuustuloksia tulee tarkastella lähinnä jauhatustuloksen funktiona, koska tutkimuksen alkuasettelu oli sellainen, että kun jauhatustuloksille tuli niin merkittäviä eroja niin pelkän veden kovuuden vaikutus lujuuksien muodostu-

misessä on mahdoton todentaa. Vetolujuuden mittaustuloksista huomataan, että pisteillä P60, C60 ja K60 on suurin piirtein samat vetolujuusindeksit. Jotta voitaisiin selittää, mistä tämä johtuu, tuloksia täytyy miettiä koepisteen jauhatustuloksen kautta. Apuna voi käyttää tietoa, miten havusellu käyttäytyy lujuusominaisuuksien suhteen jauhatuksen funktiona (kuva 8). Vetolujuus etenee jauhatustuloksen kanssa odotetusti olettaen, että jauhatus on pehmeällä vedellä niin tehokasta kuin suotautuvuusarvot antavat odottaa (kuva 18).



Kuva 18 Valley-hollanterilla eri kovuuden vesillä jauhetusta mäntysellusta (jauhatusajat 30 ja 60 min) vastaavan kovuuden vesillä valmistettujen koepisteiden arkien lujuusominaisuuksien vertailua

Suotautuvuusmittausten heikkous on se, että ne eivät kuvaa niinkään kuitujen fibrillaatiota kuin jauhatuksen seurauksena syntyneen kuidun hienoaineen määrää. Ottaen huomioon myös muut mahdolliset tunnetut häiriötekijät suotautuvuusmittauksille (suspension muutokset pH:n, kovuuden tai lämpötilan suhteen) on selvää, että ne eivät tule tällaisenaan koskaan kuvaamaan täydellisesti jauhatuksen laatua ja määrää. Käänteisosmoosivedellä tehdyssä mäntysulfaattisellun uusintajauhatuksessa kävi ilmi, että pieni muutos suotautuvuudessa viittasi ensimmäisen jauhatuk-

sen arkkimassassa olevan pitkän liettymisen seurauksena enemmän hienoainetta suhteessa muihin jauhatuksiin ja niistä tehtyihin arkkeihin. Tämä tulee ottaa huomioon lujuusarvojen tarkastelussa.

30 minuuttia jauhetuilla kuiduilla sekä pehmeällä että verkoston vedellä ovat kaikki lujuusmittaukset likimain samansuuruiset. Yhteneviä tulokset ovat pääpiirtein myös 60 minuuttia jauhetuilla kuiduilla jokaisella veden kovuudella. Pehmeän veden ensimmäisestä jauhatuksesta tehdyissä koearkeissa on enemmän hienoainetta pitkän liettymisajan perusteella.

Kaikilla lujuusmittauksilla on suuret variaatiokertoimet tuloksissa, joten niiden perusteella ei voida kokonaan lähteä kyseenalaistamaan suotautuvuuksien tuloksia, eikä lujuusmittauksista saa mitään kuvaa kovuusionien vaikutuksista kuitujen välisien sidoksien lujuuksissa. Selvää on optisista ominaisuuksista tehtyjen johtopäätösten perusteella, että kovuusioneja tai yhdisteitä on arkkien kuiduissa läsnä, mutta niiden vaikutusmekanismien suuruus lujuusominaisuuksissa jää osoittamatta. Tähän verrattuna oli virhe jättää toinen märkäpuristus pois arkkien valmistuksessa.

Märkäpuristus asettaa kuituja lähemmäksi toisiaan tiivistäen märkää arkkia. Kuitujen lähentymisessä syntyy optinen kontakti, mutta se ei välttämättä tarkoita kuitusidosten muodostumista. Tästä syystä märkäpuristus auttaa lujuusominaisuuksien synnyssä erityisesti kun kuitujen pinnassa ei ole tai on vähemmän häiriöaineita sitoutuneena. Murtositkeysindeksi voisi tulosten perusteella olla mittauksista aiinoa, jolla on yhteys repäisyjuuuden nopeaan nousuun ja laskuun vetolujuuteen nousevaan arvoon nähden. Murtositkeysindeksi on kehitetty paremmin kuvaamaan paperikoneen katkotilannetta, jossa halutaan tietää miten paljon tavalla tai toisella vaurioitunut paperirata kestää vetoa.

7 JOHTOPÄÄTÖKSET

Veden kovuus heikentää kuitujen turpoamista ja sitä kautta jauhatuksen tehokkuutta. Magnesiumionit sellaisenaan tai yhdisteissä aiheuttavat prosessiveteen kertyneenä paperituotteille keltaisempaa, punaisempaa ja tummempaa värisävyä. Suo-
tautuvuusmittaus vaatii veden ominaisuuksien vakioimista. Kovuuden vaikutuksista paperin lujuusominaisuuksien muodostumisessa paperin valmistusvaiheessa ei voida tämän työn tutkimuksen asettelun ja lujuusmittausten tuloksien pohjalta vetää mitään johtopäätöksiä. Ainoa johtopäätös lujuusmittauksista on se, että tulosten saamiseksi käytössä oli liian vähän koepisteitä. Myös lujuusmittausten suuret hajonnat hankaloittavat niiden analysoimista. Näistä syistä lujuusmittausten tulokset ovat työn kannalta epätyytyttäviä.

Veden kovuuden totaalinen poistaminen altistaa putkistoja korroosiolle. Ainoa keino kovuuden poistamiseksi kokonaan on käyttää käänteisosmoosimenetelmää. Paperiteollisuudessa on jo käytössä tarkkoja puhdistusmenetelmiä kokonaan tai osittain suljettujen kiertovesijärjestelmien myötä. Paperiteollisuuden käyttämät raakaveden puhdistusmenetelmät eivät poista veden kovuuden aiheuttajia. Veden pehmentämiseksi käytetyt kemialliset menetelmät eivät poista kokonaan veden kovuuden aiheuttajia. Raakaveden kovuus on riippuvainen paikallisista geologisista olosuhteista. Kovuutta lisäävät mahdollisesti myös kiertovesijärjestelmään kertyvät päällystetyn hyllyn täyteaineet kuten kalsiumkarbonaatti. Kovuuden nousu on riippuvainen prosessivesien pH:sta ja alkaliteetista.

Kovuuden hallitsemisesta voi olla hyötyjä jauhatuksen ja paperin ominaisuuksien kannalta. Jo olemassa olevia määränpään kemian hallintamenetelmiä ja kiertovesijärjestelmien suodatusmenetelmiä soveltaen voidaan myös veden kovuutta hallita paperinvalmistuksen prosesseissa. Täyteaineita käytetään paljon paperinvalmistuksessa ja niiden tiedetään heikentävän lujuuksia paperissa. Kovuus voi olla poistamisen arvoinen yksittäinen muuttuja paperikoneen märässä päässä kun tiedetään, että niin moni muuttuja vaikuttaa lujuuksiin.

8 EHDOTUKSIA JATKOTOIMENPITEIKSI

Kuten tavallista, tutkimus herättää enemmän kysymyksiä kuin antaa vastauksia. Näin on myös tässä työssä. Jatkotoimenpiteiksi työstä heräsi monenlaisia ajatuksia. Suotautuvuusmittauksista ja siihen vaikuttavista häiritsevistä tekijöistä on olemassa monia tutkimuksia ja tietoja. Tutkittava olisi myös erittäin pehmeän veden vaikutuksia kyseisille mittauksille siitäkin syystä, ettei pehmeän veden jauhatusta tehostavaa vaikutusta ennenaikaisesti liioitella. Samalla olisi syytä tutkia pehmeän veden turvottaman kuidun käyttäytymistä jauhatuksessa ja mahdollisen paremman turpoamisen merkitystä kuidun lommahtamisen mekanismeille ja tätä kautta paperin lujuusominaisuuksille.

Tämän työn pohjalta voisi tutkia tarkemmin veden kovuuden vaikutusta lujuusominaisuuksille vakioimalla jauhatustulos ja käyttämällä eri kovuuden omaavia vesiä arkinvalmistuksessa. Tämä olisi varmasti hyvä aihe uudelle opinnäytetyölle. Kovuuden vaikutuksia ja hallintaa olisi syytä kokeilla myös tuotannossa koeajoilla, jolloin käytössä olisi myös kuituorientaation vaikutus lujuusominaisuuksille. Samalla voisi tutkia mahdollisuuksia vähentää käytettävien kemikaalien määrää paperinvalmistuksessa. Yksi tutkimuskohde voisi olla myös se, että jos jauhatuksessa kannattaisi käyttää vettä, jonka kovuus on kokonaan poistettu, riittääkö kuiduista liukeneva aine estämään mahdollisia korroosioaurioita jauhatuslaitteistolle.

Suomessa oleva tietomäärä paperinvalmistuksen eri osa-alueilla tulisi ulottua myös veden kovuuden ymmärtämiseen. Näin on siitäkin syystä, että suomalaiset laitevalmistajat voisivat kehittää erilaisia kiertovesikonsepteja, vaikka kovuuteen Suomen olosuhteissa ei ole tähän mennessä tarvinnut kiinnittää huomiota. Tämä vaatii kuitenkin paljon lisätutkimuksia, mutta vastatakseen saksalaisten tutkimuksiin ja kirjallisuudessa enenevässä määrin esiintyviin veden kovuuden vaikutuksiin, on vaikutusmekanismeja syytä ottaa huomioon myös täällä Pohjolassa.

LÄHDELUETTELO

Painetut lähteet

- 1 Antila, A. – Karppinen, M. – Leskelä, M. – Mölsä, H. – Pohjakallio, M., Tekniikan kemia, Edita Publishing Oy, Edita Prima Oy, 7. painos. Helsinki 2003, 303s.
- 2 Hubbe, M., Water and Papermaking, 1. Fresh Water Components. Paper Technology Journal 1/2007, s. 18-24
- 3 Häggblom-Ahnger, U. – Komulainen, P., Paperin ja kartongin valmistus. Kemiallinen metsäteollisuus 2, 3–1. painos. Opetushallitus. Gummerus Kirjapaino Oy. Jyväskylä 2003, 279 s.
- 4 Junk, H. – Dorfer, T. – Stratz, K. – Lausch, B., Kohler Pappen installs the World's first Membrane Bioreactor with Integrated Reverse Osmosis. Allgemeine Papier-Rundschau Wellpappe Journal 4/2008, s. 44-46
- 5 Koskenhely, K., Refining of Chemical Pulp Fibres, Papermaking Part 1, Stock Preparation and Wet End, Toim. Paulapuro, H. Fapet Oy. Gummerus Kirjapaino Oy, 2. painos. Jyväskylä 2008, s.92-139
- 6 Laine, J. – Stenius, P., Internal Sizing of paper, Papermaking Chemistry, Toim. Alen, R. Fapet Oy. Gummerrus Kirjapaino Oy, 2. painos. Jyväskylä 2007, s.124-162
- 7 Nuortila-Jokinen, J. – Mänttari, M. – Huuhilo, T. – Kallioinen, M – Nyström, M., Water Circuit Closure with Membrane Technology in the Pulp and Paper Industry. Water Science and Technology Journal 3/2004, s. 217-227
- 8 Refining Technology, Pira Pulp and Paper guide series. Toim. Baker. C., Pira Int. Ltd., T.J.I Digital, Padstow, Cornwall, U.K. 2000, 197 s.
- 9 Rouvinen, P. – Wiksten, P., Analyytinen kemia, Kvantitatiivinen analyysi ja vesianalyysi, Ammattikasvatusthallitus, VAPK-kustannus, Valtion painatuskeskus, Helsinki 1990, 79 s.
- 10 Seppälä M. J. (toim.) – Klemetti U – Kortelainen V-A. – Lyytikäinen, J. – Siitonen, H. – Sironen, R., Paperimassan valmistus, Kemiallinen metsäteollisuus 1, Opetushallitus, Gummerus Kirjapaino Oy, 2.-3. painos, Saarijärvi 2004, 196 s.
- 11 Stetter, A., Water Circuits. Handbook of Paper and Board, Toim. Holik, H., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Druckhaus Diesbach GmbH. Weinheim, Germany 2006, 505 s.

- 12 Water Supply and Treatment, 2nd Edition, TAPPI Project. Toim. Walters, J., TAPPI PRESS, Atlanta, U.S.A. 2002, 87 s.
- 13 Water Use Reduction in the Pulp and Paper Industry, Second Edition. Paprican. Toim. Browne, T. PAPTAC, Montreal, Canada 2001, 172 s.
- 14 Zippel, F., Water Management in Paper Mills, Druckerei Theilacker GmbH, Herbrechtingen-Bolheim, Germany 2001, 333 s.

Painamattomat lähteet

- 15 Kaasalainen, J., Voimalaitoksen vedenkäsittelyn uudet menetelmät. Kandidaatintyö. Lappeenrannan teknillinen yliopisto. Energia- ja ympäristötekniikan osasto. Lappenranta 2007, 33 s.
- 16 Käsikirja kalkin käytöstä veden puhdistuksessa. Partek Nordkalk Oy Ab. Toim. Kjell Weppling. 1. painos 1998
- 17 Rantala, M., Kalkkikivirouheella suoritettavan alkaloinnin optimoiminen. Opinnäytetyö. Tampereen ammattikorkeakoulu. Kemiantekniikan koulutusohjelma. Tampere 2007, 46 s.
- 18 Vehmas, S., Paperiteollisuuden automaatio. Kurssimateriaali. Tampereen ammattikorkeakoulu. Paperitekniikan koulutusohjelma. Tampere 2006.

Sähköiset lähteet

- 19 2- Lime soda ash water treatment method, APEC. [www-sivu]. [viitattu 21.2.2009] Saatavissa: <http://www.freedrinkingwater.com/water-education2/410-lime-soda-water.htm>
- 20 ABB AW100 – Water Hardness Monitors (analysointorit), Instruction Manual. [PDF-tiedosto]. ABB Ltd., 6/08. [viitattu 22.2.2009] Saatavissa: [http://library.abb.com/global/scot/scot203.nsf/veritydisplay/0cf13008da76a61fc1257478002b3df9/\\$File/IM_AW101_2.pdf](http://library.abb.com/global/scot/scot203.nsf/veritydisplay/0cf13008da76a61fc1257478002b3df9/$File/IM_AW101_2.pdf)
- 21 Ahonen, M. ym., Suomalaisen talousveden laatu raakavedestä kuluttajan hanaan vuosina 1999 – 2007, Vesi-instituutin julkaisuja 4. [pdf-tiedosto]. Vesi-instituutti/Prizztech Oy, Turku 2008. [viitattu 20.2.2009] Saatavissa: <http://www.prizz.fi/linkkitiedosto.aspx?taso=2&id=217&sid=505>
- 22 Knowpap, Paperin ja automaation oppimisympäristö, versio 10.0. (11/08) VTT tuotteet ja tuotanto, Prowledge Oy.
- 23 Munich City Utilities SWM – M-Wasser. [www-sivu]. [viitattu 18.2.2009] Saatavissa: <http://www.swm.de/en/products/mwasser.html>

- 24 Mäkelä, M., Määritelmiä – oppimateriaaliproto. [www-sivu], Plone 2007. [viitattu 18.2.2009] Saatavissa: http://virtuaaliyliopisto.jyu.fi/oppi/ako/Sanasto/document.2007-04-24.1027628888/document_view
- 25 Pat. DE. WO/2008/132228. A method for reducing the energy consumption at the refining of a pulp suspension in a papermaking process and use of sodium bicarbonate in papermaking. DE (Linde Aktiengesellschaft; Munich., Papierfabrik August Koehler AG; Oberkirch., Schmid, L.; Oberweiss., Jansson, E.; Grasbrunn., Jankowiak, R.; Oppenau.). App. PCT/EP2008/055340, 30.4.2008. Publ. 6.11.2008, 16s. [www-sivu]. [pdf-tiedosto]. [viitattu 20.2.2009] Saatavissa: <http://v3.espacenet.com/publicationDetails/biblio?CC=WO&NR=2008132228A1&KC=A1&FT=D&date=20081106&DB=&locale=>
- 26 Pat. SE. WO/1987/006280. Method of reducing the energy consumption at the refining of cellulose-containing material. SE (Engstrand, P. etc.). App. PCT/SE1987/000193, 15.04.1987. Publ. 22.10.1987. [www-sivu]. [viitattu 20.2.2009] Saatavissa: <http://www.wipo.int/pctdb/en/wo.jsp?wo=1987006280>
- 27 Tampereen vesi, yleisesite. [pdf-tiedosto]. [viitattu 20.2.2009] Saatavissa: http://www.tampere.fi/tiedostot/5okMTckgF/Tampereenvesi_yleisesite.pdf
- 28 Tilastotiedot 2007. [pdf-tiedosto] Tampereen Vesi. Tampere 2007. [viitattu 20.2.2009] Saatavissa: http://www.tampere.fi/tiedostot/5xam2K7kl/tilastotiedot_2007.pdf
- 29 Tyystjärvi, K., Vesitutkimus 1.0. [pdf-tiedosto]. Heureka. [viitattu 21.2.2009] Saatavissa: http://www.heureka.fi/attachments/vesitutkimus_1.0suo.pdf
- 30 Veden kalsiumin ja magnesiumin summan määrittäminen, Opetushallitus. [www-sivu]. [viitattu 18.2.2009] Saatavissa: http://www.edu.fi/oppimateriaalit/laboratorio/ymparistoanalyysit_veden_kalsiumin_ja_magnesiumin_summa.html
- 31 Vesi, Nordkalk Oyj. [www-sivu]. [viitattu 20.2.2009] Saatavissa: <http://www.nordkalk.fi/default.asp?viewID=708>

LIITTEET

- 1 Vesien kemialliset ominaisuudet ja raaka-ainelisyökset
- 2 Sakeustarkastus- ja suotautuvuusmittaukset
- 3 Hyväksytyjen arkkien tilastollinen tarkastelu
- 4 Arkkien optiset ominaisuudet
- 5 Lujuusmittausten tulokset

Taulukko Vesien kemialliset ominaisuudet ja vesiin lisätyt kemikaalit

Suureet	Käänteisosmoosi (P)	mitattu verkostovesi (C)	Käsittely verkostovesi * (tilastot)	Keinotekoinen kova vesi				keskiarvo
				sanko 1	sanko 2	sanko 3	sanko 4	
Tilavuus, l	kap. 16 Vh	∞		50 ±0,2	50 ±0,2	30 ±0,2	30 ±0,2	16,69
Lämpötila, °C	20 ±1	20 ±1		20 ±1	20 ±1	20 ±1	20 ±1	7,7
pH	6,29	7,5	8,5	7,83	7,82	8,05	7,7	7,85
Kokonaiskovuus, °dH ¹	0	4,4	3,6	16,02	16,02	16,13	18,60	16,69
1. titraus laskettu kovuus	0	4,3	max 3,8	17,25	17,47	16,8	18,37	
2. titraus laskettu kovuus	0	4,4	min 3,4	14,78	14,56	15,46	18,82	15,79
Sähkönjohtokyky, µS/cm	4	231	157 (25 °C)	554	609	626	807	649

Raaka-aine lisäykset

CaCO ₃ , g	13,25	13,25	7,95	7,95
MgCO ₃ , g	1,62	1,63	0,97	0,97
HCl (36 %), ml	10	10	6	10

* Vertailuarvoina käytettyä Tampereen veden, Ruskon vedenpuhdistuslaitoksen käyttötarkkailun arvoja 2007 /28/

Taulukko Kovuuden luokittelusta

Luokittelu	Enimmäispehmeä	Pehmeä	Keskikova	Kova	Erittäin kova
mmol /dm ³	0,0 - 0,3	0,3 - 0,9	0,9 - 1,8	1,8 - 3,8	3,8 -
°dH	0 - 2	2 - 5	5 - 10	10 - 21	21 -

Taulukko Kovuuden määrittelysten titrausten reagenssikulutukset

Titriplex III	kulutus, ml			
	sanko 1	sanko 2	sanko 3	sanko 4
verkostovesi	25	25	25	25
näyte, ml	100	25	25	25
1. / pysyvä	1. / pysyvä	1. / pysyvä	1. / pysyvä	1. / pysyvä
1. titraus	7,8 / 7,8	6,5 / 7,7	6,6 / 7,8	6,8 / 7,5
2. titraus	7,85 / 7,85	5,9 / 6,6	6,4 / 6,5	6,4 / 6,9
				7,5 / 8,4

¹ Laskettu yli 3 min kestävästä titrauskohdistista

² Pienempien eli todennäköisimpien kovuuksien keskiarvo

Taulukko Sakeusmittaukset ja suotautuvuusarvot eri kovuuksisilla vesillä tehdyille mäntysulfaatin jauhatuspisteille

<i>KP</i>	sakeus, g/l laskettu näytteestä 100 ±3ml	Schopper-Riegler -luku 2 mittausta?	Schopper-Riegler -luku sakeuskorjattu ? keskiarvosta	Toteutunut arkin neliöpaino k.a. g/m ²
P30*	1,9	18 / 18	18,5	66,81
P60*	2,2	22 / 22	20,6	71,20
P30 U	2,1	17 / 17	16,4	
P60 U	2,1	21 / 20	19,8	
C30*	2,0	15 / 15	15	65,63
C60*	2,2	17 / 17	15,9	69,68
K30	2,0	14,5 / 14,5	14,5	
K60	2,2	17,5 / 17,5	16,4	71,86
<i>KP</i>	sakeus, g/l laskettu näytteestä 100 ±3ml	Freeness -luku 2 mittausta?	Freeness -luku sakeuskorjattu ?keskiarvosta	
P30*	3,2	545 / 545	557	
P60*	3,2	485 / 485	499	
P30 U	3,0	565 / 570	568	
P60 U	3,3	490 / 500	515	
C30*	3,3	600 / 595	614	
C60*	3,2	555 / 555	567	
K30	3,0	630 / 620	625	
K60	2,9	580 / 580	574	

* sakeustarkastuksen näyte 200 ±5ml

KP = koepiste

P = pehmeä vesi (käänteisosmoosi)

C = verkostovesi

K = kova vesi

30 = jauhatus min

60 = jauhatus min

Taulukko Neliömässät eri kovuuksilla vesillä tehtyjen mäntysulfaatin jauhatuspisteiden arkeille

arkki	arkin paino, g	arkin neliömassa	Tilastollinen tarkastelu			Pinopaksuus 5 arkkia
P30 koepiste		g/m ²				
1	1,616	67,26	keskiarvo			
3	1,612	67,10	66,81			
4	1,594	66,35	keskihajonta	mediaani	Varmuusväli 99,9%	
5	1,620	67,43	0,673	67,06	alaraja	
6	1,622	67,51	minimi	variaatiokerroin, %	65,91	
7	1,606	66,85	65,56	1,008	yläraja	
9	1,620	67,43	maksimi		67,71	
10	1,611	67,06	67,51			
11	1,580	65,76	otoskoko	otoskoon neliöjuuri	otoksia varmuus-	Pinopaksuus k.a. µm
12	1,575	65,56	11	3,31662479	välin sisällä	650
13	1,600	66,60			9	
P60						
2	1,723	71,72	keskiarvo			
3	1,720	71,59	71,20			
5	1,712	71,26	keskihajonta	mediaani	Varmuusväli 99,9%	
6	1,712	71,26	0,593	71,30	alaraja	
7	1,720	71,59	minimi	variaatiokerroin, %	70,46	
8	1,734	72,17	70,39	0,833	yläraja	
9	1,720	71,59	maksimi		71,94	
10	1,692	70,43	72,17			
12	1,691	70,39	otoskoko	otoskoon neliöjuuri	otoksia varmuus-	Pinopaksuus k.a. µm
13	1,694	70,51	12	3,464101615	välin sisällä	620
14	1,695	70,55			9	
15	1,714	71,34				
C30						
1	1,565	65,14	keskiarvo			
2	1,588	66,10	65,63			
4	1,574	65,52	keskihajonta	mediaani	Varmuusväli 99,9%	
5	1,583	65,89	0,385	65,81	alaraja	
8	1,582	65,85	minimi	variaatiokerroin, %	65,07	
9	1,564	65,10	65,10	0,587	yläraja	
11	1,585	65,97	maksimi		66,19	
12	1,582	65,85	66,10		otoksia varmuus-	Pinopaksuus k.a. µm
13	1,564	65,10	otoskoko	otoskoon neliöjuuri	välin sisällä	640
14	1,580	65,76	10	3,16227766	10	
C60						
1	1,682	70,01	keskiarvo			
2	1,656	68,93	69,68			
3	1,689	70,30	keskihajonta	mediaani	Varmuusväli 99,9%	
6	1,653	68,80	0,737	69,89	alaraja	
7	1,689	70,30	minimi	variaatiokerroin, %	68,69	
8	1,701	70,80	68,60	1,058	yläraja	
9	1,689	70,30	maksimi		70,66	
10	1,664	69,26	70,80		otoksia varmuus-	Pinopaksuus k.a. µm
12	1,664	69,26	otoskoko	otoskoon neliöjuuri	välin sisällä	620
13	1,679	69,89	11	3,31662479	9	
14	1,648	68,60				
K60						
1	1,724	71,76	keskiarvo			
2	1,738	72,34	71,86			
3	1,712	71,26	keskihajonta	mediaani	Varmuusväli 99,9%	
5	1,754	73,01	0,615	71,74	alaraja	
7	1,723	71,72	minimi	variaatiokerroin, %	71,10	
8	1,727	71,88	71,22	0,856	yläraja	
9	1,732	72,09	maksimi		72,63	
10	1,711	71,22	73,01		otoksia varmuus-	Pinopaksuus k.a. µm
11	1,715	71,38	otoskoko	otoskoon neliöjuuri	välin sisällä	650
12	1,751	72,88	12	3,464101615	10	
14	1,711	71,22				
15	1,720	71,59				

Taulukko Optisia ominaisuuksia mäntysulfaattisellun jauhatuspisteiden arkeista, muuttujana veden kovuus

66,81 g/m ²							
P30	<i>määreet</i>	<i>keskiarvo otosk. 10</i>	<i>minimi</i>	<i>maksimi</i>	<i>keskihajonta</i>	<i>variaatiokerroin, %</i>	
väri-vaaleus, %	Y, D65/10	91,69	91,54	91,86	0,11	0,12	
ISO-vaaleus, %	R457, C/2 +UV	86,89	86,59	87,11	0,14	0,16	
	R457, C/2 -UV	86,73	86,47	86,93	0,13	0,15	
vaaleusvaikutelma	L*, D65/10	96,69	96,63	96,76	0,04	0,04	
värisävy	a*, D65/10	-0,50	-0,52	-0,47	0,01	2,00	
	b*, D65/10	3,99	3,88	4,13	0,07	1,75	
valonsironta, m ² /kg		30,74	30,03	31,32	0,54	1,76	
valonabsorptio, m ² /kg		0,11	0,1	0,11	0	0,00	
opasiteetti, %	huom! Otokoko 5	72,65	72,1	73,09	0,42	0,58	
71,20 g/m ²							
P60	<i>määreet</i>	<i>keskiarvo otosk. 10</i>	<i>minimi</i>	<i>maksimi</i>	<i>keskihajonta</i>	<i>variaatiokerroin, %</i>	
väri-vaaleus, %	Y, D65/10	91,74	91,67	91,81	0,04	0,04	
ISO-vaaleus, %	R457, C/2 +UV	86,63	86,53	86,69	0,05	0,06	
	R457, C/2 -UV	86,48	86,37	86,56	0,06	0,07	
vaaleusvaikutelma	L*, D65/10	96,71	96,69	96,74	0,02	0,02	
värisävy	a*, D65/10	-0,65	-0,67	-0,62	0,01	1,54	
	b*, D65/10	4,25	4,21	4,29	0,02	0,47	
valonsironta, m ² /kg		28,12	27,54	28,56	0,39	1,39	
valonabsorptio, m ² /kg		0,1	0,09	0,1	0	0,00	
opasiteetti, %	huom! Otokoko 5	72,05	71,55	72,41	0,33	0,46	
65,63 g/m ²							
C30	<i>määreet</i>	<i>keskiarvo otosk. 10</i>	<i>minimi</i>	<i>maksimi</i>	<i>keskihajonta</i>	<i>variaatiokerroin, %</i>	
väri-vaaleus, %	Y, D65/10	90,47	89,87	91,04	0,41	0,45	
ISO-vaaleus, %	R457, C/2 +UV	85,39	84,58	86,12	0,55	0,64	
	R457, C/2 -UV	85,23	84,41	85,95	0,55	0,65	
vaaleusvaikutelma	L*, D65/10	96,19	95,94	96,43	0,17	0,18	
värisävy	a*, D65/10	-0,45	-0,48	-0,4	0,03	6,67	
	b*, D65/10	4,26	4,11	4,51	0,15	3,52	
valonsironta, m ² /kg		30,25	29,84	30,93	0,42	1,39	
valonabsorptio, m ² /kg		0,14	0,14	0,14	0	0,00	
opasiteetti, %	huom! Otokoko 5	72,47	72,14	73	0,33	0,46	
69,68 g/m ²							
C60	<i>määreet</i>	<i>keskiarvo otosk. 10</i>	<i>minimi</i>	<i>maksimi</i>	<i>keskihajonta</i>	<i>variaatiokerroin, %</i>	
väri-vaaleus, %	Y, D65/10	90,95	90,81	91,05	0,08	0,09	
ISO-vaaleus, %	R457, C/2 +UV	85,44	85,16	85,62	0,14	0,16	
	R457, C/2 -UV	85,29	85,01	85,48	0,15	0,18	
vaaleusvaikutelma	L*, D65/10	96,39	96,33	96,43	0,03	0,03	
värisävy	a*, D65/10	-0,44	-0,47	-0,4	0,02	4,55	
	b*, D65/10	4,57	4,47	4,67	0,06	1,31	
valonsironta, m ² /kg		27,69	26,98	28,11	0,44	1,59	
valonabsorptio, m ² /kg		0,11	0,11	0,12	0	0,00	
opasiteetti, %	huom! Otokoko 5	71,44	70,8	71,8	0,39	0,55	
71,86 g/m ²							
K60	<i>määreet</i>	<i>keskiarvo otosk. 10</i>	<i>minimi</i>	<i>maksimi</i>	<i>keskihajonta</i>	<i>variaatiokerroin, %</i>	
väri-vaaleus, %	Y, D65/10	89,25	88,9	89,66	0,25	0,28	
ISO-vaaleus, %	R457, C/2 +UV	83,11	82,58	83,7	0,33	0,40	
	R457, C/2 -UV	82,95	82,49	83,51	0,3	0,36	
vaaleusvaikutelma	L*, D65/10	95,68	95,54	95,85	0,1	0,10	
värisävy	a*, D65/10	-0,04	-0,08	0,02	0,03	75,00	
	b*, D65/10	5,09	4,91	5,33	0,12	2,36	
valonsironta, m ² /kg		29,25	28,96	29,78	0,35	1,20	
valonabsorptio, m ² /kg		0,17	0,17	0,18	0	0,00	
opasiteetti, %	huom! Otokoko 5	74,83	74,6	75,26	0,28	0,37	

Taulukko Lujuusarvoja kolmella kovuudeltaan poikkeavilla vesillä jauhetuilla ja valmistetuilla mäntysulfaattiselluarkeilla

koepiste	P30	P60	C30	C60	K60
Repäisylujuus, mN	66,81 g/m ²	71,20 g/m ²	65,63 g/m ²	69,68 g/m ²	71,86 g/m ²
1.	5159	4753	4258	4304	4478
2.	4736	4386	4422	4437	4949
3.	4104	4538	5259	4274	4620
4.	4283	4523	4457	4219	4614
5.		5249		4070	4588
<i>otoskoko</i>	4	5	4	5	5
<i>keskiarvo, mN</i>	4571	4690	4599	4261	4650
<i>minimi</i>	4104	4386	4258	4070	4478
<i>maksimi</i>	5159	5249	5259	4437	4949
<i>keskihajonta, mN</i>	474	339	448	133	177
<i>variaatiokerroin, %</i>	10,37	7,23	9,75	3,13	3,80
koepiste	P30	P60	C30	C60	K60
<i>kaikissa 10 otosta</i>	66,81 g/m ²	71,20 g/m ²	65,63 g/m ²	69,68 g/m ²	71,86 g/m ²
Vetolujuus					
<i>keskiarvo, kN/m</i>	2,98	4,26	2,95	4,26	4,1
<i>variaatiokerroin, %</i>	3,76	3,77	3,11	4,2	4,11
<i>keskihajonta, kN/m</i>	0,11	0,16	0,09	0,18	0,17
Vetolujuusindeksi					
<i>keskiarvo, Nm/g</i>	44,6	59,9	45,1	61,1	57,0
<i>variaatiokerroin, %</i>	3,76	3,77	3,11	4,2	4,11
<i>keskihajonta, Nm/g</i>	1,7	2,3	1,4	2,6	2,3
Murtositkeys					
<i>keskiarvo, J/m</i>	1,018	0,548	1,047	0,451	0,604
<i>variaatiokerroin, %</i>	12,6	10,2	6,4	14,7	10,1
<i>keskihajonta, J/m</i>	0,128	0,056	0,067	0,066	0,061
Murtositkeysindeksi					
<i>keskiarvo, mJm/g</i>	15,3	7,7	16,0	6,5	8,4
<i>variaatiokerroin, %</i>	12,58	10,2	6,43	14,7	10,09
<i>keskihajonta, mJm/g</i>	1,92	0,79	1,03	0,95	0,85
Z-suuntainen					
<i>keskiarvolujuus, kPa</i>	305	444	296	429	428
<i>variaatiokerroin, %</i>	8,2	3,6	3,8	4,9	5,4
<i>keskihajonta, kPa</i>	25	16	11	21	23
<i>repeämisaika, s, k.a.</i>	0,2	0,23	0,19	0,23	0,22