

SAIMAAN AMMATTIKORKEAKOULU  
Tekniikka Imatra  
Paperitekniikka  
Kuidutustekniikka

Tero Pulkkinen

# **ALKALIANNOKSEN VAIKUTUS SULFAATTISELLUN KUITUSAANTOON JA PAPERITEKNISIIN OMINAISUUKSIIN**

Opinnäytetyö 2010

## TIIVISTELMÄ

Tero Pulkkinen

Alkaliannoksen vaikutus sulfaattisellun kuitusaantoon ja paperitekniisiin ominaisuuksiin, 48 sivua, 3 liitettä.

Saimaan ammattikorkeakoulu Imatra

Tekniikka, Paperitekniikka

Kuidustusteniikka

Ohjaaja: Yliopettaja, DI Yrjö Haverinen

Opinnäytetyön tavoitteena oli tutkia alkaliannoksen vaikutusta mäntysulfaattimassan keittosaantoon ja paperitekniisiin ominaisuuksiin kolmella eri annostasolla: 18 %, 20 % ja 22 %. Muut sulfaattikeiton muuttujat eli keittolämpötila, keittoaika, keittolipeän sulfiditeetti, neste-puusuuhde ja hakkeen palakoko pidettiin vakioina kaikissa keitoissa. Tutkittava puuraaka-aine oli paikallisen sellutehtaan käyttämä mäntykuitupuu, joka oli haketettu tehtaalla. Keittoja varten tehdashakkeesta seulottiin pois ylisuuret ja pienet jakeet paperilaboratorion Williams-koeseulalla. Jaksottaiset eräkeitot tehtiin paperilaboratorion pakkokiertokeittimellä. Kaikista keitoista otettiin keiton päätyttyä mustalipeänäytteet, joista tutkittiin jäännösalkalipitoisuudet. Keitetyt ja pestyt massat kuidutettiin laboratoriolevyjauhimmalla ja lajiteltiin tasorakosihdillä. Massasaannot laskettiin lajitinsihdin läpäisseelle jakeelle, tikkujakeelle ja kokonaismassamäärälle. Tikuttomista massoista määritettiin massan suotautuvuus SR-lukuna, ligniinipitoisuus kappalukuna sekä kuitupituudet FS-300 -kuidunpituusmittarilla. Tikuttomista massoista tehtiin pyöreät näytearkit RapidKoethen-alipainekuivaimella paperitekniisten ominaisuuksien määrittämiseksi varten. Arkkien tavoitepainot olivat  $80 \text{ g/m}^2$  ja arkeista mitattiin peruslujuuksina veto-, repäisy- ja puhkaisulujuudet. Näiden lisäksi näytearkeista määritettiin vaaleus, opasiteetti, ilmanläpäisevyys ja karheus.

Massojen kovuusluvut laskivat alkaliannoksen kasvaessa teorian mukaisesti. Näytearkkien pinta- ja optiset ominaisuudet olivat tavanomaiset. Massojen paperitekniset peruslujuudet kappaluvun funktiona noudattivat teoriaa tutkituilla alakaliannosalueilla ja lujuusmaksimi saavutettiin 22 % alkaliannoksella. Kuitusaannot eivät kehittyneet odotusten mukaisesti eli saannot eivät kasvaneet loogisesti kappaluvun funktiona tutkitulla alueella. Poikkeamia selittävät ilmeisimmin mittausepä-tarkkuudet kuiva-ainemäärityksissä.

Asiasanat: alkaliannos, kappaluku, lujuudet, saanto, sellun keitto

## ABSTRACT

Tero Pulkkinen

The Effect of the Alkali Dosage on the Fibre Yield and the Paper Properties of the Sulphate Pulp, 48 pages, 3 appendices

Saimaa University of Applied Sciences, Imatra

Paper Technology

Fibre Technology

Bachelor's Thesis 2010

Instructor: Mr Yrjö Haverinen, MSc, Senior Lecturer, Saimaa UAS

The purpose of the study was to find out the effect of the alkali dosage on the fibre yield and paper properties of the sulphate pulp by three different dosage levels 18%, 20% and 22%. Other variables in the sulphate cooking: the cooking temperature and time, the sulphidity of the cooking liquor, the liquor - wood ratio and the chip size were constant in all examined cooks.

The study was commissioned by Saimaa University of Applied Sciences.

The used pulpwood as rawmaterial was Scandinavian pine which was chipped in the local factory. Before digest the mill chips were homogenized by Williams laboratory screener so that over and small sized chips were screened out. The batch cooks were digested by the forced circulated laboratory digester. The concentration of the residual alkaline in black liquor was sampled and analyzed after each cook. The cooked and washed pulps were defibrated by the laboratory disc refiner and homogenized by plane screener. The pulp yield of the accepted pulp, the rejected pulp and the total pulp were determined. The next pulp properties were analyzed for accepted pulps ; the SR drainability, the lignin content as a function of the kappa number and FS-300 fiberlength. To test paper properties the pulp sheets were made from shivesless pulps by Rapid-Koethen sheet former and vacuum dryer. The target sheet weight was 80 g/m<sup>2</sup> and the next paper properties were determined on pulp sheets ; the tensile, tear and burst strength as basic strengths and as optical properties the brightness, opacity, roughness and air permeability.

The surface and optical properties of the pulp sheets were conventional. The basic paper strengths of the pulp sheets were normal as function of kappa numbers and a maximum strength was reached by the alkali dosage 22%. There was some deviation in the course of the pulp yields as a function of the kappa numbers. It is most likely that the main reason for the deviation of the pulp yield is an inaccuracy when measuring dry content of the pulp.

Keywords: Alkali Dosage, Cooking, Kappa Number, Pulp Yield, Strength

# SISÄLTÖ

## TIIVISTELMÄ

## ABSTRACT

1 JOHDANTO .....	- 6 -
2 PUURAAKA-AINE.....	- 7 -
2.1 Puun rakenne .....	- 7 -
2.2 Puukuidut .....	- 9 -
3 HAKKEEN VAIKUTUS KEITTOON.....	- 10 -
4 KEITTOON VAIKUTTAVAT MUUT TEKIJÄT.....	- 11 -
4.1 Keittoaika ja lämpötila .....	- 11 -
4.2 Neste-puusuuhde .....	- 12 -
4.3 Keittonesteen koostumus .....	- 12 -
4.4 Sulfiditeetti.....	- 14 -
4.5 Alkalisuhde .....	- 14 -
4.6 Keiton kemiaa.....	- 15 -
4.6.1 Ligniinin reaktiot.....	- 15 -
4.6.2 Hiilihydraattien reaktiot.....	- 16 -
4.6.3 Pihkan reaktiot .....	- 17 -
4.7 Keiton vaikutus kuituominaisuuksiin .....	- 17 -
5 HAKKEEN SEULONTA .....	- 18 -
6 VALKOLIPEÄN TITRAUS .....	- 19 -
7. KEITTO.....	- 20 -
7.1 Keittolaskut.....	- 20 -
7.2 Sellunkeitto.....	- 21 -
8 KEITON JÄLKEISET MÄÄRITYKSET .....	- 23 -
8.1 Mustalipeän (ML) jäännösalkali .....	- 23 -
8.2 Massan kuidutus ja lajittelu.....	- 24 -
8.3 Saanto .....	- 26 -
8.4 Kappaluku .....	- 27 -
8.5 Schopper-Riegler-luku.....	- 28 -
8.6 Kuitupituus.....	- 30 -
9 MASSOJEN PAPERITEKNISET OMINAISUUDET .....	- 31 -
9.1 Arkkien valmistus .....	- 31 -
9.2 Paksuus.....	- 32 -
9.3 Neliömassa.....	- 32 -
9.4 Tiheys ja bulkki.....	- 33 -
9.5 Vaaleus ja opasiteetti .....	- 35 -
9.6 Vetolujuus ja vetoindeksi .....	- 36 -
9.7 Repäisyjujuus .....	- 38 -
9.8 Puhkaisulujuus .....	- 40 -
9.9 Ilmanläpäisevyys ja karheus.....	- 41 -
10 TULOSTEN TARKASTELU JA YHTEENVETO .....	- 43 -

## LÄHTEET

## LIITTEET

Liite 1 Vaaleus ja opasiteetti, mittausraportti

Liite 2 Kuitupituus, mittausraportti

Liite 3 Valkolipeän titrausohje

## Käsitteet

AA	Aktiivialkali
Aksepti	Hyväksytty jae
Bulkki	Näytearkin tiheyden käänteisarvo
Desintegraattori	Kuitusulpun hajotin
EA	Tehollinen alkali
H-tekijä	Sulfaattikeiton ohjaussuure, jolla hallitaan samanaikaisesti sekä keittolämpötila että –aika
Hygroskooppinen	Vettä itseensä imevä materiaali
Kappaluku	Paperimassan ligniinipitoisuuden mitta
Rejekti	Hylätty jae
Saanto	Prosessista saatu kuitumäärä, jota on verrattu keittoprosessiin syötettyyn puumäärään
Sentrifuugi	Paperimassan kuivauksessa käytetty keskipakoislisko
SR-luku	Schopper-Riegler-luku kuvaa kuitusulpun vedenpoistoa
S	Sulfiditeetti, joka ilmoittaa keittonesteen rikkipitoisuuden
TA	Kokonais alkali

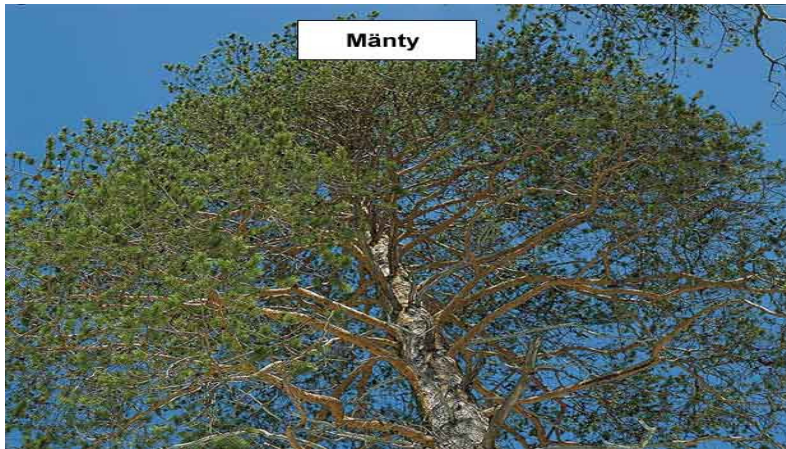
## 1 JOHDANTO

Opinnäytetyössä on tarkoitus tutkia alkaliannoksen vaikutusta sulfaattisellun keittoon ja paperitekniisiin ominaisuuksiin. Sulfaattikeittoon vaikuttavia tekijöitä ovat valkolipeän määrä, väkevyys ja sulfiditeetti, puulaji, sen laatu ja siitä valmistettu hake. Lisäksi keittoa ohjataan H-tekijällä, joka huomioi sekä keittoajan ja keittolämpötilan vaikutuksen. Alkaliannoksen vaikutus sellun omaisuuksiin pyritään nostamaan esiin, kun muiden keittotekijöiden vaikutukset on vakioitu. Hakkeeksi valitaan mäntytehdashake, joka seulotaan laboratorioreikäseulalla. Sellun keitto tehdään pakkokiertokeittimellä Saimaan ammattikorkeakoulun paperilaboratoriossa. Keittolämpötilaksi vakioidaan 170 °C ja H-tekijäksi 1600. H-tekijän avulla lasketaan tarvittava keittoaika. Kun alkaliannosta nostetaan, niin massasaannon pitäisi laskea ja keitonesteiden jäännösalkalin kasvaa, kun muut keittomuuttujat pidetään vakioina. Alkaliannoksiksi valitaan 18 %, 22 % ja 26 %.

Alkaliannoksen kasvaessa massan kappaluvun pitäisi laskea, koska puusta liukeneva ligniinimäärä kasvaa. Kappaluku kertoo massassa olevan ligniinimäärän ja mitä pienempi kappaluku on, sitä enemmän puusta on liuotettu ligniiniä. Keitetyistä massoista tutkitaan niiden suotautumisvastus Schopper-Riegler (SR)-menetelmällä ja kuitupituus. Sellunkeitossa tapahtuvat reaktiot vaikuttavat sellun ominaisuuksiin, joita myös tässä työssä pyritään selvittämään. Selvitystyö edellyttää, että erilailla keitetyistä massoista tehdään näytearkit, joiden paperiteknisistä ominaisuuksista tutkitaan mm. pintaominaisuudet sekä yleisimmät lujuusominaisuudet ja optiset ominaisuudet.

## 2 PUURAAKA-AINE

Työssä käytettiin puuraaka-aineena kotimaista mäntyä (*Pinus Silvestris*), kuva 2.1. Männyn kiertoaika Etelä-Suomen talousmetsässä on yleensä 60–100 vuotta ja Pohjois-Suomessa enemmän. Ensiharvennus tehdään 30–40 vuoden iässä. Mäntykuitupuuksi kelpaa runko, jonka latvaläpimitta on vähintään 7 cm. Rungon maksimiläpimitta vaihtelee tehdaskohtaisesti ja sellutehtaalla ylisuurten puiden käsittely aiheuttaa tavallisesti ylimääräisiä kustannuksia. Lahopuuta voidaan laatuvaatimusten mukaisesti käyttää rajoitetusti haketukseen. (Kellomäki 2000, 376 – 377.)



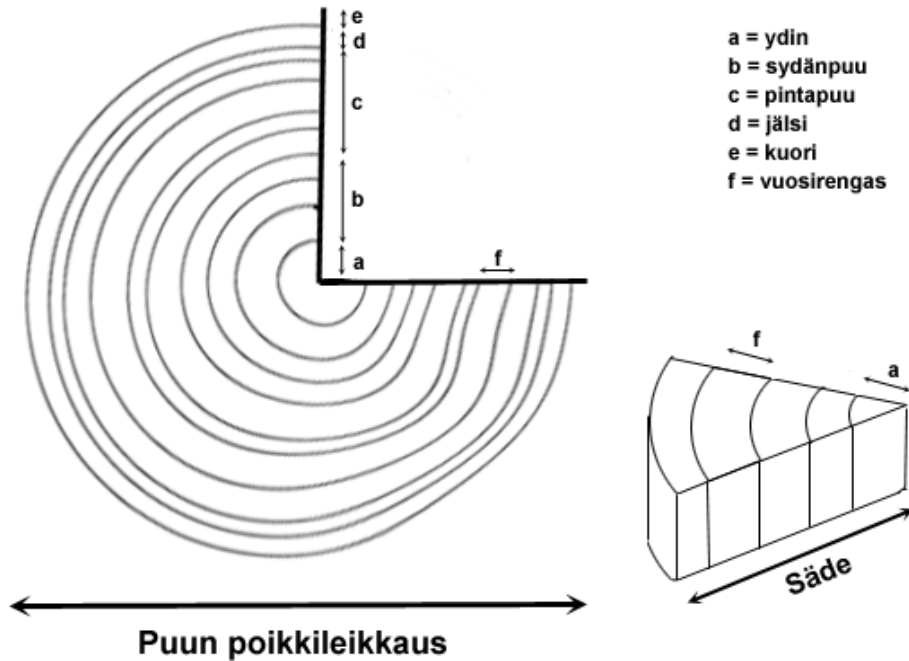
Kuva 2.1 Kasvava mänty (KnowPulp 5.0)

Lahopuun kuitusaanto on terveeseen puuaineeseen verrattuna huonompi ja lahopuusta keitetyn massan lujuusominaisuudet ovat heikommät.

### 2.1 Puun rakenne

Puu tarvitsee elääkseen valoa, vettä, hiilidioksidia ja maasta saatavia ravinto- ja hivenaineita. Ravintoaineet kulkevat veden mukana juuren ja pintapuun johtosolukkoa pitkin oksiin ja lehtiin. Puun sisällä oleva paine-ero on suuri, ja tämän takia puusolukon on oltava vahva ja tehokas. Veden haihtumisen myötä syntyy latvustoon alipaine, jonka avulla puu imee vettä ylöspäin. (Jääskeläinen 2007.)

Puun rakenne koostuu muodoltaan ja tehtäviltään erilaisista soluista. Puurungon keskellä oleva alue on ydin. Ytimen ympärillä on sydänpuuta, joka erottuu muusta puusta tummempana ytimen ympärillä. Puun seuraava kerros on pintapuu, joka ulottuu sydänpuusta jälsikerrokseen. Jälsikerros on elävää solukkoa, jossa tapahtuu puun leveyskasvu, kuva 2.2. Puun ulkokuori eli kaarna suojaa puuta hyönteis- ja sienituhoilta sekä muilta ulkoapäin tulevilta vaaroilta. (Jensen 1977.)



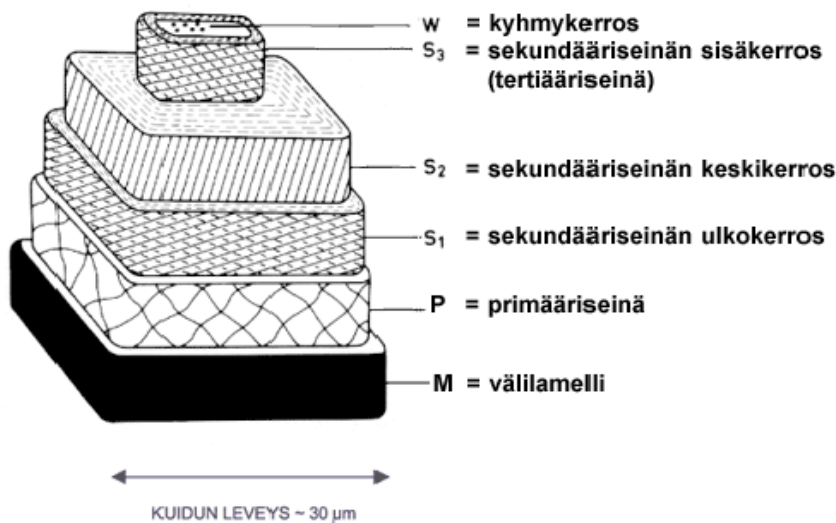
Kuva 2.2 Puun rungon osat (KnowPulp 5.0)

Puun vuosikasvussa eli – lustossa erotetaan kaksi toisistaan selvästi poikkeavaa osaa: kevät- ja kesäpuu. Kevätpuu on alkukesän kasvua, joka erottuu lustossa vaaleampana ja on tilavuudeltaan kesäpuuta suurempi. Kesäpuu on tummempaa ja kesäpuukuidut ovat jäykempiä, lyhyempiä ja paksuseinäisempiä kuin kevätpuukuidut. (Jensen 1977) Mitä enemmän sulfaattikeiton havupuuraaka-aineessa on pintapuuta ja kevätpuukuituja, sen lujempaa paperimassaa saadaan jatkojalostukseen.



## 2.2 Puukuidut

Havupuun solut koostuvat trakeideista ja tylppysoluista (kuva 2.3). Trakeideja on havupuusta 90–95 % puuaineesta ja tylppysoluja 5 – 10 %. Trakeidit ovat kuitumaisia puusoluja, joiden pituus on 2 – 4 mm ja leveys 0,02 – 0,04 mm. Havupuukuidut ovat piempiä kuin lehtipuukuidut (alle 2 mm), mikä selittää osaltaan havupuumassan parempia lujuusominaisuuksia lehtipuumassaan verrattuna. Kuidun seinämässä on monta eri kerrosta kuvan 2.3 mukaan. Soluseinämän paksuus vaihtelee vuodenajan ja solun tehtävän mukaan. (Isotalo 2004, 29 – 30.)



Kuva 2.3 Havupuusolun (trakeidin) rakenne (KnowPulp 5.0)

Soluseinä muodostuu selluloosasta, hemiselluloosasta ja ligniinistä. Selluloosa muodostaa rungon, jota muut rakenneaineet ympäröivät. Selluloosarunko muodostuu selluloosamolekyyleistä. Selluloosamolekyyli muodostuu noin kymmenestä tuhannesta glukoosiyksiköstä. (Isotalo 2004, 21 – 22.)

Sulfaattikeiton tavoitteena on liuottaa puukuituja toisiinsa sitova ligniini niin, että selluloosamolekyyliketju säilyy keitossa mahdollisimman ehyenä. Mitä pitempi molekyyliketju on keiton jälkeen sitä lujempaa paperimassaa saadaan jatkojalostukseen (Haverinen 2010). Soluseinä koostuu primääriseinästä ja sekundaariseinästä, jossa on kolme kerrosta eli ulko- keski- ja sisäseinä, sekä kyhmykerroksesta, kuva 4. Välilamelli kiinnittää kuidut toisiinsa eikä se kuulu varsinaiseen soluseinään. Välilamellin kemiallinen koostumus on pektiinejä, jotka muuttuvat ligniiniksi ajan kuluessa. Primääriseinä on kuidun uloin kerros ja se on ohut sekundääriseinään verrattuna. (Isotalo 2004, 29 – 30.)

Primääriseinä sisältää paljon ligniiniä ja amorfista hemiselluloosaa. Selluloosan osuus on primäärikerroksessa pieni. Sekundäärikerroksen sisä- ja ulkokerros ovat primäärikerroksen tavoin ohuita. Sekundäärikerroksen keskikerros on paksu ja selluloosan pitoisuus on korkea. Keskikerros antaa kuidulle lujuutta ja jäykkyyttä. Sekundääriseinän sisäkerroksen koostumus on samanlainen kuin ulkokerroksen. Kyhmykerros on vähiten tunnettu kerros, ja sen on todettu olevan liuottimia ja lahottajasieniä vastaan kestävämpi kuin muut soluseinän osat. (Isotalo 2004, 33.)

### **3 HAKKEEN VAIKUTUS KEITTOON**

Haketuksen tarkoituksena on tehdä tasalaatuista ja sopivan kokoista haketta jatko-prosessien tarpeisiin. Haketus tehdään yleensä kuoritulle puulle. Hakkeen optimikoko riippuu puulajista ja keittomenetelmästä. Hakkeen paksuus ja pituus vaikuttavat keittokemikaalien imeytymiseen ja sen myötä puuaineen keittymiseen. Pöllit on haketettava mahdollisimman hellävaraisesti pienin kuituvaurioin. Esimerkiksi tylsillä hakunterillä syntyy heikkolaatuista vaurioitunutta haketta. Hakkeen koko on aina kompromissi haketusprosessin mekaanisen kuituvaurion ja keittolipeän imeytyksen välillä. Sellunkeitossa hakkeen pituus on välillä 15–30 mm ja paksuus 4–5 mm. (Seppälä ym. 2005, 31.) Hakkeen optimaalinen paksuus olisi 2–3 mm, mutta ohuen hakkeen prosessointi nykyisissä keittosysteemeissä on ongelmallista. (Haverinen 2010)

Seulonnassa hakkeesta tehdään tasalaatuista. Hakkeesta poistetaan ylisuuri jae, purujae ja usein myös tikut. Suuren ja pienen jakeen välinen hyväksytyt jae keitetään. Ylisuuri hake haketetaan uudelleen tai murskataan pienemmäksi ja seulotaan uudelleen. Puru ja tikut poltetaan tai keitetään erillisessä purukeittimessä. Hakepaksuus on tärkein hakedimensio sulfaattikeitossa. Hakepaksuus vaikuttaa keittokemikaalien imeytymisen ohella lämmön siirtymiseen hakepalasen sisällä. Liian paksun hakkeen (yli 8 mm) sisäosat jäävät normaalikeitossa raaksi ja massan tikkupitoisuus kasvaa (Seppälä 2005, 34.)

## **4 KEITTOON VAIKUTTAVAT MUUT TEKIJÄT**

### **4.1 Keittoaika ja lämpötila**

Keiton nousuajan määrää hakkeen imeytymisaste ja -lämpö. Nousuaika alkaa 80 °C:ssa ja ligniinin liukeneminen alkaa noin 140 °C:ssa. Lämpötila on nostettava hitaasti kohti 140 °C keittonesteen hyvän imeytyksen varmistamiseksi. Muuten massan kuituminen jää epätäydelliseksi. Kun imeytys on onnistunut, voidaan lämpötilaa nostaa nopeammin 140 °C jälkeen keittolämpötilaan (Seppälä ym. 2005.)

Kettoa varten on asetettu kappatavoite, joka kertoo massan ligniinipitoisuuden keiton jälkeen. Tavoitteen saavuttamiseksi keittoa ohjataan H-tekijän avulla. H-tekijä kuvaa ajan ja lämpötilan yhteisvaikutusta keittoon. Suhteellisen reaktionopeuden arvo on 1, kun lämpötila on 100 °C, ja keiton suhteellinen reaktionopeus kasvaa nopeasti lämpötilan noustessa. Kun valkolipeäannos ja kokonais-H-tekijä pidetään vakioina eivät massasaanto ja kappaluku muutu vaikka käytetään erilaisia keittoaikoja ja – lämpötiloja. (Sulfaattikeitto 1997, 33–35.) Jos sulfaattimassan kuidutusaste on matala, niin kuituuntumista ja massan kuituominaisuuksia voidaan parantaa käyttämällä matalampaa keittolämpötilaa

165–170 °C havupuille. Korkean kuidutusasteen massoilla voidaan käyttää jopa 180 °C keittolämpötilaa. (Sulfaattikeitto 1999, 29.)

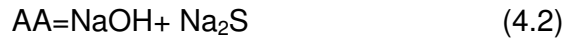
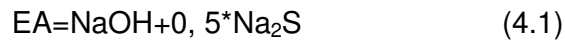
#### **4.2 Neste-puusuhde**

Neste-puusuhde ilmoittaa keiton kokonaisnestemäärän ja kuivaksi lasketun puun suhteen. Eräkeitossa käytetään yleensä neste-puusuhdeena 4:1. Syrjäytyseräkeitossa neste-puusuhde on suurempi 4,5:1 ja jatkuvassa keitossa se on tavallisesti pienempi, 3,5:1. Neste-puusuhdeessa on mukana hakevesi, keitossa tarvittava tuorelipeä ja täydennysneste, jolla säädetään kokonaisnestemäärä halutuksi. Liian pieni kokonaisnesteen määrä on usein syynä nesteen kierrätys- ja tyhjennysongelmiin sekä epätasaiseen lämpöprofiiliin keittimessä. Korkea neste-puusuhde parantaa keittonesteen imeytystä ja lämmön tasaista siirtymistä hakkeeseen, mutta lisää energiankulutusta keitossa. (Sulfaattikeitto 1999, 27 – 28.)

#### **4.3 Keittonesteen koostumus**

Sulfaattikeitossa puuaineen liuottamiseen käytetään valkolipeää, jonka aktiivisina kemikaaleina käytetään natriumhydroksidiä ja natriumsulfidia. Lisäksi valkolipeässä on ns. inerttejä yhdisteitä, jotka eivät liuota ligniiniä, esimerkiksi natriumsulfaattia ja muita inerttejä suoloja. Tehollinen alkali, aktiivialkali ja sulfiditeetti ovat tärkeimpiä keittoliuoksesta seurattavia ominaisuuksia. Tehollinen alkali kuvaa  $\text{OH}^-$  ja puolittaista  $\text{HS}^-$ -ionien määrää valkolipeässä (4.1), ja aktiivialkali kuvaa  $\text{OH}^-$  ja  $\text{HS}^-$  ionien yhteismäärää valkolipeässä (4.2). Kokonaisalkali sisältää kaikki natriumsuolat ja sulfiditeetti kertoo  $\text{HS}^-$  ionien määrän suhteessa  $\text{OH}^-$  ionien määrään (4.3). Keittokemikaalit jaetaan kolmeen pääryhmään, joita ovat kokonaisalkali (TA), tehollinen alkali (EA) ja aktiivi- eli vaikuttava alkali (AA). Natriumsulfidi nopeuttaa keittoreaktioita ja suojaaa kuituja estämällä hiilihydraattien liiallista pilkkoutumista. Natriumhydroksidi ( $\text{NaOH}$ ) kuluu melkein kokonaisuudessaan, mutta natriumsulfidi ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) vähemmän,

jolloin sulfiditeetti (S) kasvaa keiton edetessä. Ligniinin reaktiot kasvavat sulfiditeetin kasvaessa. (Sixta 2006, 113 – 114.)



$$S = \frac{100 \cdot Na_2S}{Na_2S + NaOH} \quad (4.3)$$

Valkolipeä koostuu monista eri natriumsuoloista, muista alkuaineista ja yhdisteistä esimerkiksi kuvan 4.1 mukaisesti. Ligniinin liuotukseen osallistumattomat inertit Na-yhdisteet kertyvät valkolipeään sellutehtaan kemikaalikierron eri osaprosesseista, esimerkiksi valkolipeän valmistuksen yhteydessä. (Gullichsen 2000, 42.)



Aine	Määrä [g / litra]
Natrium	78,0
K	14,1
S <sub>tot</sub>	22,4
Cl <sub>tot</sub>	1,7
S <sup>2-</sup>	18,0
(yhdisteitä, sis. mainitut alkuaineet:)	
NaOH	88,2
Na <sub>2</sub> S	41,8
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	40,3
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	0,1
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,99
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,5
Kokonaisalkali, g NaOH/l	161,6
Aktiivinen alkali, g NaOH/l	131,2
Tehollinen alkali, g NaOH/l	109,8

Kuva 4.1 Esimerkki valkolipeän koostumuksesta (KnowPulp 5.0)

Keittokemikaalit imeytyvät puusolukkoon penetroitumalla ja diffundoitumalla. Penetraatio tapahtuu luonnollisena ja pakotettuna. Luonnollisessa ja pakotetussa peneraatiossa keittoneste imeytyy puuaineeseen soluonteloiden ja

kapillaarien kautta. Penetraatio on sitä tehokkaampi, mitä paremmin ilma on poistettu hakkeesta. Pakotetussa penetraatiossa imeytystehoon vaikuttaa hakkeen sisä- ja ulkopuolen välinen paine-ero. Diffuusion vaikutus alkaa, kun hake on kyllästetty keittonesteellä, keiton lämpötila nousee ja ligniiniä liukenee. Keiton edetessä syntyy konsentraatioeroja hakkeen sisäosien ja ulkopuolisen keittonesteen välille. Diffuusiossa hakkeeseen imeytyy tuorekemikaaleja ja samanaikaisesti hakkeesta poistuu reaktiotuotteita. Diffuusion vaikutus suhteessa penetraatioon kasvaa, kun keittolämpötila nousee. Suuri kapillaarien poikkipinta-ala voimistaa diffuusiota. (Gullichsen 2000, 297 – 298.)

#### **4.4 Sulfiditeetti**

Vaikuttavassa alkalissa on natriumhydroksidin lisäksi natriumsulfidia. Valkolipeän sulfiditeetti riippuu tehtaan kemikaalikierrossa tapahtuvan rikkihäviön suuruudesta ja korvauskemikaalin rikkipitoisuudesta. Keitto, jossa keittolipeän sulfiditeetti on matala, vaatii pitemmän keittoajan kuin samankovainen keitto, jonka sulfiditeettitaso on tavanomainen. Matala sulfiditeetti laskee keittosaantoa ja pienentää massan lujuusominaisuuksia. Valkolipeän sulfiditeettitaso on yleensä 25 – 37 %. Kun sulfiditeettiä nostetaan yli 40 %, lujuusominaisuudet eivät parane merkittävästi, mutta tehtaan hajuhaitat kasvavat. (Sulfaattikeitto 1999, 29.)

#### **4.5 Alkalisuhde**

Valmiin sellun ligniinipitoisuuden määrää keitossa paljolti alkalisuhde. Ligniini-pitoisuutta mitataan kappaluvulla, jonka lukuarvo vastaa noin kuusinkertaista massan ligniinisältöä. Esimerkiksi kappalukua 30 vastaa massan ligniinipitoisuus 5.. Kun alkalisuhdetta nostetaan, niin ligniinipitoisuus laskee, ja kun alkalisuhdetta lasketaan, niin massan ligniinipitoisuus nousee. Alkalisuhde vaihtelee tavallisesti sulfaattikeitossa 17 % ja 27 % välillä. Jos alkalisuhde on alle 17 %, massan kuituuntuminen jää vajaaksi ja massan tikkupitoisuus nousee. Jos alkalisuhde on alle 17 % ja alkali loppuu keitosta, niin sellukuituihin alkaa saostua keitossa jo aiemmin irronnutta ligniiniä.

Ligniinipitoisuus alkaa kasvaa vähenemisen sijaan. Kun alkalisuhde nostetaan yli 27 % lisääntyy hiilihyaattien pilkkoutuminen ja vaarana on massan paperiteknisten lujuusominaisuuksien huononeminen. (Sulfaattikeitto 1999, 27.)

#### 4.6 Keiton kemiaa

Oheinen taulukko 4.1 havainnollistaa tavallisimpien kotimaisten puulajien kemiallista koostumusta.

Taulukko 4.1 Kuusen, männyn ja koivun kemiallinen koostus (KnowPulp 2.4)

#### Suomalaisten kuitupuulajien kemiallinen koostumus

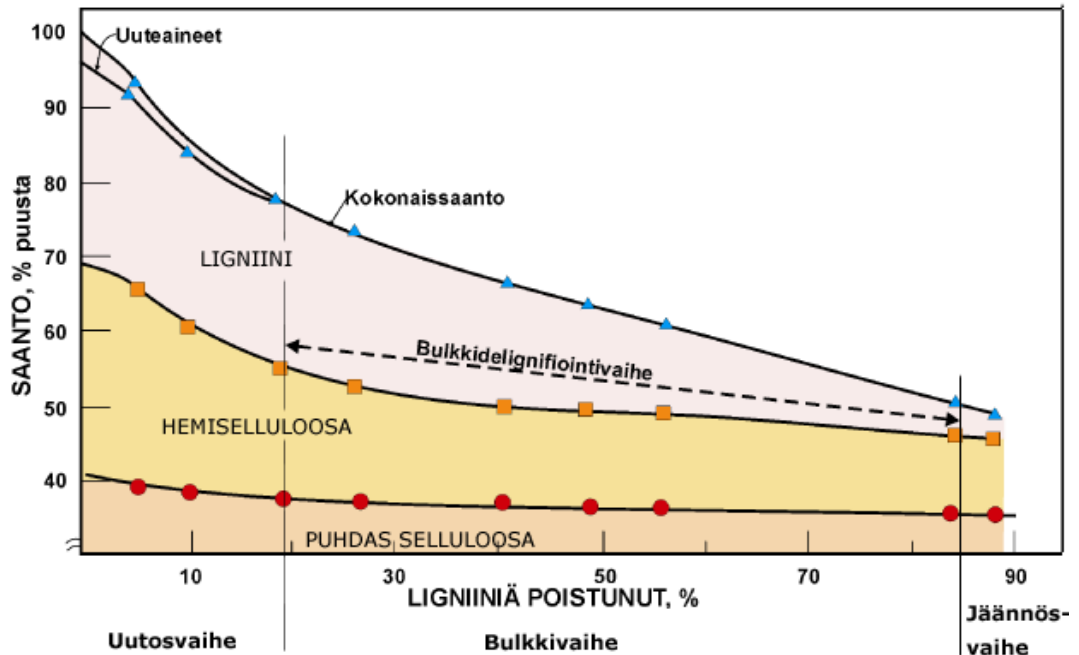
	Selluloosaa, %	Hemiselluloosa, %	Ligniini, %	Uuteaineet, %
<b>Kuusi</b>	42	28	28	2
<b>Mänty</b>	42	26	27	5
<b>Koivu</b>	40	37	20	3

Valkaistavan mäntysulfaattisellun keitossa liuotetaan ligniinistä pois suurin osa noin 90 %, ja loput poistetaan valkaisukemikaaleilla.

##### 4.6.1 Ligniinin reaktiot

Ligniini on puun oma liima-aine, joka pitää puukuidut yhdessä ja rungon tanakkana. Suurin osa ligniinistä sijaitsee välilamellisissa ja kuidun s<sub>2</sub> keskikerroksessa, kuva 2.3. Puun kuivapainosta on 20–30 % ligniiniä puulajista

riippuen. Ligniini poistuu sulfaattikeiton aikana kolmessa päävaiheessa, joita ovat uutovaihe, bulkkidelignifointivaihe ja jäännösvaihe, Kuvaaja 4.1. Uutovaiheen reaktionopeus on hidas ja sen aikana keittokemikaalit imeytyvät hakepalasten sisään. Vaiheessa poistuu 15–25 % ligniinistä. Pääosa liuenneesta ligniinistä vapautuu puukuidun sekundääriseen. (Jensen 1977, 163.)



Kuvaaja 4.1 Puun komponenttien liukeneminen sulfaattikeitossa (KnowPulp 5.0)

Bulkkidelignifointivaihe alkaa noin 140 °C:ssa, jolloin ligniinistä liukenee suurin osa, 70–80 %. Jäännösvaiheen reaktionopeus on hidas ja keitto keskeytetään sopivasti massan saannon ja paperiteknisten ominaisuuksien optimoimiseksi. (Isotalo 2004, 29 – 30.)

#### 4.6.2 Hiilihydraattien reaktiot

Selluloosan ja hemiselluloosan pilkkotumisreaktiot ovat erilaisia johtuen selluloosan ja hemiselluloosan erilaisista fysikaalisista ominaisuuksista.



Helmiselluloosat ovat natiivitulassa amorfisia alkaliin liukenevia aineita kun taas selluloosan rakenteessa on myös kiteisiä alkalia paremmin kestäviä alueita. Polysakkaridien varsinaisia reaktiokohtia ovat kuitujen molekyyliketjujen hydroksyyli-pääteryhmät. Polysakkaridien yleisin pilkkoutumistapa sulfaattikeitossa on päätepilkkoutuminen. Sellunkeitossa liukenee ligniinin lisäksi hemiselluloosaa ja vähän selluloosaa, Kuvaaja 4.1. Päätepilkkoutumisessa pääteryhmät häviävät ja tilalle tulee uusia ryhmiä. (Jensen 1977, 147.)

#### **4.6.3 Pihkan reaktiot**

Havupuun uuteaineet liukenevat keitossa niin ettei massaan jäävä pihka aiheuta suurempia ongelmia sellun valmistuksessa ja paperikoneella. Havupuun pihka sisältää helposti haihtuvia terpeenejä sekä hartsi- ja rasvahappoja. Terpeenit otetaan sulfaattikeitosta raakatärpättinä sekä hartsi- ja rasvahapot raakasuopana. Havupuusellun arvokkaat oheistuotteet, mäntyöljy ja tärpätti jatkojalostetaan moniksi maali- ja kemianteollisuuden lopputuotteiksi. Pihkan liukenemiseen puusta vaikuttaa muun muassa puun koostumus ja uuteaineiden sijainti puussa. (Isotalo 2004, 29 – 30.)

#### **4.7 Keiton vaikutus kuituominaisuuksiin**

Keitto ei vaikutta oleellisesti kuitupituuteen. Kuidun pituusmassaan keitolla on huomattava vaikutus. Ligniinin ja hemiselluloosan poisto heikentää kuituseinämän paksuutta. Näiden aineiden poisto ei huononna merkittävästi kuitujen lujuutta, mutta keitolla on huomattava vaikutus kuidun pituusmassaan. Keittosaanto on suoraan verrannollinen kuitujen pituusmassaan. Kuidun jäykkyys laskee ligniinin liuetessa ja kuituseinäjä heikkenee hemiselluloosan liuetessa. Koska selluloosa kestää hyvin sulfaattikeiton kemikaalien liuotusta säilyvät kuitujen lujuudet verraten hyvinä.

Kun saanto pienenee, kuidun kimmokerroin kasvaa selluloosan suhteellisen osuuden kasvaessa. Kun kuidun ligniinimäärä pienenee, tulee kuiduista taipuisampia ja niiden sitoutuminen toisiinsa paranee(Jensen 1977, 102).

## 5 HAKKEEN SEULONTA

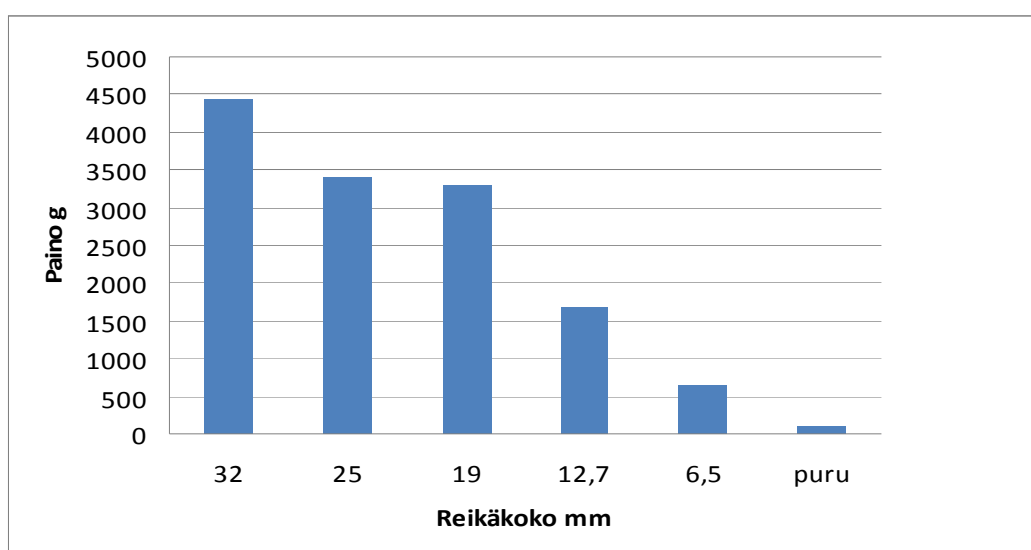
Hakkeen seulonta tehtiin Williams-hakeseulalla, kuva 5.1. Hakkeesta poistettiin ylisuuri jae ja kaksi alinta jaetta. Haketta punnittiin 12,5 kg ja seulalevyjä tärytettiin puoli tuntia. Kullekin seulalevyille jäänyt puujae punnittiin ja tulokset koottiin taulukkoon 5.1. Palakokojakaumasta piirrettiin kuvaaja 5.1.



Kuva 5.1 Williams-hakeseula Saimaan ammattikorkeakoulun laboratoriossa

Taulukko 5.1 Seulan reikäkoko, ja levykohtainen hakkeen paino

seulan koko	hakkeen massa
mm	g
32	4422
25	3392
19	3307
12,7	1674
6,5	643
puru	95



Kuvaaja 5.1 Hakkeen palakokojakauma

## 6 VALKOLIPEÄN TITRAUS

Valkoliipeän väkevyys titrattiin standardin Scan-n 2:88 mukaan, liite 3.

Vaikuttavan alkalin määrä laskettiin kaavalla 6.1 ja sulfiditeetti kaavalla 6.2

$$\text{vaikuttava alkali} = 6,2 \times b = 6,2 \times 16,332 \quad (6.1)$$

$$\text{sulfiditeetti} = \frac{2 \times (b - a)}{b} \times 100 = \frac{2 \times (16,332 - 14,428)}{16,332} \times 100 \quad (6.2)$$

Vaikuttavan alkalien väkevyyden kaavaa 6.1 käyttäen oli 101,3 g natriumoksidia litrassa ( $\text{Na}_2\text{O}/\text{l}$ ) ja vastaava luku natriumhydroksidina 130,7 g NaOH/l. Muuntokerroin natriumoksidista natriumhydroksidiksi on  $2 \times 40 : 62 = 1.240$  jolloin  $101,3 \times 1,240 = 130,7$  g NaOH/l. Kaava 6.2 antoi valkolipeän sulfiditeetiksi 23,32 %, joka tehdasvalkolipeässä on yleensä lähempänä 30 %.

## 7. KEITTO

### 7.1 Keittolaskut

Keitto tehtiin kolmella eri alkaliannoksella, jotka ovat 18 %, 22 % ja 26 %. Haketta punnittiin 1000 g abs. kuivaksi laskettuna ja märkänä hakkeena 1574 g, kun hakkeen kuiva-aine oli 63,5 %, (kaava 7.1)

$$m_{\text{hake}} = \frac{100 * m_{\text{abs.kuivahake}}}{\text{Kuiva - aine}} = \frac{100 * 1000}{63,5} \quad (7.1)$$

Valitun puu-nestesuhteen (1:4) mukaan keittoon tarvitaan 1000 g abs.kuivaksi laskettua haketta kohti kokonaisnestettä 4000g.

Kokonaisnestemäärä koostuu hakkeen mukana tulevasta vedestä, valkolipeän määrästä ja lisänesteestä, tässä tapauksessa vedestä. Hakeveden määrä lasketaan kaavalla 7.2.

$$\text{Hakevesi} = m_{\text{punnittu tuore hake}} - m_{\text{abs kuiva hake}} = 1574\text{g} - 1000\text{g} \quad (7.2)$$

Hakkeen mukana tulee keittoon vettä 574 g ja valkolipeän nestemäärä lasketaan kaavoilla 7.3 ja 7.4 kaikille tutkituille alkaliannoksille.

$$\text{Alkaliannoksen painomäärä} = \text{alkaliprosentti} * 1000 \text{ g}_{\text{abs.kuivaksi laskettua haketta}} \quad (7.3)$$

Keittoon menevän valkolipeän tilavuus saadaan kaavasta 7.4.

$$\text{Valkolipeä(VL)määrä keittoon} = \frac{\text{alkaliannos}}{\text{VL väkevyys}} \quad (7.4)$$

Keittoon tarvittavan lisäveden määrä saadaan kaavasta 7.5.

$$\text{Lisävesi} = \text{kokonestemäärä} - (\text{hakevesi} + \text{VLmäärä}) \quad (7.5)$$

Taulukko 7.1 Nestemäärät tutkituissa keitoissa.

Alkaliannos	Hakevesi l	VL-määrä (g)	VL-nestemäärä (l)	Lisävesi (l)
18	0,574	180 g	1,38	2,04
22	0,574	220 g	1,68	1,75
26	0,574	260 g	1,88	1,43

## 7.2 Sellunkeitto

Keittimenä käytettiin 10 l pakkokiertokeitintä (kuva 7.1), jonka haketyttö oli kaikissa kolmessa keitossa sama 1000 g kuivaksi laskettua haketta. Ennen keiton aloitusta tarkastettiin, että keittimen viemäriventtiili ja pumpun imuventtiili olivat kiinni. Haketytön jälkeen keittimeen annosteltiin tarvittavat nesteet; ensin valkolipeä valitun alkaliannoksen mukaan ja sitten tarvittava lisävesi. Seuraavaksi suljettiin keittimen kansi ja avattiin pumpun kiertolipeäputkiston imuventtiili. Keittosysteemiin kytkettiin virta päälle ja nosto- sekä keittovaiheiden tavoitelämpötilat säädettiin manuaalisesti.



Kuva 7.1 10 litran Haato-pakkokiertokeitin

Keittolämpötilaksi valittiin  $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ , nousuajaksi 60 minuuttia ja tarvittava keittoaika selvitettiin H-tekijän avulla. Kokonais-H-tekijäksi valittiin 1600 aiemman kokemustiedon perusteella. Nostoajan H-tekijäksi saatiin laskentataulukoista nostoaikaa vastaavaksi arvoksi 118. Tämän jälkeen haettiin keittoaikaa vastaava keiton H-tekijä 1482, joka saatiin vähentämällä nostoajan H-tekijä kokonais-H-tekijästä. Keiton H-tekijää vastaava keittoaika oli 109 minuuttia. Kun H-tekijän lämpötilat ja keittoajat oli selvitetty, keittimen kiertoilpeäpumpun jäähdytysvesiventtiili avattiin ja pumppu käynnistettiin sekä lämmönvaihtimen lämmitys kytkettiin päälle. Keiton aikana kirjattiin muistiin kymmenen minuutin välein keittimen ja lämmönvaihtimen paine sekä lämpötila. Näiden pohjalta piirrettiin toteutunut keittokuvaaja.

Kun kokonais-H-tekijä oli saavutettu, lopetettiin keitto kytkemällä lämmönvaihtimesta lämmitys pois ja lämmönvaihtimen jäähdytys päälle. Keittimen jäähdytystä jatkettiin niin kauan, että paine keittimessä laski alle yhden baarin. Ennen massan keitinpesua otettiin kiertoilpeäputkistosta mustalipeänäytteet jäännösalkalimääritystä varten. Massaa pestiin keittimessä lämpimällä ( $50\text{--}60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) vedellä niin pitkään, kunnes viemäriin menevä suodosvesi oli kirkasta.

Kun sulfaattimassa oli pesty, sammutettiin keittimen kiertolipeäpumppu, suljettiin vesiventtiilit ja kytkettiin virta pois päältä. Seuraavaksi avattiin keittimen kansi ja otettiin keittynyt hake tarkoin talteen massasaannon optimoimiseksi.

## 8 KEITON JÄLKEISET MÄÄRITYKSET

### 8.1 Mustalipeän (ML) jäännösalkali

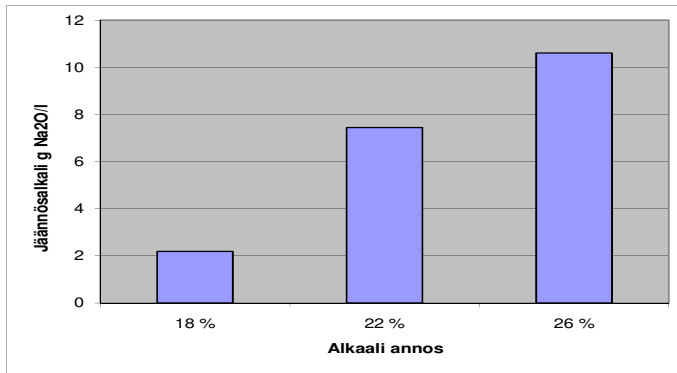
Jäännösalkali titrattiin potentiometrisesti suolahapolla bariumkloridiliuoksessa harjoitustoissa käytetyn työohjeen mukaisesti. Jäännösalkali laskettiin kaavalla 8.1 suolahapon kulutuksen perusteella:

$$\text{Jäännösalkali} = \text{suolahapon kulutus} * 1,55 \quad (8.1)$$

Tulokset on esitetty taulukossa 8.1 ja kuvaajassa 8.1.

Taulukko 8.1 Suolahapon kulutus ja mustalipeän jäännösalkali

Alkali annos	Kulutus ml	Jäännösalkali g Na <sub>2</sub> O /l
18 %	3,73	2,18
22 %	4,808	7,44
26 %	6,84	10,6

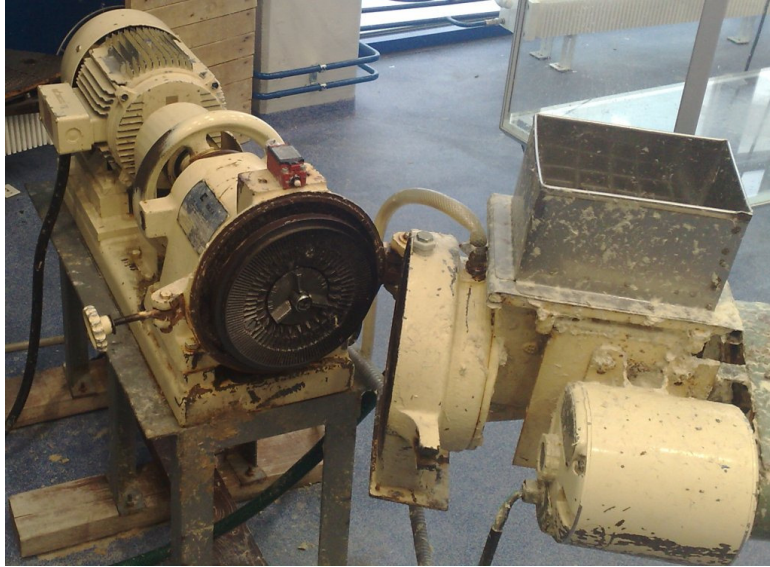


Kuvaaja 8.1 Mustalipeän jäännösalkalin määrä alkaliannoksen mukaan

## 8.2 Massan kuidutus ja lajittelu

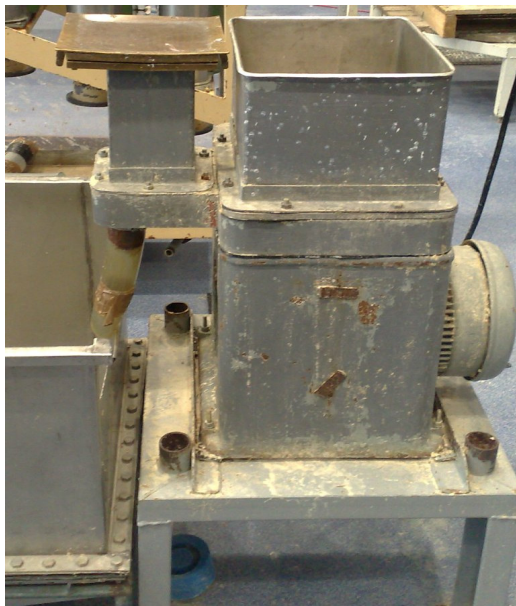
Keitetyn hakkeen kuidutus tehtiin laboratorioskuiduttimella pyörivien teräkiekkojen välissä, kuva 8.1. Keitetyn massan kuidutuksen tavoitteena on erottaa kuidut toisistaan, koska keiton jälkeen kuidut ovat vielä edelleen hakematriisissa. Kuidutus aloitettiin käynnistämällä laitteen syöttöruuvi. Ennen kiekkokuiduttimen käynnistystä varmistettiin, että kuiduttimen jäähdytysvesi on päällä. Kaikki kuidutukset tehtiin samalla terävällyksellä. Keitetty hake syötettiin kuiduttimeen mahdollisimman tasaisesti lämpimällä saattovedellä laimentaen. Kuidutettu massa kerättiin sihtivaunun pohjalta niin, että kuituhäviöitä syntyi mahdollisimman vähän.





Kuva 8.1 Laboratoriokuidutin

Kuidutuksen jälkeen massassa on vielä tikkuja ja kuitukimppuja, jotka ennen arkkien tekoa on lajiteltava massasta pois. Lajitteluun käytettiin tasolajitinta, jossa rakosihti erottelee kuituuntuneen ja kuituuntumattoman jakeen toisistaan, kuva 8.2. Massa laimennettiin sopivaan sakeuteen, jotta lajittelu olisi mahdollisimman tehokasta. Sihdin läpäissyt hyväksyty- eli akseptimassa ja sihtiä läpäisemätön hylätty- eli rejektimassa lingottiin sentrifuugissa puolikuiviksi jatkokäsittelyä varten.



Kuva 8.2 Laboratoriotasolajitin

### 8.3 Saanto

Hyväksytyyn (=priimajae) ja hylätyn (=tikkujae) massajakeiden saannot määritettiin erikseen ja näiden summana saatiin keiton kokonaissaanto.

Saantomääritystä varten puolikuivatusta homogenisoidusta massajakeesta otettiin näyte, jonka kuiva-aine määritettiin infrapunakuivaimella. Toimenpide tehtiin kaikille tutkituille massajakeille.

Kuiva-aineen perusteella laskettiin kuinka paljon absoluuttisen kuivaa massajakeita saatiin keitosta. Massajakeen määrä laskettiin kaavalla 8.2.

Kuivan massajakeen määrä = ka- % \* puolikuivatun massajakeen määrä (8.2)

Massasaanto saadaan nyt kuivaksi lasketun massajakeen ja keittoon annostellun kuivaksi lasketun hakkeen osamääränä:

Saanto, % = 100 \* massamäärä abs.kuivana: hakemäärä abs.kuivana (8.3)

Taulukkoon 8.2 on koottu hyväksytyyn ja hylätyn massajakeen kuivaksi lasketut määrät.

Taulukko 8.2 Hyväksytyyn ja hylätyn massajakeen kuivaksi lasketut määrät

Alkaliannos	Hyväksytty massajae g	Hylätty massa jae g
18 %	385,45	24,31
22 %	434,29	17,53
26 %	437,76	2,6

Taulukossa 8.3 on esitetty hyväksytyyn ja hylätyn massajakeen saannot sekä näiden summina kokonaissaannot tutkituilla alkalitasoilla.

Taulukko 8.3 Hyväksytyn ja hylätyn massajakeen saannot ja näiden summa eli kokonaissaanto eri alkalitasoilla.

Alkali annos	Hyväksytyn massajakeen saanto	Hylätty massajae saanto	Kokonaissaanto
18 %	38,5 %	2,40 %	40,9 %
22 %	43,4 %	1,70 %	45,1 %
26 %	43,8 %	0,26 %	44,1 %

#### 8.4 Kappaluku

Kappaluku ilmoittaa, kuinka paljon massassa on ligniiniä ja tässä tapauksessa keiton jälkeen. Kappalukumittaukset tehtiin massoille, joista oli poistettu tikut ja kuitukimput. Kappaluvun määrittämisessä tärkeimmät työvaiheet olivat massan kuiva-aineen mittaaminen infrapunakuivaimella, massan hajoitus desintegraattorissa ja varsinainen ligniinimäärän mittaaminen. Kappaluvun määrittäminen tehtiin koulun työohjetta ja standardia (ISO 302:2004) mukailleen oheisen kuvan 8.3 esittämällä laitteistolla.

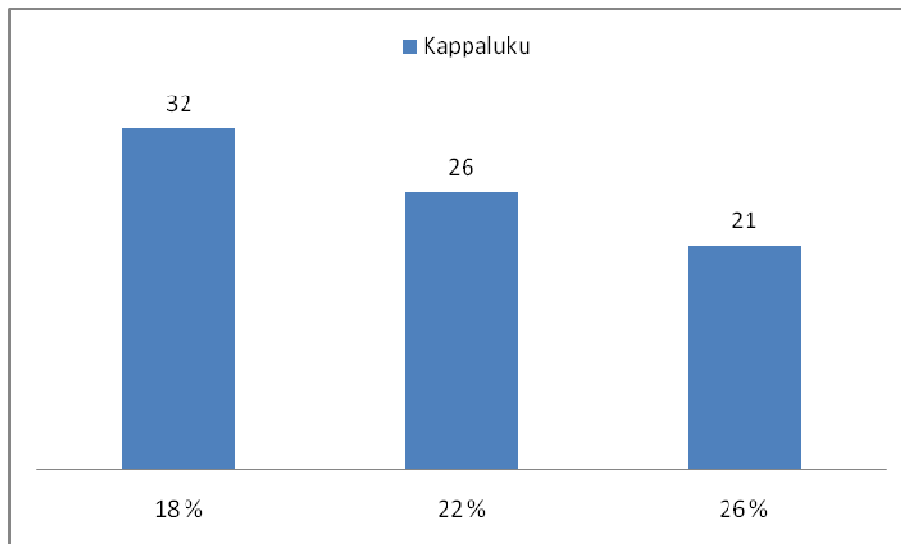


Kuva 8.3 Kappaluvun määrittämlaitteisto

Mittaustulokset nähdään oheisesta taulukosta 8.4 ja kuvaajasta 8.2

Taulukko 8.4 Tutkittujen massojen kappaluvut

Alkali annos	V <sub>1</sub>	d	Kappaluku
18 %	61,86	1,026	32
22 %	50,98	1,002	26
26 %	42,00	0,983	21



Kuvaaja 8.2 Eri alkalitasoilla keitettyjen massojen kappaluvut

### 8.5 Schopper-Riegler-luku

Schopper-Riegler-luku ilmoittaa massan suotautumisvastuksen eli kuinka nopeasti massasulpuissa oleva vesi läpäisee viiralle syntyvän kuitukerroksen standardioloissa. Määritykset tehtiin koulun työohjeella standardia ISO 5267-1 mukailleen. SR-luvun määrittämisessä keskeisiä työvaiheita ovat massanäytteiden valmistelu, kuiva-ainemääritykset, laimennukset, kalibroinnit ja varsinaiset mittaukset kuvan 8.4 mukaisella laitteistolla.

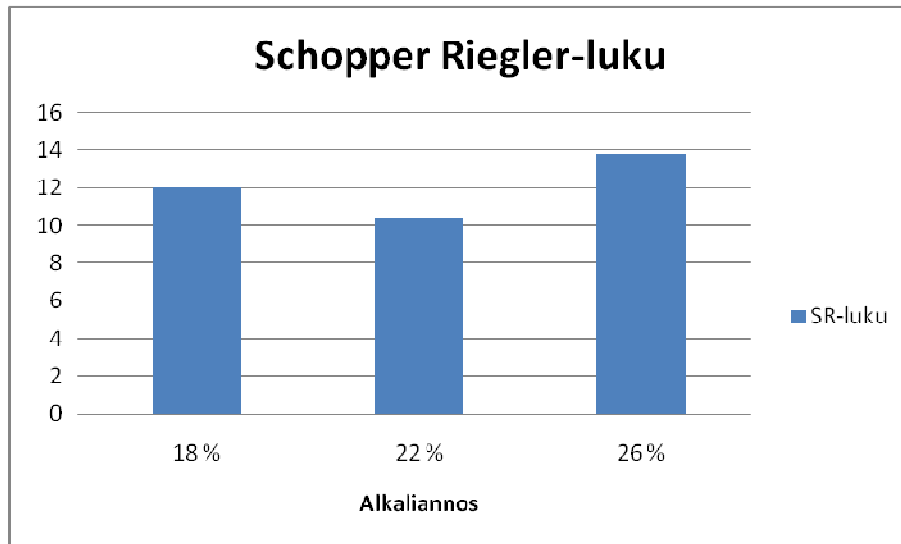


Kuva 8.4 Schopper Riegler-luvun määrittämlaitteisto

Sivuputken alle laitettiin SR-asteikolla oleva mittalasi, ja tulos luettiin asteikolta, joka oli 10–100 ylhäältä alas. Mittaustulokset ovat kymmenen mittauskerran keskiarvoja. SR-luvut nähdään taulukosta 8.5 ja kuvaajasta 8.3.

Taulukko 8.5 Eri alkalitasomassoja vastaavat SR-luvut

Alkali annos	SR-luku
18 %	12,0
22 %	10,4
26 %	13,8



Kuvaaja 8.3 Massan suotautuvuus (SR-luku) alkaliannoksen mukaan

## 8.6 Kuitupituus

Kuitupituuden määrittämistä varten kaikista eri alkaliannoksilla keitetystä massoista otettiin näytteet, jotka märkähajotettiin hyvin laimeiksi kuitususpensioiksi koulun työohjeen mukaisesti. Kuitupituudet mitattiin kuvan 8.5 esittämällä Metson toimittamalla FS-300-kuitupituuslaitteella.

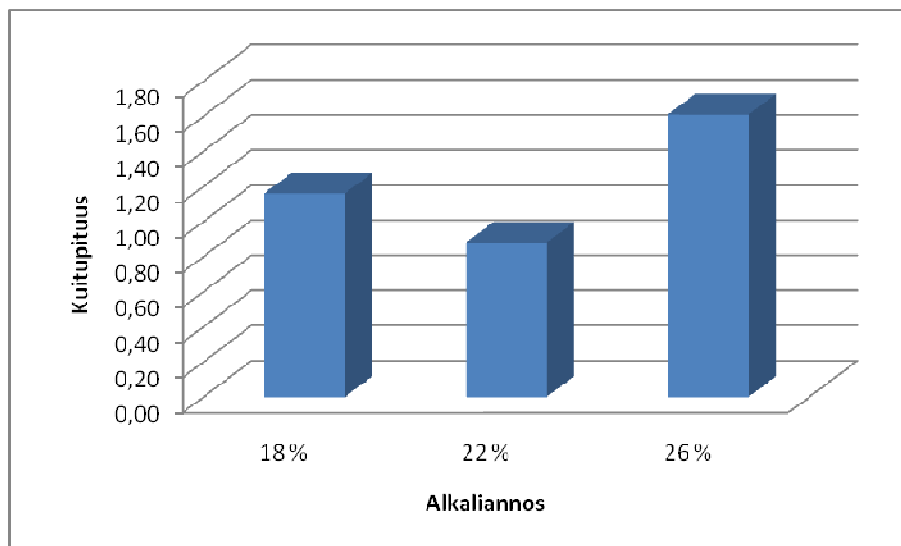


Kuva 8.5 FS-300-kuitupituusmittari

Mittaustulokset on koottu taulukkoon 8.6 ja kuvaajaan 8.4

Taulukko 8.6 Keskikuitupituus alkaliannoksen mukaan

Alkali annos	Kuitupituus mm
18 %	1,16
22 %	0,88
26 %	1,61



Kuvaaja 8.4 Alkaliannoksia vastaavat keskikuitupituudet

## 9 MASSOJEN PAPERITEKNISET OMINAISUUDET

Työn yhtenä tavoitteena oli tutkia eri alkaliannoksilla keitettyjen massojen yleistä soveltuvuutta jatkojalostukseen. Tätä varten massoista tehtiin näytearkit, joista määritettiin paperiteknisinä perusominaisuuksina paksuus, neliömassa, tiheys, bulkki, vaaleus, opasiteetti, ilmanläpäisevyys, karheus, puhkaisulujuus, puhkaisuindeksi, vetolujuus, vetoindeksi, repäisylujuus, ja repäisyindeksi.

### 9.1 Arkkien valmistus

Arkkien neliömassatavoitteeksi valittiin 80 g/m<sup>2</sup>. Arkit valmistettiin standardin ISO 5269–2:2004 mukaan arkkimuotissa ja kuivatettiin alipaineella toimivassa pikakuivaimessa, kuva 9.1. Päävaiheet arkkien valmistuksessa olivat: arkkiin



tarvittavan kuitumäärän laskeminen tavoitteena 80 g/m<sup>2</sup> ja kuitusulpun valmistaminen, arkkimuotin ja kuivaimen käyttöönotto sekä arkin valmistus arkkimuotissa ja märän arkin alipainekuivatus. Koska paperi on hygroskooppinen, pitää näytearkit ilmastoida paperitestien edellyttämään tasapainokosteuteen ennen paperiteknisten ominaisuuksien mittauksia.



Kuva 9.1 Näytearkkien valmistuslaitteisto

## 9.2 Paksuus

Näytearkin paksuutta tarvitaan, kun määritetään arkin tiheyttä ja bulkkia. (ISO 5270:1998.) Arkkien paksuus mitattiin mikrometrillä. Mittauskeskiarvot ovat alla olevassa taulukossa 9.1.

Taulukko 9.1 Näytearkkien keskimääräiset paksuudet

Alkali annos	paksuus $\mu\text{m}$
18 %	168,60
22 %	167,35
26 %	169,20

## 9.3 Neliömassa

Neliömassa kertoo, kuinka paljon massaa (g) on yhdellä neliometrillä. Tässä työssä näytearkkien tavoitteellinen paino oli 80 grammaa neliometriä kohti.



(ISO 5270:1998) Neliömassa laskettiin arkin painon ja pinta-alan avulla. Ympyränmuotoisen arkkimuotin pinta-ala oli 0,031 m<sup>2</sup>. Arkkit punnittiin yksi kerrallaan ja laskettiin niiden keskiarvo, taulukko 9.2.

Taulukko 9.2 Näytearkkien keskimääräiset neliömassat

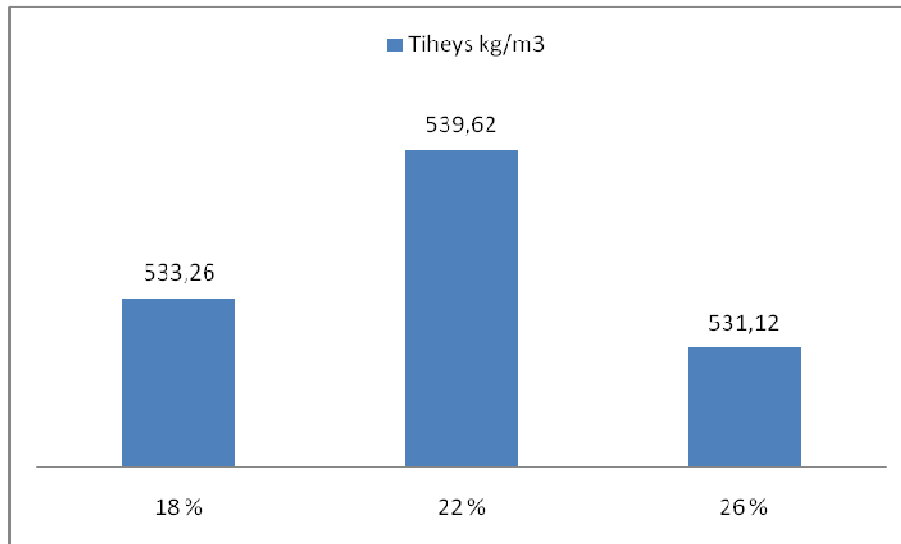
Alkali annos	Neliömassat g
18 %	89,68
22 %	90,32
26 %	89,68

#### 9.4 Tiheys ja bulkki

Näytearkin tiheys kertoo, kuinka paljon kuituja (g) on tilavuusyksikössä (cm<sup>3</sup>), ja näytearkin bulkki määrittää tiheyden käänteislukuna (cm<sup>3</sup>/g). Tiheydellä ja bulkilla on huomattava merkitys, kun esimerkiksi optimoidaan kuitutuotteiden koostumuksia. (ISO 5270:1998) Näytearkkien tiheydet on esitetty taulukossa 9.3 ja kuvaajassa 9.1

Taulukko 9.3 Näytearkkien tiheydet

Alkali annos	paksuus µm	Neliömassa g/m <sup>2</sup>	Tiheys kg/m <sup>3</sup>
18 %	168,60	89,68	533,26
22 %	167,35	90,32	539,62
26 %	169,20	89,73	531,12

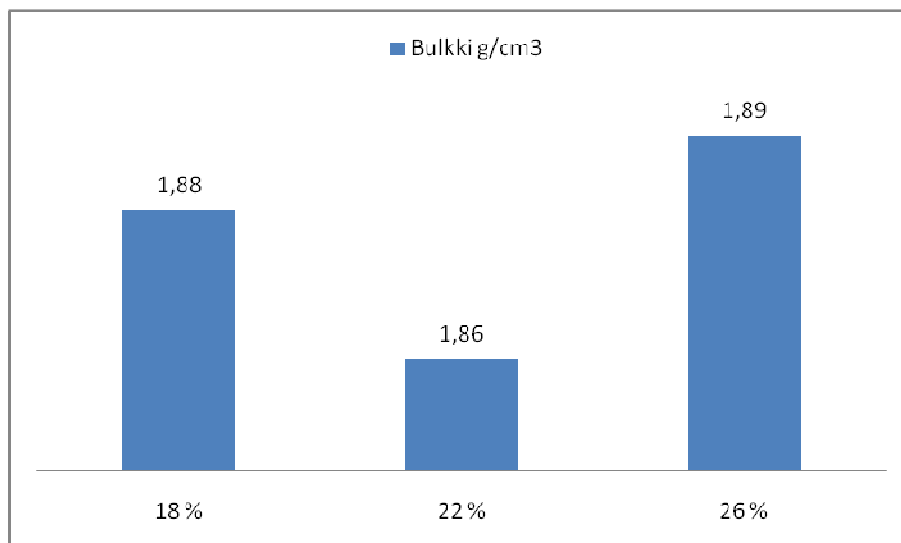


Kuvaaja 9.1 Näytearkkien tiheydet

Näytearkkien bulkit on esitetty taulukossa 9.4 ja kuvaajassa 9.2.

Taulukko 9.4 Näytearkkien bulkit

Alkali annos	Tiheys kg/m <sup>3</sup>	Bulkki cm <sup>3</sup> /g
18 %	533,26	1,88
22 %	539,62	1,86
26 %	531,12	1,89



Kuvaaja 9.2 Näytearkkien bulkit

## 9.5 Vaaleus ja opasiteetti

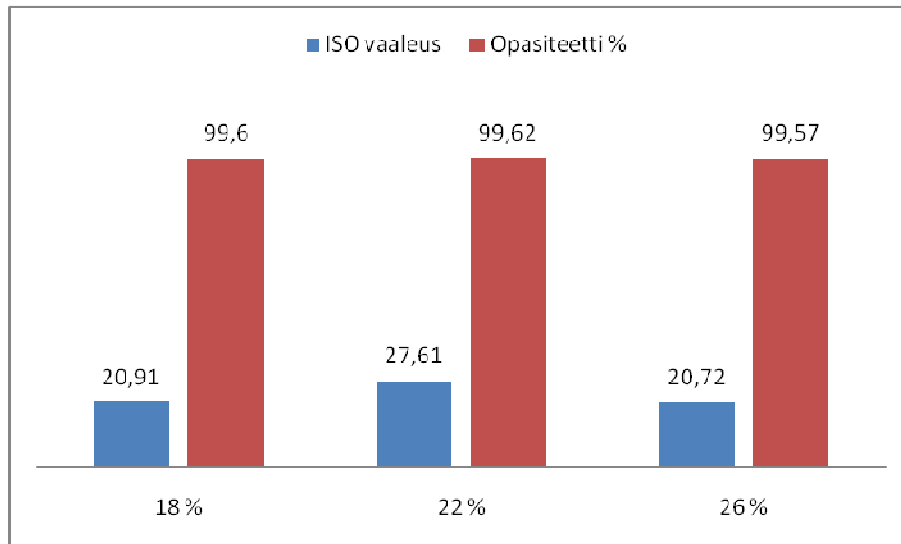
Vaaleus- ja opasiteettimittausten tavoitteena oli selvittää, näkykö alkaliannoksen muuttaminen näytearkkien vaaleudessa ja läpinäkyvyydessä. Näytearkkien vaaleus määritettiin kuvan 9.2 elrepho-vaaleusmittarilla. Näytearkeista muodostettiin kymmenen näytteen nippuja, joista aluksi mitattiin arkit yksitellen (SFS-ISO 2470:2003) ja tämän jälkeen kymmenen arkin nipussa. (SFS-ISO 2471:2003) Tulokset on taulukoitu (9.7) ja esitetty kuvaajassa 9.3.



Kuva 9.2 Elrepho-vaaleus- ja opasiteettimittari

Taulukko 9.5 Näytarkkien vaaleudet ja opasiteetit

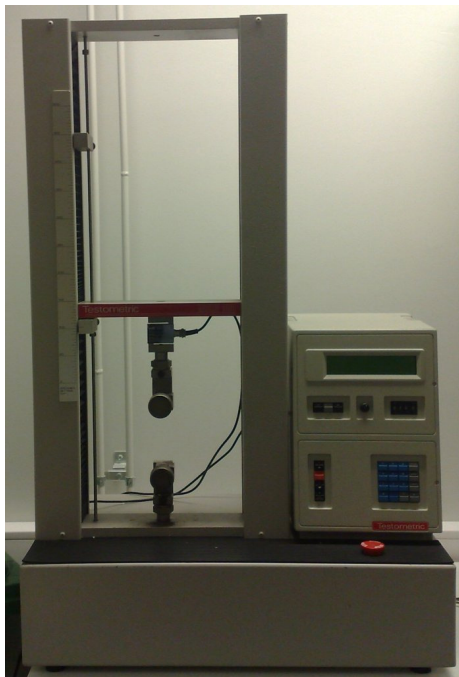
Alkali annos	Vaaleus	Opasiteetti %
18 %	20,91	99,60
22 %	27,61	99,62
26 %	20,72	99,57



Kuvaaja 9.3 Näytearkkien vaaleudet ja opasiteetit

### 9.6 Vetolujuus ja vetoindeksi

Vetolujuus ja vetoindeksi ovat tärkeitä paperintekijälle mm. siksi, että paperirata kestää jälkikäsittelyn aiheuttaman vetorasituksen jälkikäsittelykoneilla. Vetolujuus tehtiin kuvassa 9.3 esitetyllä vetolujuuslaitteella.



Kuva 9.3 Testometric-vetolujuuslaite

Vetolujuustestissä paperiliuskaa vedetään tietyllä voimalla, kunnes paperiliuska katkeaa. Vetolujuusmittaukset tehtiin koulun ohjeistuksen mukaisesti arkeista leikatuille 15 mm leveille liuskoille. (ISO 5270:1998.) Testiliuskoja tehtiin 20 kappaletta jokaista alkaliannosta kohti. Testiliuska kiinnitettiin laitteeseen ja laitteen näyttö nolattiin. Liuskaa vedettiin katkeamispisteeseen ja katkeamiseen tarvittava voima laskettiin kaavalla 9.5. Tulokset on esitetty taulukossa 9.6.

$$\text{Vetolujuus} = \frac{F_{\text{vetovoima}}}{15\text{mm}} \quad (9.5)$$

Taulukko 9.6 Näytearkkien vetolujuus

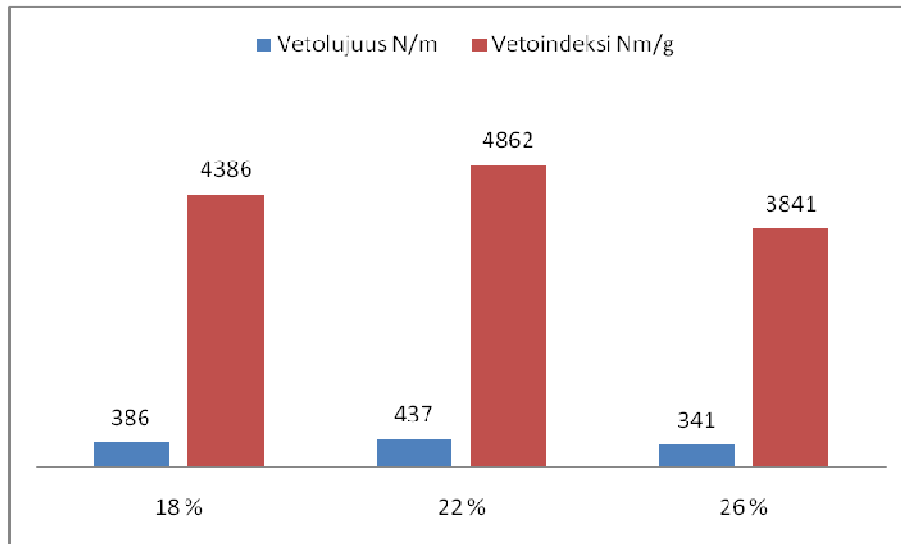
Alkali annos	Vetovoima N	vetolujuus N/m
18 %	6095	386
22 %	6551	437
26 %	5387	341

Näytearkkien vetoindeksi laskettiin kaavalla 9.6 ja tulokset nähdään taulukosta 9.7 ja kuvaajasta 9.4.

$$\text{Vetoindeksi} = 1000 * \text{neliömassa/vetolujuus} \quad (9.6)$$

Taulukko 9.7 Näytearkkien vetoindeksit

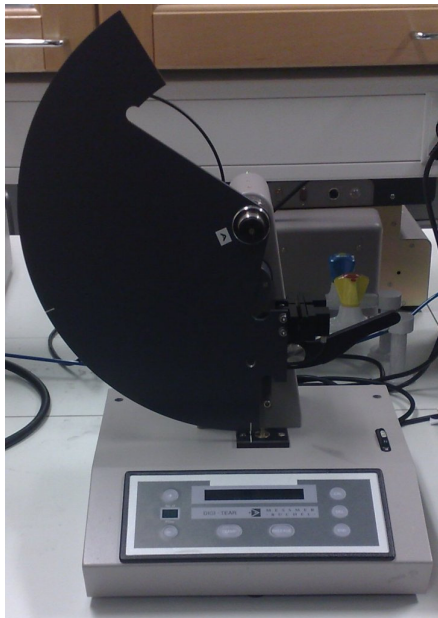
Alkali annos	vetolujuus N/m	Vetoindeksi Nm/g
18 %	386	4386
22 %	437	4862
26 %	341	3841



Kuvaaja 9.4 Näytearkkien vetoindeksit

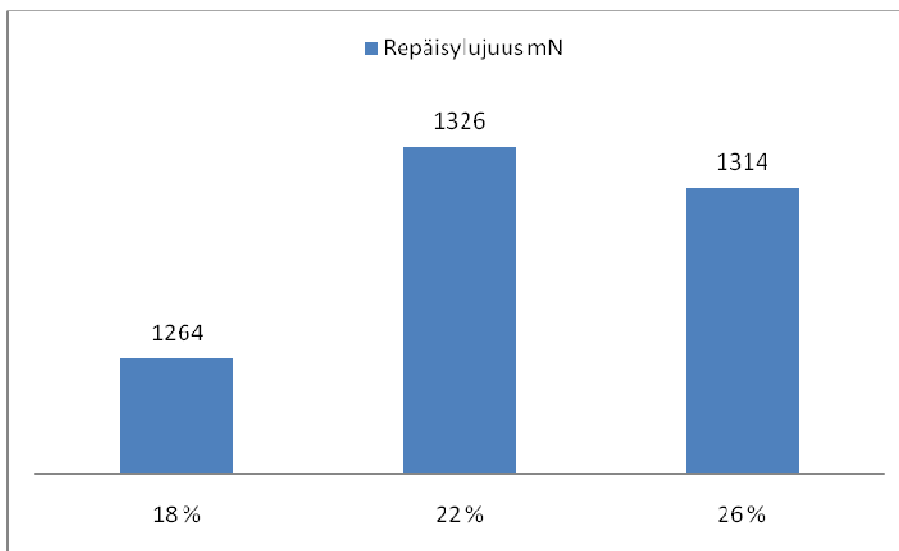
### 9.7 Repäisylujuus

Paperin valmistuksessa syntyneet viat aiheuttavat paperin jälkikäsittelyssä paperiradan repeytymisiä. Muun muassa, tämän takia paperin repäisylujuuden on oltava riittävän suuri. Repäisylujuuden määrittäminen tehtiin kuvan 9.4 laitteella.



Kuva 9.4 Repäisylujuuden mittauslaite

Repäisylujuutta varten arkeista leikattiin suorakaiteen muotoiset testikappaleet, joiden mitat olivat 32 x 42 mm. (ISO 5270:1998.) Repäisylujuuden määrittystä varten testikappaleista tehtiin neljän näytekappaleen nippuja. Testinippu kiinnitettiin mittalaitteen puristinleukoihin ja nipun reunaan tehtiin alkuviilto varsinaista repäisyä varten. Testissä mitataan heiluriterän kulkemaa matkaa, joka on verrannollinen paperin repäisyvastukseen. Mittauslukemista laskettiin repäisylujuus, joka on esitetty taulukossa 9.10 ja kuvaajassa 9.5. Repäisylujuutta vastaava repäisyindeksi on laskettu kaavalla 9.7, ja tulokset on esitetty taulukossa 9.10 ja kuvaajassa 9.6.

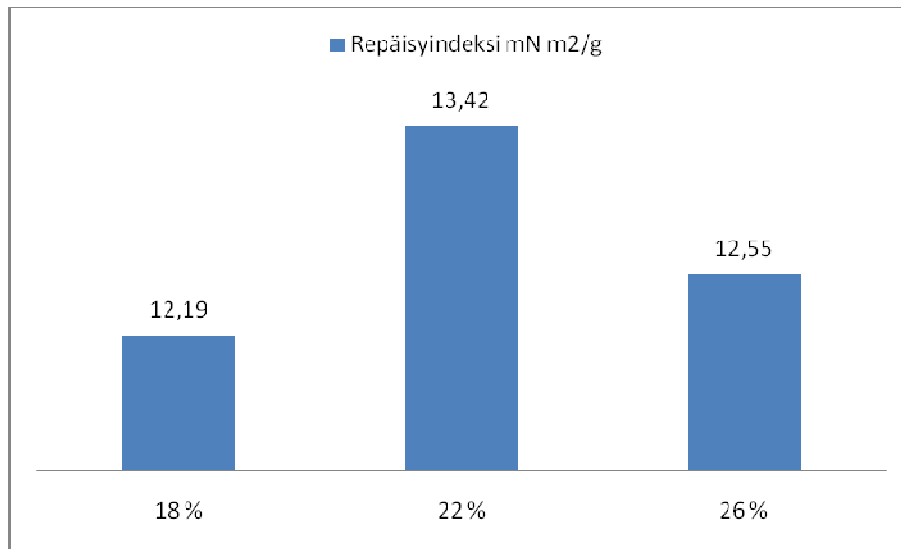


Kuvaaja 9.5 Näytearkkien repäisylujuuskeskiarvot

$$\text{Repäisyindeksi} = \frac{\text{repäisylujuus}}{\text{neliömassa}} \quad (9.7)$$

Taulukko 9.8 Näytearkkien repäisylujuudet ja -indeksit

Alkali annos	Repäisylujuus mN	Repäisyindeksi mN m <sup>2</sup> /g
18 %	1264	12,19
22 %	1326	13,42
26 %	1314	12,55



Kuvaaja 9.6 Näytearkkien repäisyindeksit

### 9.8 Puhkaisulujuus

Puhkaisulujuus määrittää, kuinka paljon voimaa tarvitaan paperin puhkaisemiseen (ISO 5270:1998) Paperiarkki laitettiin kuvan 9.5. laitteen päällä olevan puristimen ja alla olevan kalvon väliin.



Kuva 9.5 Puhkaisulujuuden mittauslaite

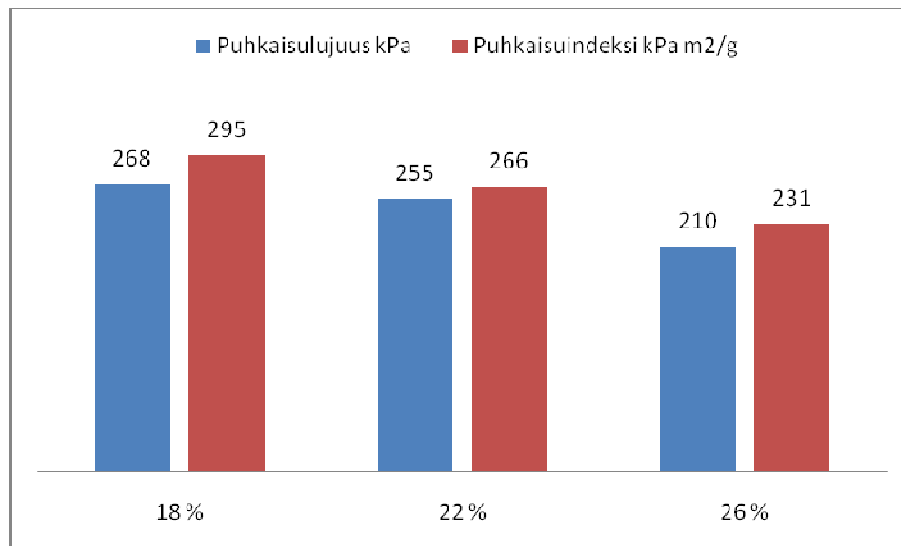


Kalvo nousee ylöspäin paineen avulla, kunnes paperi puhkeaa. Tulos on se paine, jossa paperi puhkeaa. Puhkaisuindeksi on laskettu kaavalla 9.8 ja tulokset on esitetty taulukossa 9.9 ja kuvaajassa 9.7

$$\text{Puhkaisuindeksi} = \frac{98,1 * \text{puhkaisulujuus}}{\text{neliömassa}} \quad (9.8)$$

Taulukko 9.9 Näytearkkien puhkaisuindeksit

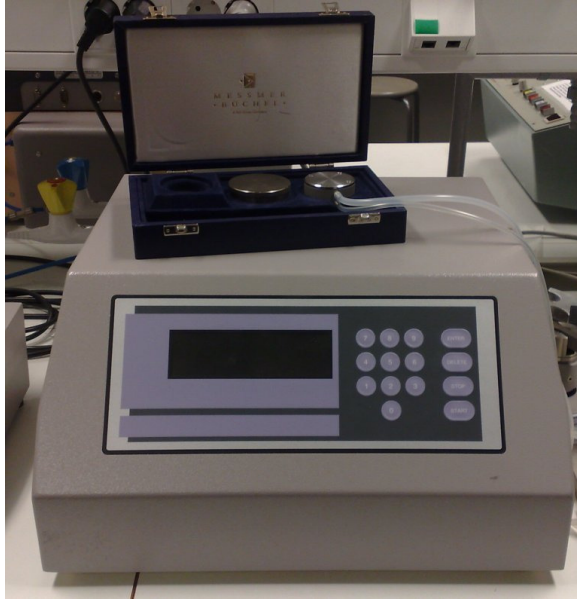
Alkali annos	puhkaisulujuus kPa	Puhkaisuindeksi kPa m <sup>2</sup> /g
18 %	268	295
22 %	255	266
26 %	210	231



Kuvaaja 9.7 Näytearkkien puhkaisulujuudet ja -indeksit

## 9.9 Ilmanläpäisevyys ja karheus

Ilmanläpäisevyys mittaa paperin läpi menevää ilman määrää ja yksikkö on ml/min (Levlin 1999, 156–157). Ilmanläpäisevyydestä tehtiin Bendtsen-laitteella, kuva 9.6.

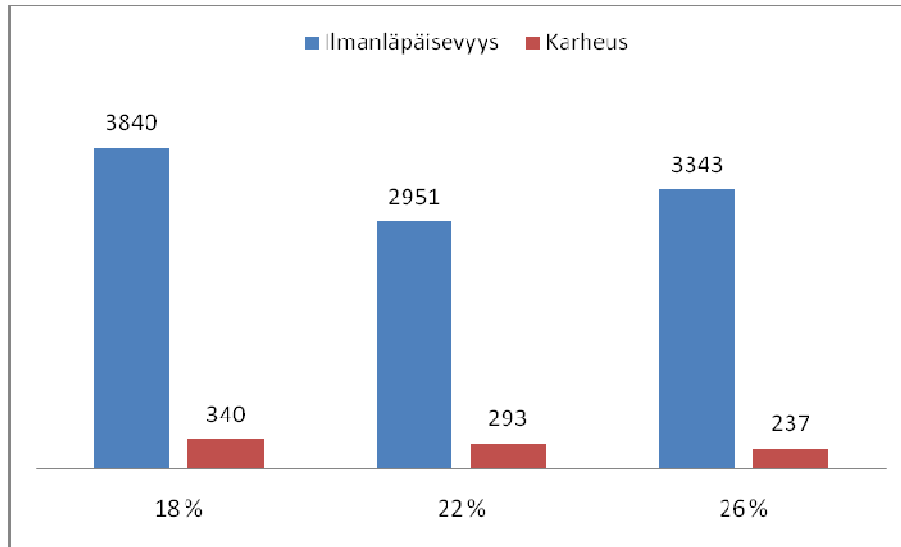


Kuva 9.6 Ilmanläpäisevyyttä mittaava laite

Testauslaitteessa paperiarkki laitetaan mittapään alle ja mittapää puristetaan kiinni. Laitteen mitta-alue on 5000 ml/min. Arkkien ilmanläpäisevyydet on esitetty taulukossa 9.12 ja kuvaajassa 9.9.

Taulukko 9.10 Näytearkkien ilmanläpäisevyys

Alkali annos	Ilmanläpäisevyys ml/min
18 %	3840
22 %	2951
26 %	3343



Kuvaaja 9.8 Arkkien ilmanläpäisevyys ja karheus

Näytearkin karheus kuvaa paperin pinnan tasaisuutta ja sen mittaaminen tehtiin myös Bendtsen- laiteella. Paperi laitettiin lasilevyn päälle niin, ettei ilma pääse paperin läpi. Paperin päälle laitettiin laitteen mittapää ja mitattiin karheus. Karheuden mittaaminen kertoo, kuinka paljon ilmaa menee mittapään reunojen alta ulos. Näytearkkien karheudet on esitetty taulukossa 9.13 ja kuvaajassa 9.8.

Taulukko 9.11 Näytearkkien karheus

Alkali annos	Karheus ml/min
18 %	340
22 %	293
26 %	237

## 10 TULOSTEN TARKASTELU JA YHTEENVETO

Keiton aikana tapahtui muutamia pieniä virheitä, jotka saattavat vaikuttaa sellun ominaisuuksiin ja sen myötä myös massan paperitekniisiin ominaisuuksiin. Kaikissa keitoissa keiton nousuaika ylittyi muutaman minuutin tavoitteesta, mutta sen vaikutus on vähäistä. Korkeimman alkaliannoksen keittoon on

virhettä saattanut aiheuttaa epätarkkuus valkolipeän annostuksessa. Tällä on voinut olla vaikutusta myös massan ominaisuuksiin.

Alkaliannoksen kasvun myötä pitäisi massan ligniinipitoisuuden laskea. Näin myös tapahtui, sillä kappaluku laski oikean suuntaisesti ja jäännösalkalin määrä laski alkaliannoksen laskiessa. Teoriassa alkaliannoksen suurentaminen pienentää niin tikkumäärää kuin kokonaissaantoa. Tämä ei näy kokonaissaannossa, ja todennäköisenä syynä ristiriitaisuuksiin lienee epätarkkuus massan kuiva-aineen määrityksessä. Alkaliannoksen suurentamisen vaikutus näkyi kuitenkin tikkumäärän laskuna teorian mukaisesti. Teoriasta poiketen paras kokonaissaanto saatiin alkaliannoksella 22 %. Työssä jäännösalkalin määrä noudatti teoriaa, eli pienimmällä alkaliannoksella tehdyn keiton jäännösalkalin määrä oli pienin ja suurimman alkaliannoksen jäännösalkalin määrä suurin.

Massojen kappatasot olivat teorian mukaiset ja massassa olevan ligniinin määrä laski, kun keiton alkaliannos nousi.

Muutoksiin massan paperiteknisissä ominaisuuksissa ei kaikilta osin löytynyt selitystä. Alkaliannoksella 22 % lujuudet olivat parhaimmat. Alkaliannoksilla 18 % ja 26 % vastaavat lujuudet olivat melkein samantasoisia. Lujuuksissa erot olivat hyvin pieniä. Lujuusominaisuuksien erot voivat johtua keitossa tapahtuneista virheistä. Virheitä syntyy muun muassa valkolipeän väkevyyseroista, keittoajan ylittämisestä ja keittonesteiden annosteluvirheistä sekä epätarkkuuksista arkkien valmistuksessa. Myös massan punnituksessa tapahtuneilla virheillä saattoi olla merkittävä vaikutus tuloksiin. Kuiva-aineen määrityksessä käytetyn massamäärän pienuus saattaa olla suurin selittäjä massasaantojen poikkeamiseen teoriasta.

## **KUVAT**

Kuva 2.1 Kasva mänty, s. 7

Kuva 2.2 Puun rungon osat, s. 8

Kuva 2.3 Havupuun solun rakenne, s.9

Kuva 4.1 Valkolipeän koostumus yleisesti, s. 13

Kuva 5.1 Williams-hakeseulalla Saimaan ammattikorkeakoulun laboratoriossa, s. 18

Kuva 7.1 10 litran Haaton-pakkokiertokein, s. 22

Kuva 8.1 Laboratoriokuidutin, s. 25

Kuva 8.2 Laboratorio taso lajitin. S. 25

Kuva 8.3 Kappaluvun määrityslaitteisto, s. 27

kuva 8.4 Schopper Riegler-luvun määrityslaitteisto, s. 29

Kuva 8.5 FS-300-kuitupituusmittari, s. 30

Kuva 9.1 Näytearkkien valmistuslaitteisto, s. 32

Kuva 9.2 Elrepho-vaaleus- ja opasiteettimittari, s. 35

Kuva 9.3 Testometric-vetolujuuslaite, s. 36

Kuva 9.4 Repäisylujuuden mittauslaite, s. 38

Kuva 9.5 Puhkaisulujuuden mittauslaite, s. 40

kuva 9.6 Ilmanläpäisevyys testauslaite, s. 42

## **KUVAAJAT**

Kuvaaja 4.1 Puu komponenttien liukeaminen sulfaattikeitossa, s. 16

Kuvaaja 5.1 Hakkeen palakokojakauma, s. 19

Kuvaaja 8.1 Mustalipeän jäännösalkalin määrä alkaliannoksen mukaan, s. 24

Kuvaaja 8.2 Eri alkalitasoilla keitettyjen massojen kappaluvut, s. 28

Kuvaaja 8.3 Massan suotautuvuus (SR-luku) alkaliannoksen mukaan, s. 30

Kuvaaja 8.4 Alkaliannoksia vastaavat keskikuitupituudet, s. 31

Kuvaaja 9.1 Näytearkkien tiheydet, s. 34

Kuvaaja 9.2 Näytearkkien bulkit, s. 34

Kuvaaja 9.3 Näytearkkien vaaleudet ja opasiteetit, s. 36

Kuvaaja 9.4 Näytearkkien vetoindeksit, s. 38

Kuvaaja 9.5 Näytearkkien repäisylujuuskeskiarvot, s.39

Kuvaaja 9.6 Näytearkkien repäisyindeksit, s. 40

Kuvaaja 9.7 Näytearkkien puhkaisulujuudet ja -indeksit, s. 41

Kuvaaja 9.8 Arkkien ilmanläpäisevyys ja karheus, s. 43

## **TAULUKKOT**

Taulukko 4.1 Kuusen, männyn ja koivun kemiallinen koostus, s. 15

Taulukko 5.1 Seulan reikäkoko, ja levykohtainen hakkeen paino, s.19

Taulukko 7.1 Nestemäärät tutkituissa keitoissa, s. 21

Taulukko 8.1 Suolahapon kulutus ja mustalipeän jäännösalkali, s. 23

Taulukko 8.2 Hyväksytyn ja hylätyn massajakeen kuivaksi lasketut määrät, s 26

Taulukko 8.3 Hyväksytyn ja hylätyn massajakeen saannot ja näiden summa eli kokonaissaanto eri alkalitasoilla, s 27

Taulukko 8.4 Tutkittujen massojen kappaluvut, s. 28

Taulukko 8.5 Eri alkalitasomassoja vastaavat Sd-luvut, s. 29

Taulukko 8.6 Keskipuitupituus alkaliannoksen mukaan, s. 31

Taulukko 9.1 Näytearkkien keskimääräiset paksuudet, s. 32

Taulukko 9.2 Näytearkkien keskimääräiset neliömassat, s. 33

Taulukko 9.3 Näytearkkien tiheydet, s. 33

Taulukko 9.4 Näytearkkien bulkit, s. 34

Taulukko 9.5 Näytarkkien vaaleudet ja opasiteetit, s. 35

Taulukko 9.6 Näytearkkien vetolujuus, s. 37

Taulukko 9.7 Näytearkkien vetoindeksit, s. 37

Taulukko 9.8 Näytearkkien repäisylujuudet ja – indeksit, s. 39

Taulukko 9.9 Näytearkkien puhkaisuindeksit, s. 41

Taulukko 9.10 Näytearkkien ilmanläpäisevyys, s. 42

Taulukko 9.11 Näytearkkien karheus, s. 43

## LÄHTEET

### Kirjalliset lähteet

Gullichen, J. & Fogelholm, C. 2000 Chemical pulping. Jyväskylä: Fapet Oy

Isotalo K. 2004 Puu ja sellukemia. Helsinki: Opetushallitus

Jensen W. 1977. Puukemia. Turku: Suomen paperi-insinöörien yhdistys

Jääskeläinen A. 2007 Puun rakenne ja kemia Helsinki Otatieto Oy

Kalliomäki S. 2001. Forest resources and sustainable management. Jyväskylä: Fabet Oy

Levin J.E& Söderhjelm, L.. 1999. Pulp and paper testing. Jyväskylä Fabet Oy

M-401 Puusta paperiin sulfaattikeitto 1999. saarijärvi Sapsilva Ltd. Oy

Seppälä, M. & Kelttinen, U & Kortelainen V.A Lyytikäinen, J. & Siitonen H. 2005.

Paperimassan valmistus saarijärvi: opetushallitus

Sixta H. 2006. Handbook of pulp. Weinheim: Wiley-vch Verlag GmbH & co. KgaA

ISO 302:2004 Determination of Kappa number

SFS-ISO 2470:2003 Hajasiniheijastusluvun (ISO-vaaleuden) mittaaminen

SFS-ISO 2471:2003 Opasiteetin määrittäminen (paperitausta).  
Hajaheijastukseen perustuva menetelmä

ISO 5267-1:1999 Determination of drainability -- Part 1: Schopper-Riegler method

ISO 5269-2:2004 Preparation of laboratory sheets for physical testing -- Part 2:  
Rapid-Köthen method

ISO 5270:1998 Laboratory sheets -- Determination of physical properties

**Suulliset lähteet**

Yliopettaja Yrjö Haverinen



Sample Report		16.4.2009 11:24:12						
L&W Colour Brightness								
ID	Type	Group	Source	Date	Time	Sample	Grade	
1855	Laadunvalvori a	-		16.4.2009	11.17	Mänty 18 %	Yleis	
No.	Property			Mean	Std.Dev.	Count	min	max
3	L* 420 D65/10			62,51	0,33	10	62,07	63,23
5	L* D65 D65/10			62,53	0,33	10	62,10	63,25
6	L* C C/2			63,09	0,33	10	62,64	63,79
11	a* 420 D65/10			5,46	0,13	10	5,16	5,63
13	a* D65 D65/10			5,37	0,13	10	5,07	5,53
14	a* C C/2			3,71	0,12	10	3,43	3,87
19	b* 420 D65/10			17,36	0,19	10	16,98	17,57
21	b* D65 D65/10			17,57	0,19	10	17,18	17,78
22	b* C C/2			18,08	0,20	10	17,68	18,30
36	Y C C/2			31,69	0,40	10	31,16	32,55
45	x D65 D65/10			0,3680	0,0009	10	0,3659	0,3689
46	x C C/2			0,3638	0,0009	10	0,3618	0,3648
49	y D65 D65/10			0,3702	0,0004	10	0,3693	0,3707
50	y C C/2			0,3591	0,0005	10	0,3580	0,3596
69	CIE Fluor D65 D65/10			-1,30	0,14	10	-1,53	-1,13
73	R457 D65			20,93	0,36	10	20,57	21,80
74	R457 C			20,91	0,36	10	20,55	21,78
85	Opacity C C/2			99,60	0,50	5	98,73	99,92
94	sw C C/2			206,56	35,05	5	150,62	240,87
97	kw C C/2			153,99	27,36	5	110,17	183,15

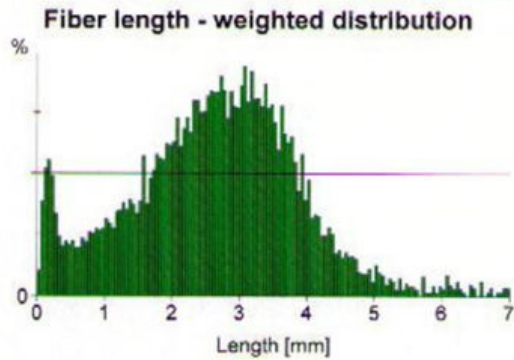
Sample Report		16.4.2009 11:37:35						
L&W Colour Brightness								
ID	Type	Group	Source	Date	Time	Sample	Grade	
1857	Laadunvalvori1a	-	-	16.4.2009	11.30	Mänty 26 %	Yleis	
No.	Property			Mean	Std.Dev.	Count	min	max
3	L* 420 D65/10			67,20	0,43	10	66,48	67,70
5	L* D65 D65/10			67,23	0,43	10	66,49	67,73
6	L* C C/2			67,70	0,43	10	66,96	68,19
11	a* 420 D65/10			4,45	0,04	10	4,37	4,49
13	a* D65 D65/10			4,35	0,03	10	4,29	4,39
14	a* C C/2			2,93	0,03	10	2,88	2,97
19	b* 420 D65/10			14,58	0,09	10	14,45	14,72
21	b* D65 D65/10			14,76	0,09	10	14,62	14,90
22	b* C C/2			15,18	0,10	10	15,03	15,33
36	Y C C/2			37,57	0,57	10	36,58	38,23
45	x D65 D65/10			0,3564	0,0003	10	0,3560	0,3569
46	x C C/2			0,3523	0,0003	10	0,3519	0,3528
49	y D65 D65/10			0,3626	0,0002	10	0,3623	0,3630
50	y C C/2			0,3507	0,0003	10	0,3503	0,3511
69	CIE Fluor D65 D65/10			-1,00	0,08	10	-1,11	-0,90
73	R457 D65			27,18	0,45	10	26,47	27,76
74	R457 C			27,16	0,45	10	26,46	27,73
85	Opacity C C/2			99,62	0,19	9	99,39	99,92
94	sw C C/2			243,56	29,96	9	216,15	302,40
97	kw C C/2			126,76	16,43	9	110,59	159,61

Sample Report		16.4.2009 11:37:35						
L&W Colour Brightness								
ID	Type	Group	Source	Date	Time	Sample	Grade	
1857	Laadunvalvori1a	-	-	16.4.2009	11.30	Mänty 26 %	Yleis	
No.	Property			Mean	Std.Dev.	Count	min	max
3	L* 420 D65/10			67,20	0,43	10	66,48	67,70
5	L* D65 D65/10			67,23	0,43	10	66,49	67,73
6	L* C C/2			67,70	0,43	10	66,96	68,19
11	a* 420 D65/10			4,45	0,04	10	4,37	4,49
13	a* D65 D65/10			4,35	0,03	10	4,29	4,39
14	a* C C/2			2,93	0,03	10	2,88	2,97
19	b* 420 D65/10			14,58	0,09	10	14,45	14,72
21	b* D65 D65/10			14,76	0,09	10	14,62	14,90
22	b* C C/2			15,18	0,10	10	15,03	15,33
36	Y C C/2			37,57	0,57	10	36,58	38,23
45	x D65 D65/10			0,3564	0,0003	10	0,3560	0,3569
46	x C C/2			0,3523	0,0003	10	0,3519	0,3528
49	y D65 D65/10			0,3626	0,0002	10	0,3623	0,3630
50	y C C/2			0,3507	0,0003	10	0,3503	0,3511
69	CIE Fluor D65 D65/10			-1,00	0,08	10	-1,11	-0,90
73	R457 D65			27,18	0,45	10	26,47	27,76
74	R457 C			27,16	0,45	10	26,46	27,73
85	Opacity C C/2			99,62	0,19	9	99,39	99,92
94	sw C C/2			243,56	29,96	9	216,15	302,40
97	kw C C/2			126,76	16,43	9	110,59	159,61

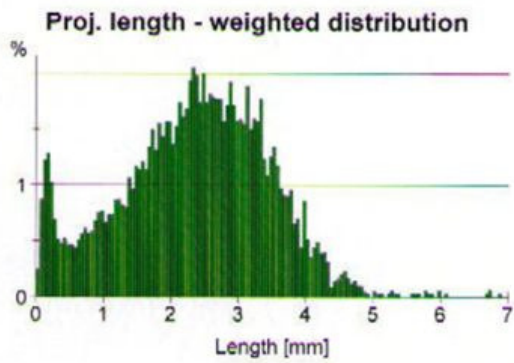
**kajaaniFS300**

**Measured Values**

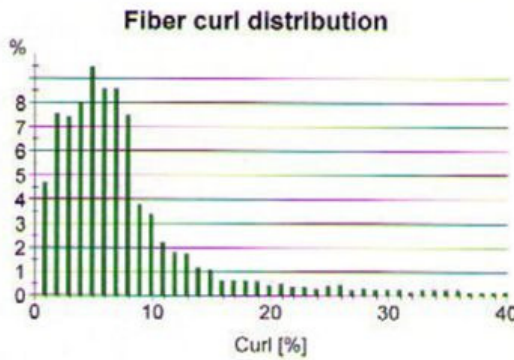
Analysed by Metso Automation	Sample name Mänty 18 %	Sample date 12-02-2009 11:04
	Sample ID 001 - JMa	
Analysed date 12/02/2009 11:12	Notes Standard:[TAPPI] Single fiber mode	



Length results:	Cont	Proj	
Range	0.00 - 7.60		mm
L(n)	1.16	1.04	mm
L(l)	2.65	2.35	mm
L(w)	3.27	2.86	mm
Fines(n)	38.82	40.15	%
Fines(l)	3.16	3.63	%
Fibers measured		18602	pcs
Coarseness	0.000		mg/m
Fibers/mg	0.00		pcs/mg
Weight	0.000		mg
Fibers total	30769		pcs



Fiber curl	10.1	%
Wood species:	<none>	
Reference 1:	0.0	%
Reference 2:	0.0	%
Reference 3:	0.0	%



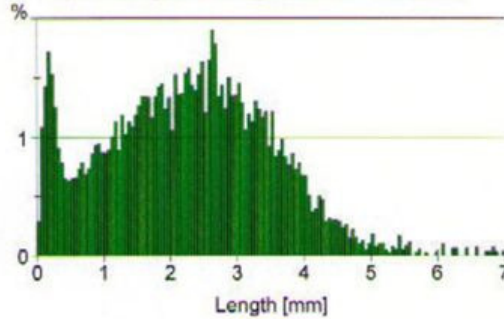
Custom results:		
Y1:	0.00	<none>
Y2:	0.00	<none>
Y3:	0.00	<none>

**kajaaniFS300**

**Measured Values**

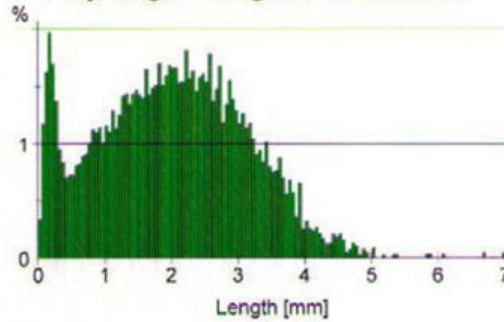
Analysed by	Metso Automation	Sample name	Mänty 22 %	Sample date	12-02-2009 11:04
Analysed date	12/02/2009 11:38	Sample ID	001 - JMa	Notes	Standard:[TAPPJ] Single fiber mode

**Fiber length - weighted distribution**



Length results:	Cont	Proj	
Range	0.00 - 7.60		mm
L(n)	0.88	0.80	mm
L(l)	2.27	2.01	mm
L(w)	2.99	2.64	mm
Fines(n)	42.03	42.90	%
Fines(l)	4.55	5.11	%
Fibers measured		21518	pcs
Coarseness	0.000		mg/m
Fibers/mg	0.00		pcs/mg
Weight	0.000		mg
Fibers total	36035		pcs

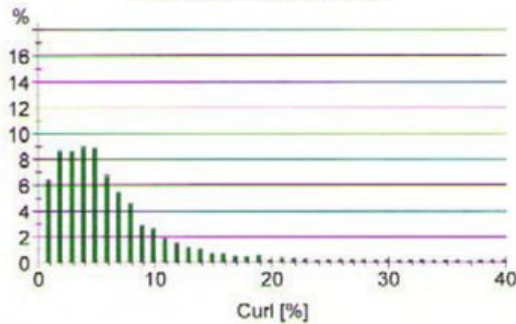
**Proj. length - weighted distribution**



Fiber curl 8.5 %

Wood species: <none>  
Reference 1: 0.0 %  
Reference 2: 0.0 %  
Reference 3: 0.0 %

**Fiber curl distribution**

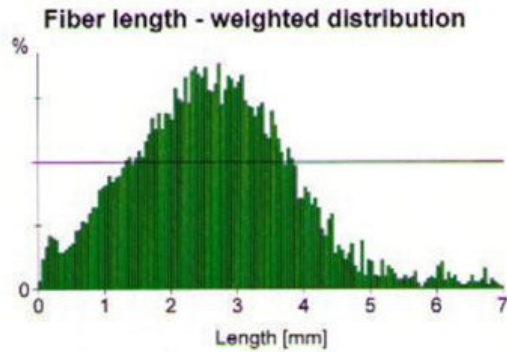


Custom results:  
Y1: 0.00 <none>  
Y2: 0.00 <none>  
Y3: 0.00 <none>

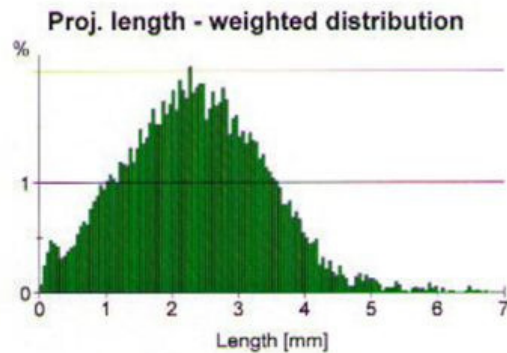
# kajaaniFS300

## Measured Values

Sample name	Mänty 26%	Sample date	12-02-2009 11:04
Analysed by	Metso Automation	Sample ID	001 - JMa
Analysed date	12/02/2009 11:56	Notes	Standard:[TAPPJ] Single fiber mode



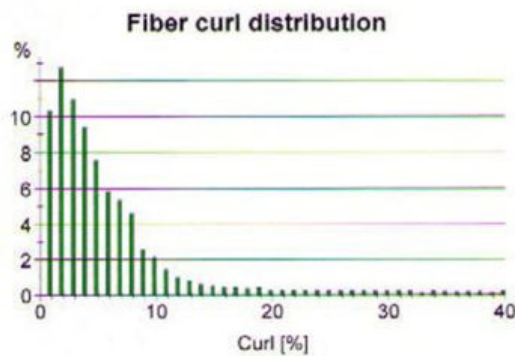
Length results:	Cont	Proj	
Range	0.00 - 7.60		mm
L(n)	1.61	1.46	mm
L(l)	2.66	2.36	mm
L(w)	3.25	2.85	mm
Fines(n)	17.05	17.46	%
Fines(l)	1.05	1.18	%
Fibers measured		22891	pcs
Coarseness	0.000		mg/m
Fibers/mg	0.00		pcs/mg
Weight	0.000		mg
Fibers total	38146		pcs



Fiber curl 9.0 %

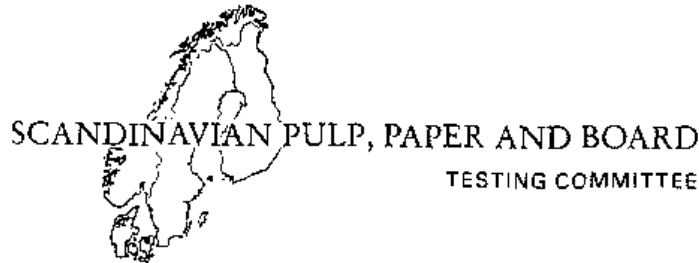
Wood species: <none>

Reference 1: 0.0 %  
Reference 2: 0.0 %  
Reference 3: 0.0 %



Custom results:

Y1: 0.00 <none>  
Y2: 0.00 <none>  
Y3: 0.00 <none>



DENMARK · FINLAND · NORWAY · SWEDEN · DENMARK · FINLAND · NORWAY · SWEDEN · DENMARK · FINLAND · NORWAY · SWEDEN · DENMARK · FINLAND · NORWAY · SWEDEN

## Valkolipeä ja viherlipeä

# Kokonaisalkali, vaikuttava alkali ja tehollinen alkali

## Titraus indikaattoreilla

### 0 Johdanto

Tämä uusittu SCAN-test-standardi on teknisesti samanlainen vanhemman version SCAN-N 2:63 kanssa. Valko- ja viherlapeiden kuvaamisessa käytettyjen yksiköiden ja termien määritelmät on muutettu vastaamaan SCAN-N 30:ssä annettuja.

Valko- ja viherlapeitä voidaan analysoida, kuten tässä standardissa esitetään, perinteisellä titrauksella (jossa saostetaan bariumkloridilla, lisätään formaldehydiä ja päätepiste havaitaan visuaalisesti) tai SCAN-N 30:ssä kuvatulla tavalla, jossa päätepiste havaitaan potentiometrisesti. Näillä menetelmillä saadut tulokset eivät poikkea merkittävästi toisistaan.

### 1 Tarkoitus ja käyttöalue

Tässä SCAN-test-standardissa kuvataan perinteinen (indikaattoreihin perustuva) titraustapa sulfaattiprosessin normaalien valko- ja viherlapeiden kokonaisalkalin, vaikuttavan alkalin ja tehollisen alkalin määrittämiseen. Tätä standardia ei pidä käyttää sellaisten lapeiden määrittämiseen, joissa on merkittäviä määriä polysulfideja, kuten hapetetuissa valkolipeissä. Sitä ei myöskään pidä käyttää sellaisten alkalisten keittoilapeiden määrittämiseen, joissa on merkittäviä määriä sulfiittia, kuten sulfiitti- ja sulfidi-sulfitti-keittoilapeissä. Edempänä esitetyt määritelmät eivät koske niitä.

Standardi ei ole tarkoitettu yksittäisten ionilajien, kuten sulfidien tai karbonaattien, määrittämiseen. Katso myös kappaletta 7, Lisätietoja.

### 2 Määritelmät

2.1 **Kokonaisalkali** (valkolipeän ja viherlapeän): Alkalisten komponenttien kokonaispitoisuus, joka määrit-

tetään titraamalla lipeänäyte vahvalla hapolla kolmannen kääntepisteeseen standardissa SCAN-N 30 kuvatulla tavalla.

*Huomautus* — Katso myös SCAN-N 30:n liitettä.

2.2 **Vaikuttava alkali** (valkolipeän ja viherlapeän): Alkalisten komponenttien paitsi karbonaattien kokonaispitoisuus, joka määritetään titraamalla lipeänäyte vahvalla hapolla standardissa SCAN-N 30 kuvatulla tavalla.

*Huomautus* — Käytännössä katsotaan vaikuttavan alkalin olevan hydroksyyli- ja vetysulfidionien pitoisuuksien summa, johon sisältyvät sulfidien hydrolyysissä muodostuneet hydroksyyli-ionit. Katso myös SCAN-N 30:n liitettä.

2.3 **Tehollinen alkali** (valkolipeän ja viherlapeän): Vahvasti alkalisten komponenttien pitoisuus määritettynä titraamalla vahvalla hapolla ensimmäiseen kääntepisteeseen standardissa SCAN-N 30 kuvatulla tavalla.

*Huomautus* — Käytännössä tämän katsotaan olevan hydroksyyli-ionien pitoisuus, johon sisältyvät sulfidien hydrolyysissä muodostuneet hydroksyyli-ionit. Katso myös SCAN-N 30:n liitettä.

Valkolipeän ja viherlapeän kuvaamisessa käytetyt suuret ja yksiköt on selitetty SCAN-N 30:n liitteessä.

### 3 Periaate

Mittatuon lipeämäärään lisätään bariumkloridiliuosta karbonaatin saostamiseksi. Tehollinen alkali määrit-

**SCAN-N 2:88**

sivu 2

tään titraamalla hapolla tytnoiftaleiinin värinmuutos-  
pisteeseen (pH 9,5). Vetysulfiidi-ionit muutetaan vai-  
vaksti emäkseksi lisäämällä formaldehydiä. ja vaikut-  
tava alkali määritetään jatkamalla titrausta fenoliftalei-  
niin värinmuutospisteeseen (pH 8). Lopuksi titrausta  
jatkotaan bromifenolisinisen värinmuutospisteeseen  
(pH 4) kokonaisalkalin määrittämiseksi.

**4 Reagenssit**

Käytä liuosten valmistamiseen vain tislattua vettä ja  
analyysipuhdaita kemikaaleja.

4.1 *Suolahappo*, 1 mol/l. Todellinen pitoisuus on tau-  
nettava tarkkuudella 0,005 mol/l.

4.2 *Bariumkloridiliuos*, 200 g BaCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O litrassa.

4.3 *Formaldehydi*, HCHO, noin 35 %. Neutraloi n. 1  
mol/l natriumhydroksidiliuoksella heikosti punaiseen  
värin indikaattorina fenoliftaleiini

4.4 *Tymoliftaleiini-indikaattori*, 0,1 %. Liuota 0,1 g  
100 ml:aan etanolia.

4.5 *Fenoliftaleiini-indikaattori*, 0,1 %. Liuota 0,1 g  
100 ml:aan etanolia.

4.6 *Bromifenolisinini-indikaattori*, 0,1 %. Liuota 0,1 g  
100 ml:aan tislattua vettä.

**5 Suoritus**

Pipetoi 5,0 ml lipeaa 200 ml:n erlenmeyer-pulloon.  
Laimenna n. 30 ml:lla tislattua vettä ja lisää 20 ml ba-  
riumkloridiliuosta (4.2).

*Huomautus* — Koska titrauksen aikana saattaa  
kehittyä myrkyllisiä kaasuja, se on suoritettava  
vetokaapissa tai muuten huolehdittava työnte-  
kijän turvallisuudesta.

Titraa heti suolahapolla (4.1) käyttäen 25 ml:n byretti-  
ä, indikaattorina 0,5 ml tymoliftaleiiniiliuosta (4.4).  
Merkitse muistiin hapon kulutus värinmuutospistees-  
sä, *a* ml.

Lisää heti 5 ml neutraloitua formaldehydiliuosta  
(4.3), odota 30 s ja titraa hyvin heikkoon siniseen vä-  
riin. Lisää 0,5 ml fenoliftaleiini-indikaattoria (4.5) ja  
titraa heikkoon vaaleanpunaiseen väriin. Merkitse  
muistiin hapon kokonaiskulutus tässä pisteessä, *b* ml.

Lisää 0,5 ml bromifenolisinistä (4.6) ja jatka titrausta  
päätepisteeseen, jossa väri muuttuu sinivioletista ke-  
ltaiseksi. Merkitse muistiin hapon kokonaiskulutus, *c*  
ml.

**6 Laskeminen ja tulosten ilmoittaminen**

Tulokset voidaan ilmoittaa ainemäärän pitoisuuksina  
(moolia litrassa) tai tavanomaisella tavalla "grammaa  
natriumhydroksidia litrassa".

Seuraavalla tavalla laskien tulokset ovat moolieja li-  
tassa.

$$\begin{aligned} \text{tehollinen alkali} &= a \cdot m/v \\ \text{vaikuttava alkali} &= b \cdot m/v \\ \text{kokonaisalkali} &= c \cdot m/v. \end{aligned}$$

joissa

- a* = hapon kulutus tymoliftaleiinin värinmuu-  
tospisteessä, millilitraa,
- b* = hapon kulutus fenoliftaleiinin värinmuu-  
tospisteessä, millilitraa,
- c* = hapon kulutus bromifenolisinisen värin-  
muutospisteessä, millilitraa,
- m* = suolahapon pitoisuus, moolia litrassa,
- v* = titraukseen otetun näytteen tilavuus, milli-  
litraa.

Jos lopulliset tulokset halutaan "grammoina natrium-  
hydroksidia litrassa", kerro edellä saadut tulokset lu-  
vulla 40 (NaOH:n suhteellinen molekyylimassa).

Limolta tulokset pyöristettyinä lähimpään 0,01 moo-  
lin litrassa tai lähimpään kokonaiseen grammaan lit-  
rassa. Tutkimuslausekkeessa on mainittava tämä  
SCAN-testi-standardi sekä seuraavat yksityiskohdat:

- (a) testauksen suoritusajaksi ja -paikka
- (b) testatun näytteen tunnus
- (c) tulokset
- (d) jokainen poikkeus standardisuorituksesta tai  
muut seikat, jotka ovat voineet vaikuttaa tulok-  
siin.

**7 Lisätietoja**

*Verrattu menetelmään SCAN-N 30* — Joukko erilaisia  
valkoilpeitä (69) ja vihreilpeitä (15) analysoitiin tämän  
standardin ja SCAN-N 30:n mukaan. Kahden tulossar-  
jan välillä ei ollut merkitsevää eroa 99 %:n luotetta-  
vuustasolla.

Tiettyt lipeät voivat kuitenkin sisältää pieniä määriä  
sulfiitteja, esim. lipeät, joissa on rikkidioksidin absor-  
boinnissa käytettyä pesunestettä. Tämän standardin  
mukaan analysoituna saadaan sellaisille lipeille hie-  
man pienempi vaikuttavan alkalien pitoisuus, kuin jos  
analysoitaisiin SCAN-N 30:n mukaisesti.

Selitykseksi oletetaan, että titratessa SCAN-N 30:n  
mukaisesti sulfiitti-ionit kuluttavat happoa pH-tasolla  
7 samalla tavalla kuin vetysulfiidi-ionitkin. Ne sisältä-  
vät sen vuoksi kokonais- ja vaikuttavan alkalien pitoi-  
suuksien, mutta eivät teholliseen alkaliin. Tämän stan-  
dardin mukaisessa titrauksessa ne kuitenkin saostuvat  
bariumsulfiittina, eivätkä reagoi hapon kanssa ennen  
lopullista titrausta bromifenolisinisen värinmuutospis-  
teeseen. Sen vuoksi ne eivät sisälly vaikuttavan alkai-  
lin pitoisuusarvoon. Tehollisen alkalien ja kokonaisal-  
kalin arvot eivät muutu.

*SCAN-testi-standardeja julkaisevat ja suosittelevat Norjan, Ruotsin, Suomen ja Tanskan maassa, paperi- ja kartonkiteollisuuden  
keskuslaboratoriot. Labelun hoitavat asianomaisten maiden keskuslaboratoriot.*