



TÄYTEAINEEN VAIKUTUS ERI KUITUKOOSTUMUKSISSA

Petri Peltonen

Opinnäytetyö
Maaliskuu 2012
Paperitekniiikan koulutusoh-
jelma
Paperitekniiikan suuntautu-
misvaihtoehto

TAMPEREEN AMMATTIKORKEAKOULU
Tampere University of Applied Sciences

TIIVISTELMÄ

Tampereen ammattikorkeakoulu
Paperitekniikan koulutusohjelma
Paperitekniikan suuntautumisvaihtoehto

PETRI PELTONEN:
Täyteaineen vaikutus eri kuitukoostumuksissa

Opinnäytetyö 78 sivua, josta liitteitä 17 sivua
Maaliskuu 2012

Tämän opinnäytetyön tarkoituksena oli selvittää uudentyyppisten täyteaineiden vaikutusta paperin ominaisuuksiin erilaisissa kuitukoostumuksissa. Lisäksi työssä tutkittiin uusien täyteaineiden soveltuvuutta taivekartongin sekä voimapaperien valmistukseen. Opinnäytetyön kokeellinen osuus suoritettiin Tampereen ammattikorkeakoulun paperilaboratoriossa.

Tämä on opinnäytetyön julkinen versio, jossa ei ole esitetty työn sisältämää luottamuksellista tietoa.

ABSTRACT

Tampereen ammattikorkeakoulu
Tampere University of Applied Sciences
Degree Programme in Paper Technology
Option of Paper Technology

PETRI PELTONEN:
The Effect of Fillers in Different Fibre Compositions

Bachelor's thesis 78 pages, appendices 17 pages
March 2012

The aim of this thesis was to analyse what kind of effects new fillers have on paper properties in different fibre compositions. In addition, it was also examined whether the new fillers are suitable for folding boxboard and kraft paper. The empirical part of the thesis was conducted in the paper laboratory of Tampere University of Applied Sciences.

This is the public version of the thesis which does not include confidential information.

Key words: filler, fibre composition, clay

SISÄLLYS

1	JOHDANTO.....	5
2	TÄYTEAINEEN MERKITYS PAPERIN JA KARTONGIN VALMISTUKSESSA	6
2.1	Yleistä täyteaineista	6
2.2	Täyteaineet paperin valmistuksessa.....	6
2.3	Täyteaineen vaikutus paperin ja kartongin rakenteeseen.....	8
3	TÄYTEAINEET.....	13
3.1	Kaoliini	13
3.2	Kalsinoitu kaoliini.....	14
3.3	Jauhettu kalsiumkarbonaatti (GCC).....	15
3.4	Saostettu kalsiumkarbonaatti (PCC).....	16
4	KUITURAAKA-AINEET PAPERIN JA KARTONGIN VALMISTUKSESSA	18
4.1	Yleistä kuituraaka-aineista.....	18
4.2	Havupuusellu	20
4.3	Lehtipuusellu	21
4.4	Mekaaninen massa.....	23
	LÄHTEET.....	26

1 JOHDANTO

Täyteaineet ovat paperin valmistuksessa käytettäviä luonnon mineraaleja, joilla pystytään parantamaan joitain paperin ominaisuuksia, mutta niiden käytöllä on myös haittapuolensa. Erilaiset täyteaineet käyttäytyvät paperin ja kartongin valmistusprosessissa eri tavalla ja vaikuttavat oleellisesti valmistettavaan lopputuotteeseen. Tämän lisäksi myös käytetyllä kuituraaka-aineella on vaikutusta täyteaineen käyttäytymiseen.

Tämän opinnäytetyön tarkoituksena on selvittää uudentyyppisten täyteaineiden vaikutusta paperin ominaisuuksiin erilaisissa kuitukoostumuksissa. Sen lisäksi työssä tutkitaan uusien täyteaineiden soveltuvuutta taivekartongin sekä voimapaperien valmistukseen. Täyteaineiden käyttäytymistä tutkitaan kolmessa eri kuitukoostumuksessa: mäntysulfaatissa, mänty-koivusulfaatissa sekä mäntysulfaattia ja mekaanista massaa sisältävässä koostumuksessa.

Työ jakaantuu kahteen osaan: teoriaosaan ja kokeelliseen osaan. Teoriaosan alussa käsitellään täyteaineiden merkitystä ja vaikutusta paperin ja kartongin valmistuksessa. Tämän jälkeen kerrotaan yleisimmistä täyteaineista. Teoriaosan lopuksi perehdytään erilaisiin paperin ja kartongin valmistuksen kuituraaka-aineisiin. Kokeellisessa osassa kuvataan työn suoritusta ja esitellään tutkimustuloksia, joita havainnollistetaan kuvien ja taulukoiden avulla.

2 TÄYTEAINEEN MERKITYS PAPERIN JA KARTONGIN VALMISTUKSESSA

2.1 Yleistä täyteaineista

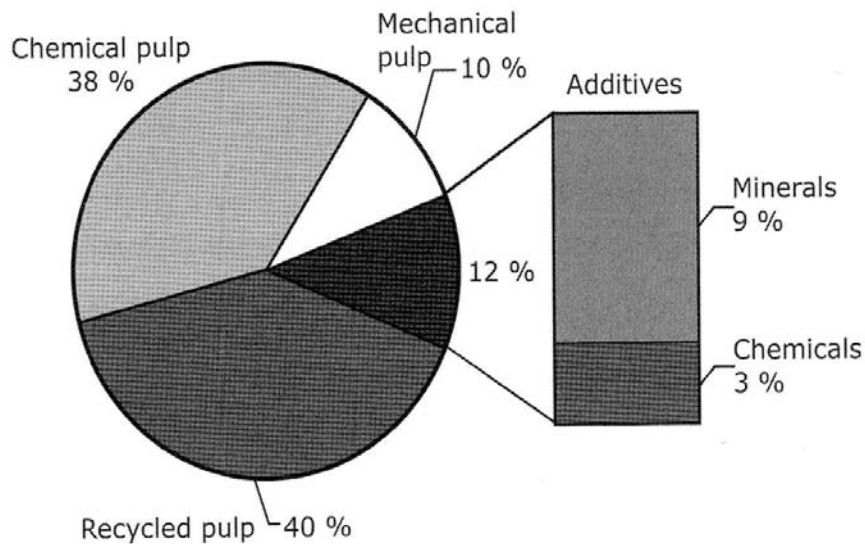
Täyteaineet ovat hienojakoisia valkoisia pigmenttijauheita, jotka on valmistettu luonnon mineraaleista joko suoraan tai kemiallisen prosessin kautta tai synteettisesti monista eri raaka-aineista. Täyteaineet koostuvat hiukkasista, joilla on lajilleen tyypillinen partikkelikokojakauma. Normaalisti hiukkaskoko on noin 1–5 µm, mutta se voi myös vaihdella laajemmalla, 0,1–30 µm:n, kokonaisalueella. (Hägglom-Ahnger & Komulainen 2006, 37; Krogerus 2007, 56.)

Paperin valmistuksen tunnetuimmat ja tärkeimmät täyteaineet ovat kaoliini, talkki, kalsiumkarbonaatit (PCC ja GCC), kipsi, hinnaltaan kalliimpi titaanidioksidi ja erilaiset synteettiset silikaatit (KnowPap 2010, Täyteaineet).

Täyteaineita käytetään paperinvalmistuksessa täyttämään paperikuitujen välissä olevia tyhjiä tiloja. Täyteaineiden käyttö heikentää joitakin paperitekniisiä ominaisuuksia, kuten lujuuksia, mutta niitä käyttämällä päästään esimerkiksi parempiin optisiin ominaisuuksiin, joita ovat mm. vaaleus, valonsironta ja valonabsorptio. Optisten ominaisuuksien lisäksi täyteaineiden tärkeimpiä ominaisuuksia ovat hiukkaskoko ja sen jakauma, hiukkasen muoto, ominaispinta, tiheys, kovuus, lietteen pH, viskositeetti ja kuiva-ainepitoisuus. (Hägglom-Ahnger & Komulainen 2006, 37–38.)

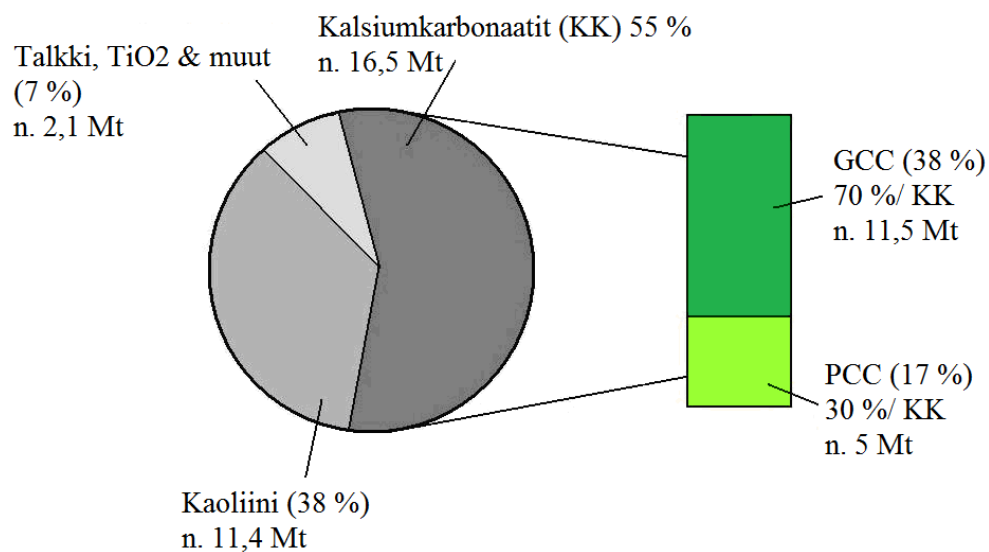
2.2 Täyteaineet paperin valmistuksessa

Viime vuosikymmenien aikana täyteaineiden käyttö on yleistynyt ja niiden käyttömäärät ovat kasvaneet (Hägglom-Ahnger & Komulainen 2006, 37; 41). Kuvassa 1 on esitetty täyteaineiden osuus paperin raaka-aineista nykypäivänä.



KUVA 1. Täyteainemineraalien osuus paperin raaka-aineista (Krogerus 2007, 56)

Täyteaineiden tarkat käyttömäärät riippuvat kuitenkin valmistettavasta paperilajista. Usein täyteaineen osuus on alle kolmannes päällystämättömän paperin painosta. Päällystetyn paperin pohjapaperin täyteainemäärä on päällystämätöntä paperia pienempi, noin 5–20 %, mutta pintapäällystyksen mineraalipigmentit voivat nostaa kokonaispigmenttipitoisuuden jopa 45 %:iin. Täyteaineiden tärkeimmät käyttöalueet ovat paino- ja kirjoituspaperit. (Hägglom-Ahnger & Komulainen 2006, 37; KnowPap 2010, Täyteaineet.) Alla olevassa kuvassa 2 on esitetty täyteaineiden käyttömäärät paino- ja kirjoituspaperissa ja taulukossa 1 kuvattu yleisimmät täyteaineet sekä niiden käytön syyt eri painopaperilajeissa.



KUVA 2. Täyteaineiden käyttö paino- ja kirjoituspaperissa (Wilson 2006; muokattu)

TAULUKKO 1. Yleiset täyteaineet ja niiden käytön syyt eri painopapereissa (Hägglom-Ahnger & Komulainen 2006, 42)

<i>Paperilaji</i>	<i>Täyteaine</i>	<i>Syy käyttöön</i>
Sanomalehtipaperi	Keräyspaperista, kaoliini, NaAl-silikaatti, PCC	Läpipainatus, opasiteetti, vaaleus
Luettelopaperi	Kaoliini	Läpipainatus, opasiteetti, vaaleus, ohuus
SC-aikakauslehti-paperi	Kaoliini, PCC	Sileys, painettu kiilto, vaaleus, opasiteetti
Päälystyspohja-paperit (mekaaniset)	Hylystä, kaoliini, talkki, karbonaatit	Opasiteetti, vaaleus, päälysteen imeytyminen
Puuvapaa päälystämätön	Karbonaatit, kaoliini, titaanidioksidi	Vaaleus, opasiteetti, sileys, läpipainatus, pH:n säätö
Päälystyspohja-paperit (puuvapaat)	Hylystä, talkki, karbonaatit	Opasiteetti, vaaleus, pH:n säätö, päälysteen imeytyminen

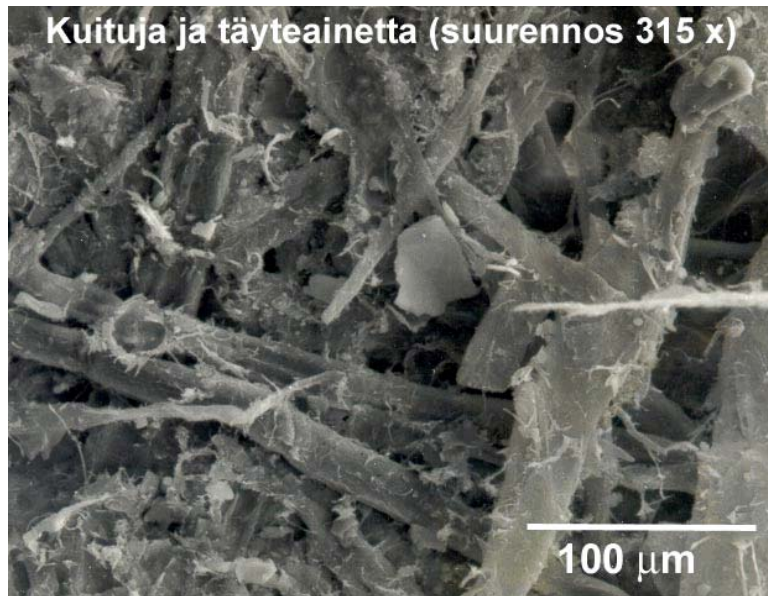
Täyteaineiden hinta selluun verrattuna voi vaihdella alle viidesosasta yli kymmenkertaiseksi, minkä vuoksi täyteaineen käytöstä saatava kustannusetu sekä täyteainelisäyksen edut ja haitat on otettava huomioon optimaalista täyteainepitoisuutta määritettäessä (Hägglom-Ahnger & Komulainen 2006, 37–38; KnowPap 2010, Täyteaineet).

2.3 Täyteaineen vaikutus paperin ja kartongin rakenteeseen

Kuidut antavat paperille lujuutta ja jäykkyyttä, jotka ovat ajettavuuden kannalta hyvin tärkeitä. Täyteaineet puolestaan antavat paperille toisen tärkeän ominaisuuden, painettavuuden. Ajettavuus ja painettavuus ovat sikäli vastakkaisia ominaisuuksia, että toista parannettaessa toinen usein huononee. (Hägglom-Ahnger & Komulainen 2006, 37.)

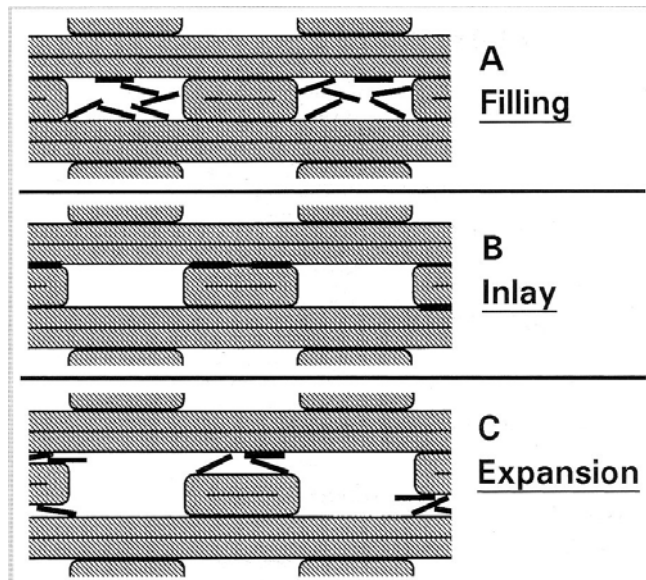
Täyteaineilla on erilaisia ominaisuuksia kuin kuituraaka-aineella, minkä vuoksi ne myös käyttäytyvät paperinvalmistusprosessissa eri tavalla. Täyteaineita ei juurikaan käytetä paperinvalmistusprosessin vuoksi, vaan niillä pyritään vaikuttamaan valmiin tuotteen ominaisuuksiin. Täyteaineiden suurin ero kuituihin verrattuna on niiden pienestä koosta johtuva huono retentoituminen paperikoneen viiralle. Kuituraaka-aineen viirarentio voi olla jopa 90 %, kun taas täyteaineen retentio saattaa vastaavasti olla ainoastaan 20–30 %. Edellä mainittu saattaa johtaa nopeampaan viirojen kulumiseen, koska huonosti retentoituneet ja kovat täyteainepartikkelit jäävät viiran ja vedenpoistoelinten väliin.

Täyteaineiden retentoitumista voidaan kuitenkin parantaa retentioaineilla. (KnowPap 2010, Täyteaineet.) Kuvassa 3 on suurennos kuitujen ja täyteainepartikkelien asettautumisesta paperiin.



KUVA 3. Paperikuitujen välissä havaitaan levymäisiä täyteainepartikkeleja (KnowPap 2010, Täyteaineet)

”Täyteaineen vaikutukset paperin ominaisuuksiin riippuvat oleellisesti siitä, kuinka täyteainepartikkelit asettuvat käytetyn kuituaineksen ja hienoaineksen muodostamaan verkostorakenteeseen.” (KnowPap 2010, Täyteaineet) Eri asettumisvaihtoehtoja on esitetty kuvassa 4. Koska täyteaine on huomattavasti kuituainesta tiheämpää, lisää se luonnollisesti paperin tiheyttä, jolloin tiettyyn neliömassaan tehty paperi myös ohenee. Täyteaineen lisäys huonontaa lisäksi paperin lujuusominaisuuksia. Tämä johtuu siitä, että kuitujen sekaan asettuvat täyteaineet estävät kuitujen välille syntyvien, paperirainalle lujuuden antavien vetysidoksien muodostumisen. Täyteaineet sitoutuvat kuituihin vain heikoilla van der Waalsin voimilla. Tästä johtuen taivutusjäykkyys sekä jo mainitut lujuudet, kuten veto-, repäisy- ja pintalujuudet laskevat, joista viimeinen voi aiheuttaa pölyämistä paperikoneen kuivassa päässä sekä jälkikäsitteilykoneilla. (KnowPap 2010, Täyteaineet; Häggblom-Ahnger & Komulainen 2006, 37; Paltakari 2011.)



KUVA 4. Täyteaineen asettumistapoja paperin kuituverkostoon. A) täyttö B) uppoutuminen C) levittäytyminen (Krogerus 2007, 65)

Täyteaineiden käyttö tasoviirakoneilla voi aiheuttaa paperin rakenteessa toispuoleisuutta, koska täyteainepartikkelit jakaantuvat epätasaisesti paperin paksuussuunnassa. Täyteainepartikkelit huuhtoutuvat paperin viirapuolelta rainasta poistuvan veden mukana, mikä aiheuttaa huokosrakenteen epätasaisuutta. Huokosrakenteen epätasaisuus puolestaan aiheuttaa paperin sileyden, painettavuuden ja optisten ominaisuuksien toispuoleisuutta. Hybridi- ja kitaformereilla vedenpoisto tapahtuu tasaisemmin ja toispuoleisuus jää vähäisemmäksi. Edellä mainittujen lisäksi täyteaineen käytössä esiintyviä huonoja puolia ovat myös negatiiviset muutokset bulkissa sekä heikentynyt liimaus. (KnowPap 2010, Täyteaineet; Paltakari 2011.)

Kuten aikaisemmin on mainittu, täyteaineiden käytöllä on monia positiivisia puolia, kuten taloudellisuus, hyvä formaatio paperiin sekä parempi paperin painettavuus. Tämä johtuu siitä, että paperin huokosrakenne muuttuu täyteaineiden täyttäessä kuitujen välissä olevat huokoiset tilat. Paperista tulee tiiviimpi ja tasaisempi, jolloin painoväriin absorption hallinta on haasteettomampaa. Täyteaineita käyttämällä päästään myös parempiin visuaalisiin ominaisuuksiin johtuen täyteaineen tuomista paremmista optisista ominaisuuksista. (Hägglom-Ahnger & Komulainen 2006, 37; Knowpap 2010, Täyteaineet; Paltakari 2011.)

Kartongin valmistuksessa täyteaineet tulevat prosessiin yleensä uusiomassasta (mm. OCC, Old Corrugated Container) ja päällystetystä hyllystä. Vaaleapintaisen lainerin

valmistuksessa pohjakerros on valmistettu kiertokuidusta ja täyteainetta käytetäänkin parantamaan pinnan opasiteettia sekä vaaleutta, jotta lopputuotteelle saataisiin hyvät pintaominaisuudet. (Gill & Haskins 2000; Knowpap 2010, Kartongin valmistus; Uusiomassa.) Bulkin ja jäykkyyden heikentyminen rajoittavat täyteaineiden käyttöä kartongeissa ja pintakerroksiin käytetäänkin usein hieman erikoispigmenttejä (Hägglom-Ahnger & Komulainen 2006, 42). Käytettäessä kuitenkin oikean kokoisia täyteaineita sopivassa määrin, kartongin bulkki voi pysyä ennallaan tai jopa kasvaa samalla kun se tasapainottaa muita ominaisuuksia eivätkä kartongille tärkeät lujuudet tällöin kärsi (Gill & Haskins 2000). Tässä kappaleessa esitetyjä positiivisia ja negatiivisia täyteaineiden käytöstä aiheutuvia seikkoja on listattu alla oleviin taulukoihin 2 ja 3.

TAULUKKO 2. Täyteainelisäyksen etuja (Hägglom-Ahnger & Komulainen 2006, 38; muokattu)

Ominaisuus	Toivottu muutos	Selitys
Opasiteetti	Paranee paljon	Valonsironta kasvaa
Vaaleus	Kasvaa yleensä	Valonsironta kasvaa, absorptiokerroin pienenee
Formaatio	Paranee paljon	Pitkät kuidut tekevät isoja flokkeja
Sileys, kiilto	Kasvaa	Täyttää kuoppia, jotkut levymäisiä
Läpipainatus	Paljon pienempi	Parempi absorptio pinnassa, ei läpihuokosia
Absorptio	Tasaisempi	Pienemmät huokokset
Viiraosan jälkeinen kap	Kasvaa	Voidaan nostaa perän sakeutta formaation huonontumatta
Puristimen jälkeinen kap	Kasvaa	Täyteaine ei pidätä vettä kuten kuitu
Kuivatuksen haihdutusteho	Kasvaa	Vähän energiaa, nopea kuivatus
Valmistus kustannukset	Pienenevät	Yleensä alle kolmannes kuitusekoituksen hinnasta

TAULUKKO 3. Täyteaineiden käytön tuomat haitat (Hägglom-Ahnger & Komulainen 2006, 38; muokattu)

Ominaisuus	Haitallinen muutos	Selitys
Lujuus	Laskee	Täyteaine ei sitoudu ja estää kuitusidoksia
Alkuperäismärkä-lujuus	Laskee	Täyteaine ei sitoudu, pitkää kuitua vähemmän
Jäykkyys	Huononee	Paksuus laskee, sidoksia vähemmän pinnassa
Pölyäminen	Kasvaa	Huono sitoutuminen pinnassa, toispuolisuus
Veden poistoelinten kuluminen	Kasvaa	Kovat, särmikkäät ja suuret partikkelit kuluttavat
Retentio, tasapuolisuus	Huononee	Pieni, sileä partikkeli retentoituu huonosti

3 TÄYTEAINEET

Tehdasmineraalit ovat tärkeässä roolissa modernissa paperinvalmistuksessa. Kalsiumkarbonaatin ja kaoliinin alhainen hinta yhdessä ominaisuustekijöiden kanssa tekee niistä paperinvalmistuksen tärkeimpiä täyteaineita. Kyseiset täyteaineet antavat paperille alemman hinnan lisäksi parempaa painettavuutta, kirkkautta, paremman opasiteetin ja enemmän sileyttä, jotka ovat lopputuotteen kannalta tärkeitä. (Wilson 2006.) Alla olevassa taulukossa 4 on esitetty tiettyjen täyteaineiden ominaisuuksia.

TAULUKKO 4. Eräiden täyteaineiden fyysisiä ominaisuuksia (Krogerus 2007, 59–62; Paltakari 2011; muokattu)

Ominaisuudet	Kaoliini	Kalsinoitu Kaoliini	GCC (CaCO ₃)	PCC (CaCO ₃)
Tiheys (kg/dm ³)	2,7	2,7	2,7	2,7
Valontaitekerroin	1,56	1,57	1,6	
Kovuus (Mohs)	2-2,5		3	
ISO-vaaleus (%)	80–90	85–93	86–97	95–99
Optiset vakiot, S, m ² /kg K, m ² /kg	100–180 1-3		100–300 0,5-3	150–350 0,02-0,4
Partikkelikokojak. (%) < 2 µm	48	90	40	70
Zeta-potentiaali, mV	-24 (pH 7)	-32	-26 (pH 9)	+5 (pH 9)
pH	5	5	9-11	9-11
Partikkelimuoto	Levymäinen	Agglomeroituneet levyt	Pyöreä	Tankomainen, pyöreä

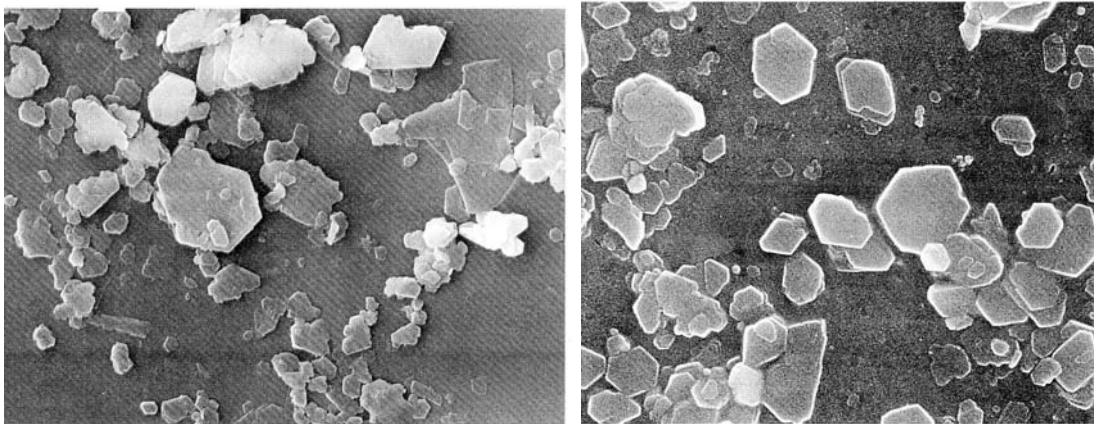
Tässä kappaleessa keskitytään tiettyjen täyteaineiden ominaisuuksiin ja vaikutuksiin paperinvalmistuksessa. Kappaleessa on käsitelty tärkeimmät täyteaineet: kaoliini, kalsinoitu kaoliini, jauhettu kalsiumkarbonaatti (GCC) ja saostettu kalsiumkarbonaatti (PCC).

3.1 Kaoliini

Kaoliini on yleisimpiä paperinvalmistuksessa käytettäviä täyteaineita, minkä lisäksi sitä käytetään myös päällystysaineena. Kaoliini on suosittu täyteaine, koska se on kohtuullisen halpaa ja valkoista sekä saatavilla maailmanlaajuisesti. (Sennett 1997, 55.) Täy-

teinekaoliinin vaaleus on 78–87 %. Kaoliini on muodoltaan levymäinen, jonka etuja ovat parempi viirarentio, kiilto ja huokosten peittämiskyky. Lisäksi levymäisyys auttaa myös väriabsorption alentamisessa. Etujensa puolesta kaoliini onkin suosittu mm. syväpainopapereissa. Levymäisen muodon haittoja ovat huonompi veden poistuvuus ja haihtuvuus paperin kuivatusosalta. (Hägglom-Ahnger & Komulainen 2006, 39.)

Kaoliini on hyvä perustäyteaine monille eri paperilajeille, koska sitä on saatavilla monessa eri partikkelikoossa sekä vaaleudessa. Kaoliinia louhitaan ja prosessoidaan sopivaksi tuotteeksi toisin kuin muita pigmenttejä (esim. PPC ja TiO_2), joita valmistetaan kemiallisista raaka-aineista. Luonnossa kaoliinia esiintyy primääri- ja sekundäärityypisenä. Primäärillä tarkoitetaan kaoliiniesiintymää, joka on muodostunut aikojen saatossa sään muokkaamana löytöpaikallaan. Sekundäärillä taas tarkoitetaan kaoliinia, joka on kulkeutunut esiintymispaikalleen veden kuljettamana. Primääri- ja sekundäärityypit eroavat toisistaan koostumukseltaan, partikkelikooltaan ja muodoltaan. Euroopan kaoliiniesiintymät ovat primäärityyppisiä ja USA:n puolestaan sekundäärityyppisiä (kuva 5). (Krogerus 2007, 58; Sennett 1997, 55–56.)



KUVA 5. Vasemmalla Iso-Britannian primäärityypin kaoliinia ja oikealla USA:n sekundäärityypin kaoliinia (Sennett 1997, 60; muokattu)

3.2 Kalsinoitu kaoliini

Erikoispigmenttejä, kuten kalsinoitua kaoliinia, käytetään niiden suuren tehokkuuden vuoksi. Pitkälle jalostettujen tai synteettisesti valmistettujen erikoispigmenttien hinta on korkea ja usein jopa kuitua kalliimpi. Erikoispigmenttejä käytetäänkin yleensä edulli-

semman pääpigmentin tehosteena, jolloin niiden osuus pääpigmentin määrästä on noin 5–25 %. (Hägglom-Ahnger & Komulainen 2006, 40–41.)

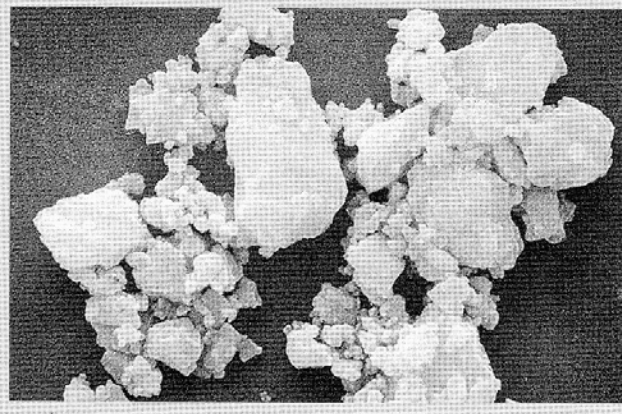
Kalsinoidulla kaoliinilla tarkoitetaan käsiteltyä kaoliinia. Ensin karkea kaoliini prosessoidaan erittäin hienoon partikkelikokoon. Tämän jälkeen hieno kaoliini sintrataan 1000 °C lämpötilassa tarkasti kontrolloiduissa olosuhteissa, jolloin levymäiset kaoliinipartikkelit muodostuvat kestäviksi aglomeraateiksi. Näin kalsinoidulle kaoliinille saadaan pienen hiukkaskoon lisäksi suuri ominaispinta ja sitä kautta suurempi valonsirontakerroin sekä estetään läpipainatusta. Ominaisuuksiensa vuoksi kalsinoitua kaoliinia käytetään opasiteettipigmenttinä. (Hägglom-Ahnger & Komulainen 2006, 41; Krogerus 2007, 62.)

3.3 Jauhettu kalsiumkarbonaatti (GCC)

Kalsiumkarbonaatit (CaCO_3) ovat suoraan luonnosta saatavia mineraaleja, kuten liitua. Liitua käytetään sanomalehtipaperin valmistuksessa sen alhaisen vaaleustason vuoksi. (Lauffmann 2006, 47–48.) Liidun antaman heikon vaaleustason sijaan parempi laatu ja vaaleus paperilajien valmistusprosessiin voidaan saada jauhamalla esimerkiksi marmorin (GCC, Ground Calcium Carbonate) (Hägglom-Ahnger & Komulainen 2006, 39). Marmorin ja liidun lisäksi kalsiumkarbonaattia jauhetaan kalkkikivestä, jota marmorin kanssa käytetään paperinvalmistuksessa vaaleutensa ja puhtautensa vuoksi (Krogerus 2007, 58–59). Näiden jalostettujen karbonaattien vaaleus on reilusti yli 90 %, kun taas liidun vaaleus jää vastaavasti 80–85 %:iin (Hägglom-Ahnger & Komulainen 2006, 39).

Koska jauhettu karbonaatti on muodoltaan särmikäs, mutta pyöreä (kuva 6), se ei pysty levymäisten täyteainepartikkelien tavoin sulkemaan paperin pintaa. Tästä huolimatta jauhettua kalsiumkarbonaattia käyttämällä saadaan paljon etuja, kuten painettavuusetuja cold set -offsetissa. Kalsiumkarbonaatti antaa myös kestävyyttä kaupunki-ilman rikkidioksidia vastaan estämällä lujouden laskua ja paperin kellertymistä. Se myös antaa paperille matta- tai silkkipinnan, jolloin kiilto ei häiritse lukemista. Lisäksi karbonaatit puskuroivat paperinvalmistusprosessin kiertoveden neutraaliksi, mikä vähentää osien korroosiota ja tehostaa kuitujen turpoamista, jolloin kuidut muodostavat enemmän sidoksia.

Neutraalisuuden huonona puolena on mikrobikasvu koneistolla. (Hägglom-Ahnger & Komulainen 2006, 39–40.)



KUVA 6. Jauhettua kalsiumkarbonaattia (Krogerus 2007, 60)

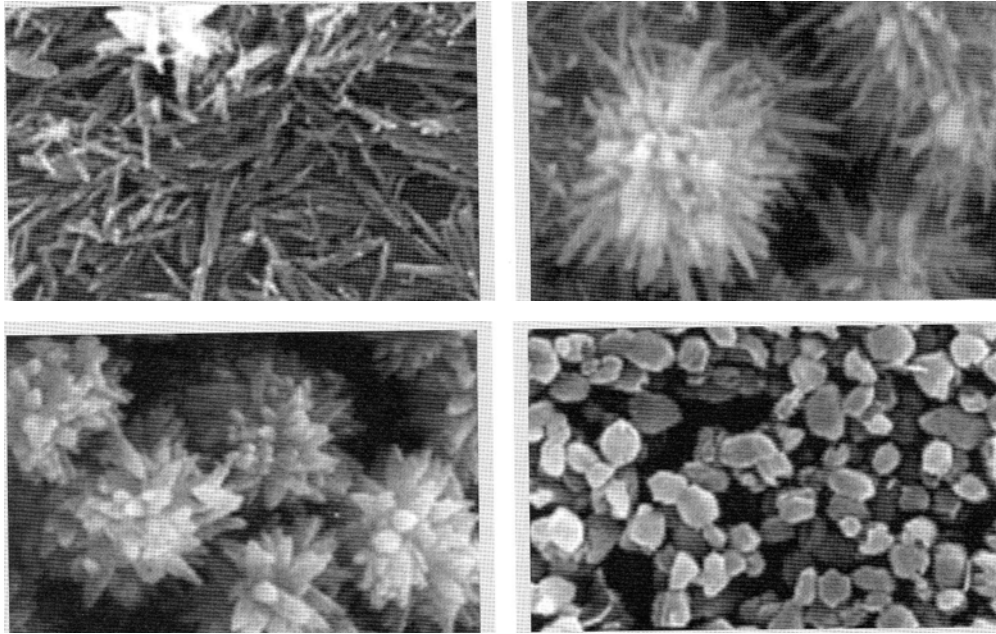
Jauhettua kalsiumkarbonaattia käytetään sanomalehden, puuvapaan päällystämättömän paperin, mekaanisten päällystämättömien pohjapapereiden, päällystyksen pohjapapereiden ja vaaleapintaisen linerin valmistuksessa. Kalsiumkarbonaattien käyttö paperinvalmistuksessa vaatii neutraalin tai vain hieman happaman prosessin, sillä kalsiumkarbonaattien kaikki muodot liukenevat happamissa olosuhteissa. Paperinvalmistuksessa onkin siirrytty happamasta prosessista neutraaliin, jotta kalsiumkarbonaatin käyttö on mahdollista. (Wilson 2006; Lauffman, 2006.)

3.4 Saostettu kalsiumkarbonaatti (PCC)

Synteettisesti valmistettu PCC (Precipitated Calcium Carbonate) eli saostettu kalsiumkarbonaatti kasvattaa suosiotaan jatkuvasti paperin ja kartongin täyte- ja päällystysaineena. Saostettua kalsiumkarbonaattia saadaan polttamalla ja saostamalla kalkkikiveä sopivalla savukaasun hiilidioksilla. Saostetun kalsiumkarbonaatin vaaleus on jauhettua kalsiumkarbonaattia korkeampi (94–97 %), ja myös sen hinta on usein kalliimpi. Täysin synteettisen PCC:n etuja normaaleihin mineraaleihin verrattuna ovat mm. synteettisen prosessin tuoma korkea vaaleus, räätälöitävä hiukkasmuoto ja kapea hiukkaskokoja-kauma. (Hägglom-Ahnger & Komulainen 2006, 40.)

Saostetun kalsiumkarbonaatin valonsironnan ansiosta vaaleutta voidaan nostaa ilman, että opasiteetti laskee. Käyttämällä PCC:tä jopa bulkkia voidaan nostaa erkaannuttamal-

la kristallimaisten kiteiden avulla kuituja toisistaan. Edellä mainittu prosessi huonontaa kuitenkin jo alkujaan huonompia lujuusominaisuuksia. (Hägglom-Ahnger & Komulainen 2006, 40.) Kuvassa 7 on esitetty saostetun kalsiumkarbonaatin aragoniittisia ja kalsiittisia muotoja.



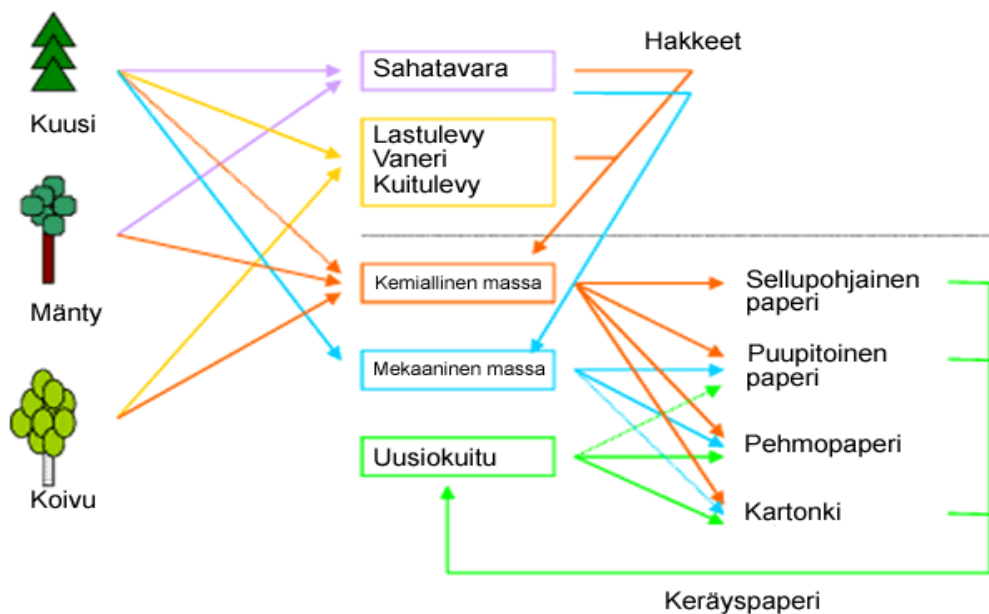
KUVA 7. Saostetun kalsiumkarbonaatin erilaisia muotoja (Krogerus 2007, 61; muokattu)

PCC:n muoto (kuva 7) riippuu sen valmistustavasta ja valmistusvaiheen olotilasta. Näitä kiteisiä muotoja kutsutaan aragoniiteiksi ja kalsiiteiksi. Aragoniitit ovat neulamaisia tai neulojen yhdistelmiä, ja kalsiitit ovat prismamaisia monikulmaisia särmiöitä, kuten esimerkiksi romboedrejä, jonka sivut ovat neljäkkäitä. Saostettua kalsiumkarbonaattia voidaan usein käyttää parantamaan paperin laatua räätälöimällä mineraalin tiettyjä ominaisuuksia, kuten sen kristallimaista muotoa ja kokoa. (Krogerus 2007, 60–61.)

4 KUITURAAKA-AINEET PAPERIN JA KARTONGIN VALMISTUKSESSA

4.1 Yleistä kuituraaka-aineista

Suomessa paperin ja kartongin valmistuksen kuituraaka-aineina käytetään eri puulajeja valmistusmenetelmästä ja lopputuotteesta riippuen. Koivuraaka-aineesta käytetään n. 80 % massateollisuuteen ja havupuista n. 50 % (Häggbloom-Ahnger & Komulainen 2006, 28; 30). Puukuidut ovat paperin valmistusprosessin perusraaka-aineita. Kuidut ovat puussa lujasti toisiinsa sitoutuneita ja sellaisinaan liian jäykkiä ja huonosti paperin valmistusprosessiin sitoutuvia. Massan valmistuksessa kuidut irrotetaan toisistaan ja niitä muokataan paperin valmistukseen sopiviksi. (KnowPap 2010, Kuituraaka-aineet.) Eri puuraaka-aineiden ja massan valmistusprosessien avulla voidaan valmistaa hyvinkin erityyppisiä lopputuotteita sekä massoja (Kuva 8).



KUVA 8. Eri kuituraaka-aineista valmistettavia tuotteita, kuitumassoja ja niiden lopputuotteita (KnowPap 2010, Kuituraaka-aineet)

Puu koostuu erilaisista pitkänomaisista soluista, joista useimmat kasvavat puun rungon suuntaisiksi soluiksi eli kuiduiksi. Selluloosa, hemiselluloosa ja ligniini ovat luonnontilassa olevan puukuidun tärkeimpiä ainesosia. Lisäksi siinä esiintyy myös joissain määrin uuteaineita. Edellä mainittujen ainesosien suhteet puulajeittain on esitetty taulukossa

5. Soluseinämän runko muodostuu selluloosasta, kun taas sitä ympäröivä väliaine on hemiselluloosaa sekä ligniiniä. Kuituja toisiinsa sitovaa ligniiniä esiintyy myös kuituja ympäröivässä välilamellissa. Selluloosa muodostaa lisäksi fibrillejä eli yhteenliittymiä. Kuidun joutuessa kosketuksiin veden kanssa, vesi kulkeutuu mikrofibrillien väliseen amorfiseen aineeseen ja turvottaa sitä. Vesipitoisuus vaikuttaakin huomattavasti kuitujen ominaisuuksiin, kuten pituuteen, paksuuteen ja mekaanisiin ominaisuuksiin. Huokoisuusaste, joka vaikuttaa kuidun kykyyn pidättää vettä eli kyllästyspisteeseen, on myös tärkeä kuitujen paperiteknisten ominaisuuksien kannalta. Mitä suurempi vesipitoisuus kyllästyspisteessä on, sitä enemmän kuitu muodostaa lujuusominaisuuden kannalta tärkeitä sidoksia. (Hägglom-Ahnger & Komulainen 2006, 24–26.)

TAULUKKO 5. Kuitupuulajien kemiallinen koostumus (Hägglom-Ahnger & Komulainen 2006, 27, muokattu)

Puulaji	Selluloosa %	Hemiselluloosa %	Ligniini %	Uuteaineet %
<i>Kuusi</i>	42	28	28	<5
<i>Mänty</i>	42	26	27	<5
<i>Koivu</i>	40	30–35	20–25	<5

Yksi havupuiden ja lehtipuiden suurimmista eroista paperin valmistuksen kannalta on kuitujen pituus. Havupuumassaa kutsutaankin joskus pitkäkuitumassaksi ja lehtipuumassaa lyhytkuitumassaksi. Koska kuidut muodostavat keskenään paperirainalle lujuutta antavia vetysidoksia, on kuidun pituudella vaikutusta massan ja siitä valmistettavan paperin lujuusominaisuuksiin. (Hägglom-Ahnger & Komulainen 2006, 26–27; Know-Pap 2010, Kuituraaka-aineet.) ”Puuraaka-aine vaikuttaa ratkaisevasti valmistettavan massan ominaisuuksiin esimerkiksi kuitudimensioiden ja kemiallisen koostumuksen välityksellä.” (KnowPap 2010, Kuituraaka-aineet)

Massan valmistusmenetelmä vaikuttaa myös massan ominaisuuksiin. Massan valmistukseen käytetään kahta tyypillistä menetelmää, jotka ovat kemiallinen ja mekaaninen menetelmä. Kemiallisessa massan valmistuksessa puuta kuidutetaan kemikaalien ja lämmön avulla. Ligniiniä, joka sitoo kuituja toisiinsa, liuotetaan, joka saa kuidut irtoamaan toisistaan. Tällä menetelmällä valmistettuja massoja kutsutaan myös selluiksi. (KnowPap 2010, Kemimekaaninen massa; Kuituraaka-aineet; Sellun valmistus.) Kemiallista massaa valmistetaan sulfiitti- tai sulfaattikeittona. Sulfaattimenetelmällä mas-

saan saadaan paremmat lujuudet kuin sulfiittimenetelmällä, minkä vuoksi Suomessa käytetäänkin nykyään pelkästään sulfaattimenetelmää. (Hägglom-Ahnger & Komulainen 2006, 31–32.)

Prosessin lopputuotetta, jossa kuidut saadaan irtoamaan toisistaan kuiduttamalla puuta mekaanisella rasituksella, kutsutaan mekaaniseksi massaksi. Näiden kahden menetelmän lisäksi on vielä olemassa kemimekaaninen menetelmä, jossa käytetään molempia kuidutusmenetelmiä yhdessä. (KnowPap 2010, Kemimekaaninen massa; Kuituraaka-aineet; Sellun valmistus.)

Sellumassan yleisimmät kuituraaka-aineet ovat pääsääntöisesti mänty, koivu ja kuusi, mutta myös haapaa käytetään pienissä määrin sulfaattimassassa. Mekaanisen massan valmistukseen käytetään pääsääntöisesti kuusta. Suomeen tuodaan sellua myös ulkomailta. Esimerkiksi Etelä-Amerikassa valmistettavaa eukalyptussellua käytetään jossain määrin Suomen paperiteollisuudessa. (Henriksson et al. 2009, 32–33; Hägglom-Ahnger & Komulainen 2006, 28–31.)

Yleisesti sekä havupuu- että lehtipuusellua käytetään niiden hyvien ominaisuuksiensa vuoksi. Ajettavuuden kannalta tärkeä luja verkosto muodostuu paperiin sellun vahvoista kuitusidoksista. Vaaleutensa sekä puhtautensa ansiosta sellu muodostaa hyvän painoalustan jatkojalostusprosesseille, ja kemiallisen puhtautensa vuoksi se ei aiheuta ongelmaa paperikoneella. Sellukuiduilla on myös hyvä lämmön ja valonkesto mekaanisiin kuituihin verrattuna, mikä on tärkeää paperin arkistointikestävyyden kannalta. (KnowPap 2010, Sellun ominaisuudet.)

4.2 Havupuusellu

Havupuiden puuaines koostuu kahdenlaisista soluista; trakeideista ja ydinsäteistä. Puhuttaessa havupuukuiduista tarkoitetaan trakeideja, jotka ovat pituudeltaan 2–6 mm. Ydinsäteet puolestaan sisältävät tylppysoluja, jotka ovat lyhyitä ja yleensä suorakaiteen muotoisia soluja. Trakeideilla ja ydinsäteillä on omat tehtävänsä. Trakeidit kuljettavat nesteitä vertikaalisesti ja antavat puulle mekaanista tukea. Ydinsädesolut taas kuljettavat nesteitä horisontaalisesti ja varastoivat ravinteita. (Sundqvist 2007; KnowPap 2010, Kuituraaka-aineet.)

Havupuusta valmistettavaa massaa käytetään niin mekaanisen kuin kemiallisenkin massan valmistukseen. Mänty ja kuusi ovat tiheydeltään ja kemiallisilta ominaisuuksiltaan hyvin samanlaisia (taulukko 5, luku 4.1), jonka vuoksi niitä pystytään keittämään yhdessä. Mäntysellu on luonteeltaan lujaa massaa, jota käytetään puuvapaiden paperien valmistuksen lisäksi myös lujitusmassana eli armeerausmassana puupitoisilla papereilla sekä kartongissa. Normaalisti armeerausmassassa käytetään kuitenkin suhteellisesti enemmän kuusta (70–80 %) kuin mäntyä (20–30 %). Valkaistun havupuusulfaattimassan lujuusominaisuudet ovat huonommat kuin valkaisemattoman havupuusulfaattimassan. Tämän takia valkaisematonta havupuusulfaattimassaa käytetään usein voimapaperien sekä lainerin eli aaltopahvin pintakerroksen valmistukseen. (Hägglom-Ahnger & Komulainen 2006, 27–32; KnowPap 2010, Kuituraaka-aineet; Sellun raaka-aineelle asetetut vaatimukset.)

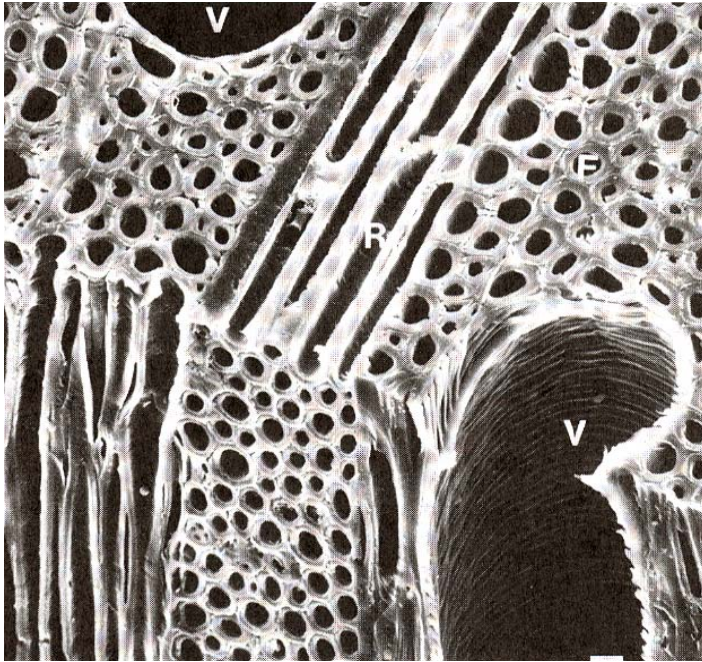
Kuidun pituutta ja repäisylujuutta voidaan parantaa käyttämällä havusulfaattisellun valmistuksessa männyn lisäksi myös kuusta. Käyttämällä kuitenkin pelkästään pitkäkuituista massaa ei saada tasaista formaatiota paperille, ja tästä johtuen paperin lujuus voi jopa kärsiä siitä. (Hägglom-Ahnger & Komulainen 2006, 27–30; KnowPap 2010, Kuituraaka-aineet; Sellun raaka-aineelle asetetut vaatimukset.) Paperitehtailta käytetäänkin usein molempia selluja paikkaamaan toistensa epäkohtia. Lehtipuun lyhyitä kuituja pulpperoidaan havupuun pitkien kuitujen sekaan parantamaan opasiteettia, painettavuutta sekä formaatiota, ja havupuun pitkiä kuituja käytetään antamaan mm. lujuutta.

Havupuusellulta vaaditaan hyviä lujuusominaisuuksia, kuten veto- ja repäisylujuutta, koska ne mm. mahdollistavat hyvän ajettavuuden paperikoneen lisäksi myös jatkojalostuskoneilla (päällystyskone ja painokone). Valkaistua havusellua käytetään kirjoitus- ja painopapereissa, korkealaatuisissa pakkauspapereissa ja kartongin valmistuksessa. (KnowPap 2010, Kuituraaka-aineet.)

4.3 Lehtipuusellu

Lehtipuun solut koostuvat kuiduista, putkilosoluista ja tylppysoluista. Näillä havupuiden soluja edistyneimmillä soluilla on havupuusolujen tapaan omat tehtävänsä. Putkilosolut kuljettavat nesteitä, ja tylppysolut toimivat varastosoluina varastoiden ravinteita.

Lehtipuun kuitujen pituus on 0,8–1,6 mm eli ne ovat pienempiä verrattuna havupuukuituihin. (Sundqvist 2007.) Kuvassa 9 on esitetty mikroskooppikuva lehtipuun kuiduista ja soluista.



KUVA 9. Lehtipuun mikroskooppikuva, jossa on putkilosolu (V), trakeidi (F) ja ydinsädesolu (R) (Sundqvist 2007)

Kuitujen lukumäärä painoyksikössä ja kuidun jäykkyys ovat kaksi tärkeintä lehtipuusel-lukuitujen ominaisuutta. Koivu on muita lehtipuita, kuten haapaa ja leppää, tiheämpää ja näin ollen käytössä edullisempää, sillä haavan ja leppän alhaisempi tiheys nostaa lop-putuotteen valmistuskustannuksia. Haapa ja leppä ovat myös kuituominaisuuksiltaan koivua huonompia. Tästä huolimatta myös haapaa käytetään jonkin verran sellunval-mistuksessa johtuen sen koivua lähentelevistä ominaisuuksista. Lujuudet eivät haavalla tai lepällä ole yhtä hyvät kuin koivulla, mutta esimerkiksi valonsirontakyky on niillä parempi. Suomessa jossain määrin käytetystä eukalyptuksesta saadaan koivua tasalaa-tuisempaa massaa. Eukalyptuksen kuidut ovat paksuseinäisempiä ja lyhyempiä kuin koivun kuidut. Tästä syystä eukalyptussellusta valmistetulla paperilla on parempi for-maatio ja korkeampi opasiteetti kuin koivusta valmistetulla. (Hägglom-Ahnger & Ko-mulainen 2006, 28–30; KnowPap 2010, Sellun raaka-aineelle asetetut vaatimukset.)

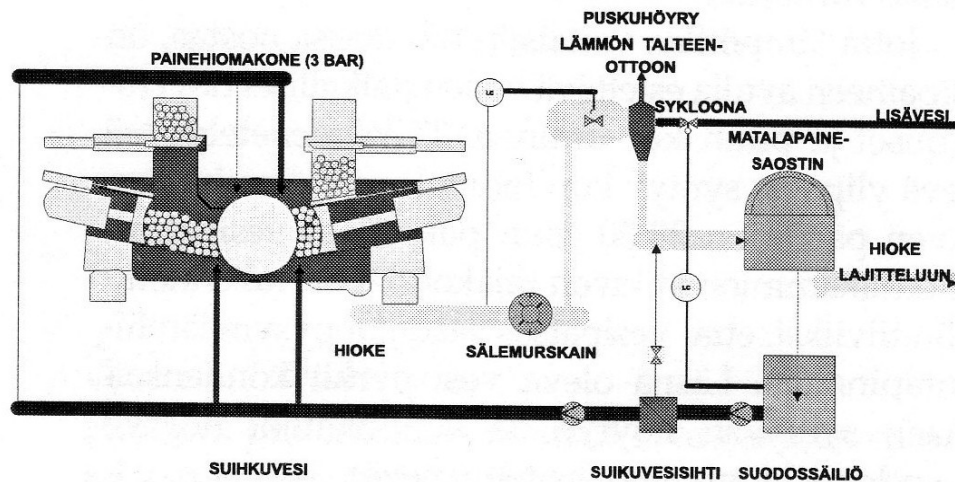
Lehtipuusellulle asetettuja vaatimuksia ovat hyvä sitoutumiskyky, bulkki sekä opasiteet-ti. Lehtipuusellua käytetään papereihin, joilta vaaditaan hyviä painatusominaisuuksia ja opasiteettia. Koivusellua käytetään puuvapaissa papereissa juurikin sen optisten ominai-

suuksien ja pinta-ominaisuuksien vuoksi. Lehtipuusellun käyttökohteina ovat yleensä hieno-, paino- ja taidepainopaperit. Koivusellua käytetään myös yleisesti nestepakkaus- sekä taivekartongeissa. (KnowPap 2010, Kuituraaka-aineet; Häggblom-Ahnger & Komulainen 2006, 30.)

4.4 Mekaaninen massa

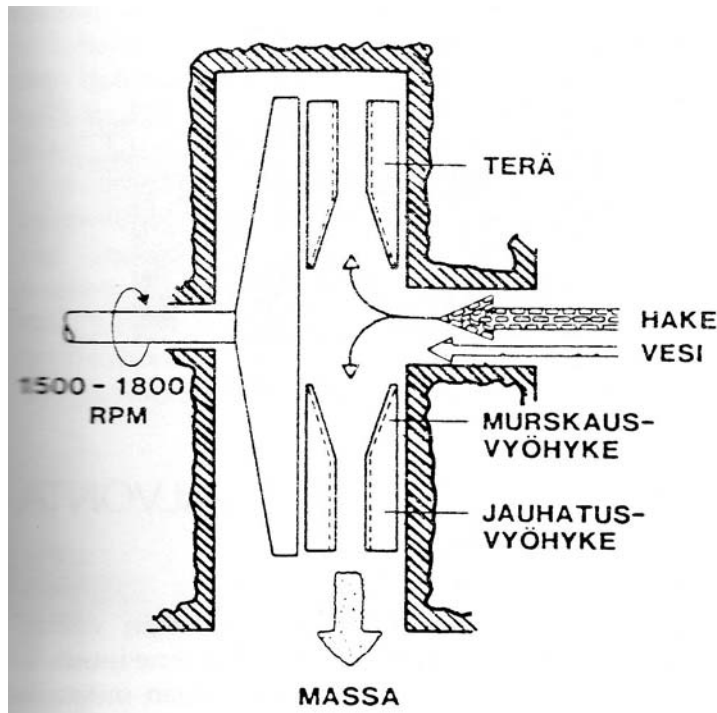
Mekaanisen massanvalmistuksen menetelmiä ovat joko hionta tai hierto, jolloin raaka-aineeksi saadaan hioketta tai hierrettä. Näillä menetelmillä jauhetaan kuituja ja kuitujen seinämiä, jolloin kuiduille saadaan enemmän sidoksia muodostavaa pintaa. Tämä on hyvin tarpeellista, sillä mekaanisen massan lujuudet ovat alhaiset. Mekaanisen massan valmistuksen tarkoitus on saada irrotettua puukuidut puusta sekä toisistaan. Tämä tapahtuu prosessissa pehmittämällä veden, lämmön ja toistuvan mekaanisen rasituksen avulla puun ligniiniä. Kun puuta on pehmitetty tarpeeksi, kuidut irtoavat puusta sekä kuituflokkeina että yksittäin. Kuitujen mekaanista käsittelyä jatketaan kuitujen irrotuksen jälkeen niin kauan, että tikkujen osuus on riittävän pieni ja massa on tarpeeksi hienojakoista. Tätä hienousastetta kuvataan usein CSF-luvun avulla eli freeness-arvona. Freeness-arvo kuvaa massan suotautuvuutta paperikoneella. (Häggblom-Ahnger & Komulainen 2006, 32–34; KnowPap 2010, Mekaaninen massa.)

Puun hionnasta puhuttaessa tarkoitetaan prosessia, jossa tapahtuu mekaaninen rasitus painamalla käsiteltyjä puupöllejä sivuttain pyörivää hiomakiveä vasten (Kuva 10). Kivi hioo puusta kuitukimppuja, kuituja ja tikkuja, jotka käsitellään yhä uudelleen niin kauan, että on saavutettu haluttu hienousaste. Jotta prosessi olisi täysin toimiva, pitää esimerkiksi suihkuveden lämpötilan olla oikea. Normaali hiontaprosessi (SGW, Stone Ground Wood) on kehitetty jo kauan sitten, mutta nykyään prosessissa käytetään painehiontaa (PGW, Pressure Ground Wood) parempien lujuusominaisuuksien vuoksi. Hioketta käytetään yleisesti LWC-, SC- ja sanomalehtipaperin valmistukseen, jonka lisäksi sitä käytetään myös sisäpakkaus- ja kotelokartonkien sekä pehmopaperien valmistukseen. (Häggblom-Ahnger & Komulainen 2006, 33; KnowPap 2010, Mekaaninen massa.)



KUVA 10. Painehiontaprosessi (Seppälä et al. 2002, 40)

Hierre valmistetaan valmiiksi haketetusta pääosin havupuuta, etenkin kuusta, sisältävästä raaka-aineesta, ja sen suurin ero hiokkeen valmistukseen verrattuna on hierreprosessin tapahtuminen kartio- tai levyjauhinten välissä. Hiertämisen periaate on esitetty kuvassa 11. Hierteen valmistukseen käytetään erilaisia prosesseja lopputuotteesta riippuen. Näitä prosesseja ovat nykypäivänä käytetyt TMP (kuumahierto), CMP (kemihierto), CTMP (kemikumahierto) ja BCTMP (valkaistu kemikumahierto). TMP-massa on lämpökäsitelty ennen hiertoa, ja CMP- sekä CTMP-massat on kemikaalikäsitelty ja jälkimmäinen myös lämpökäsitelty ennen hiertoprosessia. TMP massaa käytetään SC- ja LWC-papereiden sekä kartongin valmistukseen. CTMP:n huono vaaleus rajoittaa sen käyttöä valkoisten paperilajien valmistuksessa, ja sitä käytetään lähinnä kartonkien, pehmopaperien ja revinnäismassan valmistukseen. CTMP:n huonon vaaleuden vuoksi paperiteollisuudessa käytetäänkin nykyisin BCTMP-prosessia tuotteille, jotka vaativat parempaa vaaleutta. (KnowPap 2010, Mekaaninen massa; Seppälä et al. 2002, 57–59.)



KUVA 11. Hierrejauhimen toimintaperiaate (Seppälä et al. 2002, 61)

Mekaanisen massan hyviä puolia ovat mm. saatavan tuotteen sileys, kirkkaus, suuren hienoinepitoisuuden tuoma hyvä opasiteetti sekä hyvä bulkki ja paperiarkin jäykkyys (Lönnerberg 2009, 19). Mekaanisen massan saanto on myös huomattavasti korkeampi (96–98 %) kuin kemiallisen massan, ja sen ympäristölle haitalliset päästöt ovat minimaalisia. Mekaanisen massan huonoja puolia taas ovat suuri sähkönkulutus, alhaiset lujuudet ja arkistointikelvottomuus. (KnowPap 2010, Mekaaninen massa.)

Puun kosteuspitoisuudella on suuri vaikutus mekaanisen prosessin toimintaan ja syntyvän massan laatuun. Yhtä suuri vaikutus on myös puurakenteen morfologialla, kemiallisella koostumuksella sekä puukuitujen mekaanisilla ominaisuuksilla. Valtaosa mekaanisen massan puuraaka-aineesta on kuusta. Täysin mekaaniset prosessit eli hionta-, painehionta-, hierto- ja kuumahiertoprosessi edellyttävätkin havupuuraaka-aineen käyttöä. (Hägglom-Ahnger & Komulainen 2006, 30; KnowPap 2010, Mekaaninen massa.)

LÄHTEET

Gill, Robert & Haskins, William 2000: *Paperboard Filling Experiences with Precipitated Calcium Carbonate (PCC) for the New Millennium*. [www-sivu]. [Luettu 3.10.2011] Saatavilla: http://www.specialtyminerals.com/fileadmin/user_upload/smi/Publications/S-PA-AT-PB-58.pdf

Henriksson et al. 2009: The Trees. Teoksessa Monica Ek et al. (toim.) *Wood Chemistry and Wood Biotechnology*, 13–44. De Gruyter, Göttingen.

Hägglom-Ahnger, Ulla & Komulainen, Pekka 2006: *Paperin ja kartongin valmistus*. Gummerus Kirjapaino Oy, Jyväskylä.

Krogerus, Björn 2007: Papermaking additives. Teoksessa Raimo Alén (toim.) *Papermaking Chemistry*, 54–121. Gummerus Oy, Jyväskylä.

Laufmann, M. 2006. Pigments as Fillers. Teoksessa Holik, H. (toim.) *Handbook of Paper and Board*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

Lönnberg, Bruno 2009: *Mechanical Pulping*. Gummerus Oy, Jyväskylä.

Paltakari, Jouni 2011: *Fiber substitution – fillerosuuden nosto*. AEL, Paperin valmistuksen märkäosan hallinta. Seminaari 4.-5.5.2011. Tampere.

Sennett, Paul 1997: Kaolin Clays. Teoksessa Robert Hagemeyer (toim.) *Pigments for Paper*, 55–88. Tappi Press, Atlanta.

Seppälä et al. 2002: *Paperimassan valmistus*. Gummerus Kirjapaino Oy, Saarijärvi.

Sundqvist, Henna 2007: *Puusolut ja solukot*. *Puu-19.210 Puunrakenne ja kemia*. [www-sivu] [luettu 11.10.2011] Saatavilla: http://puukemia.tkk.fi/fi/opinnot/kurssit/19-1000/luennot/Puun%20rakenne%20ja%20solu_%20v3.pdf

VTT / Proledge Oy 2010: *KnowPap Versio 12.0* (12/2010). [online]

Wilson, Ian 2006: *Filler and Coating Pigments for Papermaking*. [www-sivu] [Luettu 4.10.2011] Saatavilla: <http://www.wakaolin.com/Website%20pdfs/IRW%20PAPER%20PIGMENTS%20%20SME%202006.pdf>