

# **Standardin ISO 3260:2015 käyttöönotto ja toimintavarmuus ligniinitason määrittämisessä**

**Stora Enso Oyj, Heinolan flutingtehdas**

LAB-ammattikorkeakoulu

Insinööri (AMK)

2024

Alex Aarnio

## Tiivistelmä

Tekijä(t) Alex Aarnio	Julkaisun laji Opinnäytetyö, AMK	Valmistumisaika 2024
	Sivumäärä 34	
Työn nimi <b>Standardin ISO 3260:2015 käyttöönotto ja toimintavarmuus ligniinitason määrittämisessä</b>		
Tutkinto ja koulutusala Insinööri (AMK), energia- ja ympäristötekniikka		
Toimeksiantajaorganisaatio Stora Enso Oyj, Heinolan flutingtehdas		
<p>Tiivistelmä</p> <p>Opinnäytetyö sai alkunsa tarpeesta selvittää Stora Enso Oyj:n Heinolan flutingtehtaan keitinlinjojen ligniinitasoa ja mahdollistaa ligniinin hyödyntäminen laadunseurantaparametrinä tuotannonohjauksessa. Stora Enso Oyj:n Heinolan flutingtehtaan harvinaislaatuinen tapa tuottaa puumassaa poissulki tyypillisimmät menetelmät ligniinin määrittämiseen.</p> <p>Tämä johti harvinaisemman menetelmän toteuttamiseen eli standardin ISO 3260:2015 käyttöönottoon. Standardi ISO 3260:2015 on laboratoriostandardi, millä voidaan määrittää puuperäisten massojen ligniinin poistoaste eli ns. klooriluku. Kokeellisten todistusten avulla on pystytty määrittämään korrelaatio klooriluvun ja ligniinin määrän välillä.</p> <p>Opinnäytetyö pitää sisällään teoriaosuuden, ISO 3260:2015-standardin käyttöönoton ja siihen kuuluvan koejakson. Käyttöönotto käsittää prosessin toimeksiannosta määrittämisessä käytettävän laitteiston käyttöön. Koejakson aikana Heinolan flutingtehtaan keittämön näytteistä suoritettiin käyttöönotettavan standardin mukaista kloorilukumittauksia ja tulosten avulla todennetaan menetelmän soveltuvuus jatkokäyttöön.</p> <p>Asiasanat Ligniini, klooriluku, ISO 3260:2015, NSSC, käyttöönotto, toimintavarmuus</p>		

## Abstract

Author(s) Alex Aarnio	Type of Publication Thesis, UAS	Published 2024
	Number of Pages 34	
Title of Publication <b>Implementation of ISO 3260:2015 standard and operational reliability in lignin level determination</b>		
Degree, Field of Study Engineer (UAS), Energy and environmental engineering		
Organisation of the client Stora Enso Oyj, Heinola fluting mill		
<p>Abstract</p> <p>The thesis originated from the need to find out the lignin level in the cooking lines of Stora Enso Oyj's Heinola fluting mill and enable the utilization of lignin as quality monitoring parameter in production control. Stora Enso Oyj's Heinola fluting mill's rare method of producing wood pulp excluded the most typical methods for determining lignin.</p> <p>This led to the implementation of a rarer method, i.e. the introduction of the standard ISO 3260:2015. Standard ISO 3260:2015 is a laboratory standard that can be used to determine the degree of lignin removal from pulps, i.e. the so-called chlorine number. Experiments have showed that there is correlation between the chlorine number and amount of lignin.</p> <p>The thesis includes a theoretical part, the implementation of the ISO 3260:2015 standard and a test period. Implementation includes the process from the assignment to the use of the equipment used in the standard. During the test period, samples from the kettles of the Heinola fluting mill were measured for their chlorine number in accordance with the implemented standard. Results from the exam period will verify the suitability of the method for further use.</p>		
<p>Keywords</p> <p>Lignin, chlorine number, ISO 3260:2015, NSSC, implementation, operational reliability.</p>		

## Sisällys

1	Johdanto.....	1
2	Stora Enso Oyj .....	2
2.1	Perustiedot toimeksiantajayrityksestä .....	2
2.2	Stora Enso Oyj:n divisioonat.....	2
2.2.1	Packaging Solutions .....	3
2.2.2	Biomaterials.....	3
2.2.3	Wood Products .....	3
2.2.4	Forest .....	3
2.2.5	Packaging Materials .....	4
3	Heinolan flutingtehdas .....	5
3.1	Yleistiedot Heinolan flutingtehtaasta .....	5
3.2	Heinolan flutingtehtaan rakennukset.....	6
3.3	Tehtaan puulajit, kulutus ja ympäristövastuu .....	7
3.4	Sellutuotannon prosessit tutkittavalla alueella .....	7
3.5	Avant Flute SC+ -aallotuskartonki .....	8
4	Puukemia.....	9
4.1	Yleisesti havu- ja lehtipuista .....	9
4.2	Havupuiden rakenne ja soveltuvuus sellun valmistukseen .....	9
4.3	Lehtipuut ja niiden käyttö semikemiallisessa massojen valmistuksessa.....	9
4.4	Puun rakennusaineet.....	10
4.4.1	Selluloosa .....	10
4.4.2	Hemiselluloosa .....	11
4.4.3	Ligniini .....	11
5	Puumassan valmistus.....	12
5.1	Puumassan valmistuksen periaate ja luokittelu.....	12
5.2	Mekaaninen puumassan valmistus.....	12
5.3	Kemiallinen puumassan valmistus.....	12
5.4	Kemimekaaniset massat .....	12
6	Massan valmistus Heinolan flutingtehtaalla.....	14
7	Massan laadunseuranta Heinolan flutingtehtaalla .....	15
7.1	Heinolan flutingtehtaan laboratorio .....	15
7.2	Heinolan flutingtehtaan massan laadunseurantaparametrit .....	15
8	Ligniini laadunseurantaparametrinä .....	16
8.1	Ligniini selluteollisuudessa .....	16

8.2	Ligniinin määrittäminen kappalukumenetelmällä.....	16
8.3	Ligniinin määrittäminen kloorilukumenetelmällä.....	16
9	Standardin ISO 3260:2015 käyttöönotto Heinolan flutingtehtaalla.....	18
9.1	Käyttöönottoon pohjustus .....	18
9.2	Menetelmään tutustuminen .....	18
9.3	Laitteiston ja reagenssien esivalmistelut.....	18
10	Tuloksensyöttöohjelman laatiminen .....	20
10.1	Laskukaavat .....	20
10.2	Analyysien aloittaminen ja laadunvarmentaminen .....	21
10.3	Kloorilukuanalyysin virhetekijät Heinolan flutingtehtaalla .....	22
10.3.1	Massan ominaisuudet ja näytteenotto.....	22
10.3.2	Lämpötila.....	23
10.3.3	Natriumhypokloriitti .....	23
10.3.4	Alipaineen puute suorituksessa .....	23
11	Kloorilukuanalyysin menetelmäkuvaus .....	24
11.1	Kloorilukuanalyysin kesto ja suoritusta edeltävät tarkistukset .....	24
11.2	Näytteen esikäsittely.....	24
11.3	Suoritus .....	24
12	Kloorilukumäärityksen koejakson tulokset ja analysointi .....	26
12.1	Koejakso osana käyttöönottoa ja toimintavarmuuden todentamista.....	26
12.2	Hajontanäyte .....	26
12.3	Puskupöntön ja kuiduttimien vertailu .....	26
12.4	Saantoverailu .....	28
13	Jatkotutkimusmahdollisuudet.....	30
13.1	Kappaluvun käyttöönottomahdollisuus poistamalla heksenuronihapporyhmät ..30	
13.2	Saantoverailun ja koejakson jatkaminen.....	30
13.3	Ligniinitoisuuden määrittäminen kartonkitehtaan eri prosesseista.....	30
14	Yhteenveto ja pohdinta .....	31
14.1	Opinnäytetyön tavoitteet käyttöönoton ja toimintavarmuuden kannalta.....	31
14.2	Käyttöönotto .....	31
14.3	Toimintavarmuus ligniinitason määrittämisessä kloorilukumenetelmällä .....	32
	Lähteet .....	33

## 1 Johdanto

Tämän opinnäytetyön tarkoitus oli käyttöönottaa Stora Enso Oyj:n Heinolan flutingtehtaalla puumassan kloorinkulutusta määrittävä laboratoriostandardi ISO 3260:2015. Massan kloorinkulutuksella eli klooriluvulla on lineaarinen suhde ligniinin määrän kanssa. Standardin avulla pystytään selvittämään Stora Enso Oyj:n Heinolan flutingtehtaan keittämön massojen ligniinitasoa.

Heinolan flutingtehtaan sellun keittomenetelmä on harvinainen. Tuotannossa syntyvät hekseniuroni happoryhmät vääristävät ligniinin yleisimmän määrittämenetelmän eli kappalukumäärittäksen tuloksia. Kappalukumäärittäksen ollessa sopimaton ligniinin tasojen määrittämiseen Heinolan flutingtehtaalla, alkoi selvitys kloorilukumenetelmän toteuttamisesta ja tämä opinnäytetyö sai alkunsa.

Standardin käyttöönotto syntyi tarpeesta selvittää Heinolan flutingtehtaan keittämön massojen ligniinitasoa ja tutkia mahdollisuutta käyttää ISO 3260:2015-kloorilukustandardia jatkuvana laadunseurantaparametrinä. Keittokokonaisuuden ongelmat ilmenevät usein vasta valmiista flutingista ja tämänhetkiset laadunseurantamenetelmät keittokokonaisuuden ohjaamiseen Heinolan flutingtehtaalla ovat puutteellisia. Keittokokonaisuuksia koskevat määrittäykset ovat hitaita ja niiden rooli on painottunut laadun liian myöhäiseen seuraamiseen eikä sen luomiseen.

ISO 3260:2015-standardin käyttöönotto pitää sisällään prosessin menetelmän tutustumisesta kloorilukuanalyysin tekoon. Käyttöönoton lisäksi suoritettiin koejakso, jossa kloorilukua mitattiin standardin mukaisesti määrätyn ajan. Koejakson tarkoituksena oli varmistaa saatujen tulosten oikeellisuus ja kehittää menetelmää koejakson aikana.

Tavoitteena oli, että opinnäytetyön päätyttyä Heinolan flutingtehtaan laboratoriossa pystyttäisiin suorittamaan ISO 3260:2015-standardin mukaista kloorilukumäärittästä ja seuraamaan keittokokonaisuutta ligniinin määrän avulla. Opinnäytetyö tehtiin yhteistyössä Stora Enso Oyj:n Heinolan flutingtehtaan kanssa.

## 2 Stora Enso Oyj

### 2.1 Perustiedot toimeksiantajayrityksestä

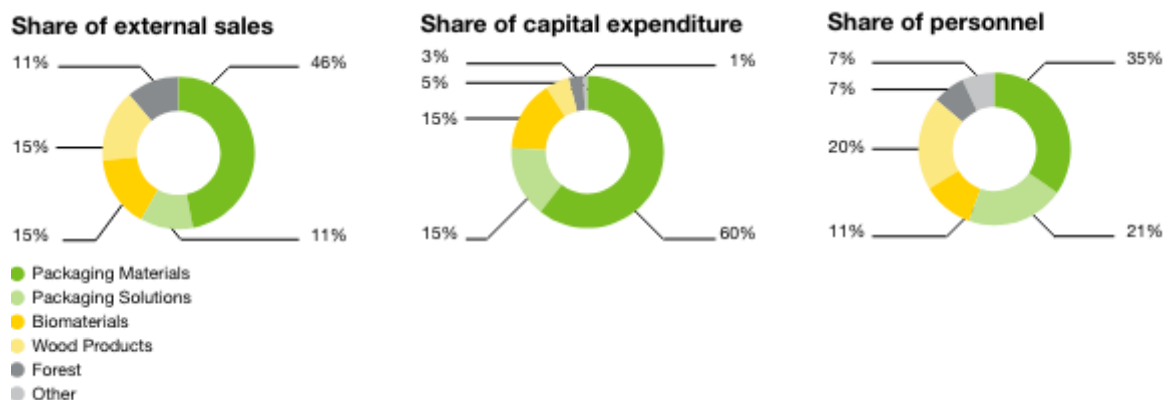
Stora Enso Oyj kehittää ja valmistaa ratkaisuja puu- ja biomassasta useille teollisuudenaloille ja yrityksille maailmanlaajuisesti. Konsernin tuotanto perustuu paperin, kartongin, sellun ja puutuotteiden valmistukseen. Tuotannon lisäksi Innovaatiot, tutkimus, biomateriaalien käyttö sekä pakkausratkaisujen kehittäminen metsäteollisuuden alalla ovat osa yrityksen strategiaa. (Stora Enso Oyj a.)

Stora Enso Oyj syntyi vuonna 1998, kun suomalainen Enso Oyj ja ruotsalaisen Stora Kopparbergs Bergslags Aktiebolag (Stora) fuusioituivat. Storan historia ulottuu 1200-luvulle asti, mutta metsäteollisuuteen, selluun ja paperiin keskittyminen tapahtui 1970-luvulla Storan myytyä kaivos- ja metallitoimintansa. Metsäteollisuuteen keskittynyt Enso Oyj oli jo aikaisempien fuusioiden tulos, joista viimeisin tapahtui vuonna 1996, vain kaksi vuotta ennen Stora Enso Oyj:n fuusiota. (Stora Enso Oyj 2024e.)

Stora Enso Oyj työllisti vuonna 2023 vajaa 21000 henkilöä. Suurimmat työllistäjämaat olivat Suomi (25 %), Kiina (19 %) ja Ruotsi (20 %). (Stora Enso Oyj 2024f.) Konsernin liikevaihto vuonna 2023 oli 9,4 miljardia euroa ja operatiivinen liiketulos 342 miljoonaa euroa. Liikevaihto pieneni edeltävään tilikauteen noin 20 % alentuneiden paperi- ja kartonkitoimitusten sekä heikentyneen markkinatilanteen takia. (Stora Enso Oyj 2024d.)

### 2.2 Stora Enso Oyj:n divisioonat

Stora Enso Oyj koostuu viidestä eri divisioonasta: Packaging Solutions, Biomaterials, Wood Products, Forest ja Packaging Materials. Henkilöstöjakauman, pääoman käytön ja ulkoisen myynnin prosenttiosuudet näkyvät kuviossa 1. (Stora Enso Oyj 2024d.)



Kuvio 1. Stora Enso Oyj:n divisioonien tilastot (Stora Enso Oyj 2024d)

### 2.2.1 Packaging Solutions

Packaging Solutions -divisioona kehittää ja myy pakkaustuotteita ja palveluita. Tämä sisältää esimerkiksi aaltopahvin, kartongin sekä uusien materiaalien jalostuksen ja suunnittelun, automaattioratkaisut, kiertotalouden kehittämisen ja vastuullisuuspalvelut. (Stora Enso Oyj 2024b.)

### 2.2.2 Biomaterials

Biomaterials-divisioona pyrkii korvaamaan fossiiliset ja uusiutumattomat materiaalit biopohjaisilla ratkaisuilla. Biomassasta saatavat materiaalit, kuten kasviperäinen polymeeri ligniini tarjoavat useita eri uudelleenkäyttömahdollisuuksia esimerkiksi energian varastoinnin ja hiililähteenä. (Stora Enso Oyj 2024b; Stora Enso Oyj 2024c.)

### 2.2.3 Wood Products

Wood Products -divisioona on Euroopan suurin sahattujen puutavaroiden toimittaja ja vastuullisen puurakentamisen maailmanlaajuinen tarjoaja. Maailmalla divisioona on puurakennusmateriaalien markkinaosuudessa neljäs. (Stora Enso Oyj 2024b.)

### 2.2.4 Forest

Tuotannon ja kehityksen lisäksi Stora Enso Oyj on yksi maailman suurimmista metsän yksityisomistajista. Forest-divisioona ostaa ja ylläpitää metsillä ja puunhankinnalla uusiutuvien ratkaisujen tarjontaansa. Suomalaisille biomateriaali-, puutuote-, kartonki- ja paperitehtaille divisioona toimittaa vuosittain noin 20 miljoonaa kuutiometriä puuraaka-ainetta. (Stora Enso Oyj 2024b.)



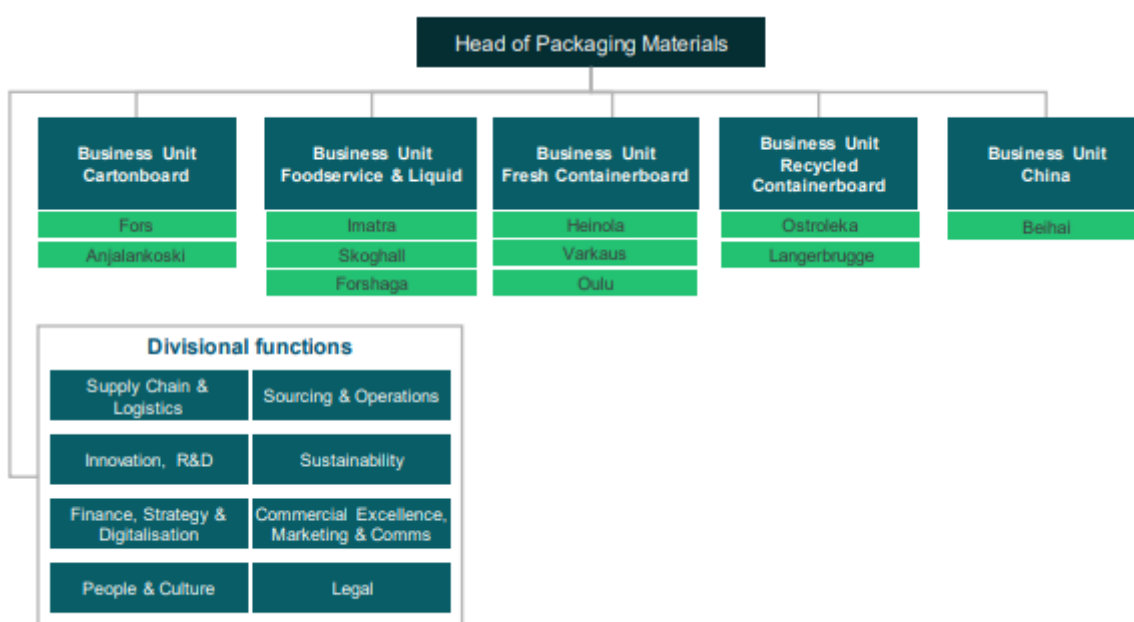
### 2.2.5 Packaging Materials

Packaging Materials -divisioona on Stora Enso Oyj:n divisioonista laajin henkilöstön, pääomankäytön ja myynnin kannalta. Packaging Materials -divisioona valmistaa monipuolisia pakkausmateriaaleja, kuten aallotuskartonkia. Pakkausmateriaalien tuotanto on olennainen osa monien muiden yritysten logistiikkaa. Packaging Materials -divisioonan tuotteita käytetään muun muassa elintarviketuotannossa, lääkepakkauksissa ja kuljetusalalla. Packaging Materials -divisioonan nettomyynti vuonna 2023 oli 4,6 miljardia euroa, josta yli 70 % oli Euroopassa. Divisioonaan kuuluu 11 tehdasta viidessä eri maassa, ja yli 7000 työntekijää. (Stora Enso Oyj 2024b.)

### 3 Heinolan flutingtehdas

#### 3.1 Yleistiedot Heinolan flutingtehtaasta

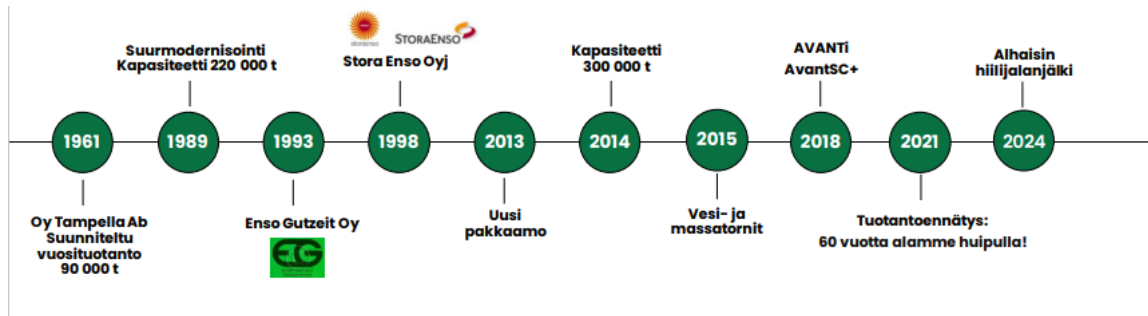
Heinolan flutingtehdas on osa Packaging Materials -divisioonaa ja toimii siellä osana Business Unit Fresh Containerboard -ryhmää Varkauden ja Oulun tehtaiden kanssa. Packaging Materials -divisioonan organisaatiokaavio on kuviossa 2. (Stora Enso Oyj b.)



Kuvio 2. Packaging Materials -divisioonan organisaatiokaavio (Stora Enso Oyj b)

Flutingtehdas sijaitsee Heinolan kaupungissa Päijät-Hämeen maakunnassa. Heinolan flutingtehdas on kaupungin kolmanneksi suurin työnantaja Heinolan kaupungin ja Verso Wood groupin jälkeen. Tehtaan henkilöstömäärä on 226. (Stora Enso Oyj b.)

Vuodesta 1961 asti aallotuskartonkia valmistanut Heinolan flutingtehdas on valmistusvuodesta mennessä tähän päivään kuusinkertaistanut vuotuisen tuotantokapasiteettinsa (Kuvio 3), joka on tällä noin 300 000 tonnia vuodessa (Stora Enso Oyj b).



Kuvio 3. Heinolan flutingtehtaan historia (Stora Enso Oy 2024e)

### 3.2 Heinolan flutingtehtaan rakennukset

Heinolan flutingtehtaan tehdasalue koostuu pääsääntöisesti kuudesta eri osasta, jotka ovat nähtävissä kuvasta 1.



Kuva 1. Heinolan flutingtehtaan tehdasalue vuonna 2023 (Stora Enso Oy b)

### 3.3 Tehtaan puulajit, kulutus ja ympäristövastuu

Heinolan flutingtehtaan puukulutus vuosittain on noin 700 000 kuutiometriä. Tehtaan raakapuumateriaali on pääsääntöisesti lehtipuuta, josta valtaosa on koivua (490 000m<sup>3</sup>), muut materiaalit ovat hake (150 000m<sup>3</sup>) ja haapa (60 000m<sup>3</sup>). (Stora Enso Oyj. b).

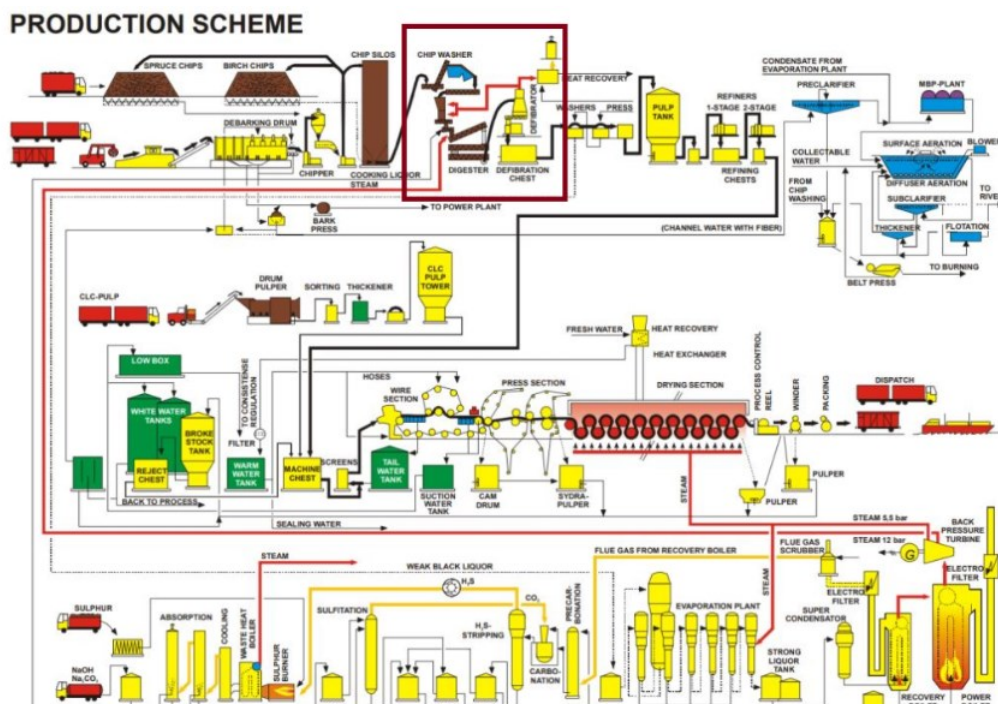
Tuotannon tehostaminen ja ympäristövastuun lisääminen on yksi Stora Enson ja Heinolan flutingtehtaan tavoitteista. Tällä hetkellä samaan aallotuskartongin määrään kulutetaan noin puolet, siitä raaka-aineesta kuin tehtaan valmistusvaiheessa. Tuotantoa ohjaa ISO22000 elintarviketurvallisuusjärjestelmä. Tehtaan toiminta perustuu ISO 14001 -ympäristösertifiikaatin sekä lainsäädännön alaisiin vaatimuksiin. Heinolan flutingtehdas (Stora Enso Oyj b.)

### 3.4 Sellutuotannon prosessit tutkittavalla alueella

Tässä opinnäytetyössä keskitytään erityisesti sellutehtaan prosessiin ja tarkemmin keittämön näytteisiin ja tutkitaan mahdollista keiton ohjaamista käyttöönotettavan ISO 3260-standardin avulla. Tuotantokaavio näkyy kuviossa 4, jossa punaisella viivattu alue on keittämö.

Sellutehtaan prosessi jaetaan neljään eri osaan:

1. Kuorimo. Kuorimossa puusta poistetaan kuori ja pöllit haketetaan.
2. Keittämö. Haketta keitetään niin, että noin 20 % puusta liukenee ja hake kuidutetaan.
3. Pesemö. Massasta pestään keittokemikaalit ja liuenneet puuainekset pois. Kemikaalikierrossa kemikaalit otetaan talteen ja liuennut puuaines poltetaan energiaksi.
4. Jauhatus. Kuidusta saadaan sitoutumiskykyisiä ja valmistettua flutingkartonkia.



Kuvio 4. Heinolan Flutingtehtaan prosessikaavio (mukailtu Stora Enso Oyj d)

### 3.5 Avant Flute SC+ -aallotuskartonki

Heinolan flutingtehtaalla valmistetaan Avant Flute SC+ -aallotuskartonkia semikemiallisella flutingmenetelmällä pohjoismaisesta neitseellisestä kuidusta. Aaltopahvi on tärkeä kuljetuspakkausmateriaali, sen ollessa halpa, kevyt ja luja. Tuotteen käyttökohteita ovat esimerkiksi elintarvikepakkaukset, kuten hedelmä ja banaanilaatikat. Avant Flute SC+ -aallotuskartongin ominaisuuksilta vaaditaan paljon, kuten tuotteen keveys, kestävyys sekä lämpötila- ja kosteusvaihtelut. Heinolan tehtaalla Avant Flute SC+ -aaltopahvia tehdään Heinolan flutingtehtaalla neliöpainovälillä  $110 \text{ g/m}^2$ - $190 \text{ g/m}^2$  asiakkaan vaatimusten mukaan. Aaltopahvi on luonnolle ystävällinen ja se on tehty ympäristöystävällisistä raaka-aineista. Luontoon joutuessa pakkaus vähitellen häviää. (Stora Enso Oyj b.)

## 4 Puukemia

### 4.1 Yleisesti havu- ja lehtipuista

Puut kuuluvat siemenkasveihin, havupuut paljassiemenkasveihin ja lehtipuut koppisiemenisten kasvien alaryhmään. Puun kasvaessa jakaantuneet solut alkavat erilaistua. Solujen erilaistumisessa leveys ja pituuskasvu saavuttaa täyden mitan. Tämän jälkeen solun sisäpinnalle alkaa kerrostua sekundääriseinää selluloosasta ja hemiselluloosasta. Samalla käynnistyy puusolukkoa lujittava soluseinien lignifikoituminen eli puutuminen. Kasvukauden alussa puihin muodostuu soluja ja suuria putkiloita riippuen puulajista. Näin syntyy kevät- eli varhaispuuta. Myöhemmin kasvu hidastuu ja syntyy ensisijaisesti rungon lujuutta lisäävää kesäpuuta – eli myöhäispuuta. (Sjöström 1978,11–13.)

Kevät- ja kesäpuusta jalostettu paperimassa vaihtelee. Eri puiden kuiduista saadut paperin teknilliset ominaisuudet muuttuvat muun muassa kemialliselta koostumukseltaan ja tiheydeltään. Kevät- ja kesäpuun raja vaihtelee kuitenkin puulajeittain jyrkästi. Lehtikuusen muutoksen ollessa nopea, vähitellen muuttuvaan kuuseen ja mäntyyn ja lähes olemattomaan koivuun, haapaan ja leppään. (Sjöström 1978,12–13.)

### 4.2 Havupuiden rakenne ja soveltuvuus sellun valmistukseen

Havupuut ovat taloudellisesti tärkein kasviryhmä. Saha-, ja paperiteollisuudessa käytettävistä raaka-aineista, ne muodostavat merkittävän osuuden. Havupuuaineiden puuaines koostuu kahdenlaisista soluista trakeideista (90–95 %) ja ydinsäteistä (5–10 %). Trakeidit kuljettavat vettä ja antavat mekaanisen lujuuden, sekä huolehtivat veden kuljetuksesta. (Sjöström 1978,15–17.)

Sulfaattikeitto on suosituin massan valmistuksen muoto. Puuraaka-aineena käytetään tavallisimmin mäntyä kuusta ja koivua. Sulfaattikeitossa voidaan käyttää siis havu ja lehtipuita raaka-aineen. (Knowpulp 2024.)

### 4.3 Lehtipuut ja niiden käyttö semikemiallisessa massojen valmistuksessa

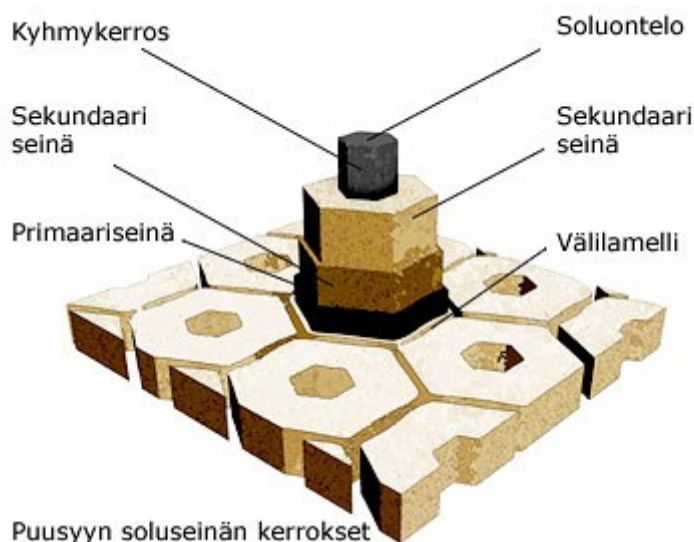
Lehtipuissa on erotettavissa useita erilaisiin tehtäviin erikoistuneita solutyypppejä. Erona havupuihin vesi kulkee putkisolujen muodostamissa rungon suuntaisissa putkiloissa. Kuidut nimitystä käytetään kaikista tukisolujen luonteisista soluista. Kuituja puuaineksella on 40–75 %, mistä esimerkiksi koivulla on 65–70 %. (Sjöström 1978,18–19.)

Semikemiallisessa, esimerkiksi NSSC massan valmistuksessa käytetään pääsääntöisesti lehtipuuta raaka-aineena. Lehtipuissa olevat putkisolut ovat erinomaisia nesteenkuljettajia,

joiden avulla puumassan keitossa käytetyn keittonesteen tunkeutuminen tapahtuu. (Sjöström 1978, 119.)

#### 4.4 Puun rakennusaineet

Puun kuitujen tärkeimmät rakennusaineet ovat hemiselluloosa, selluloosa ja ligniini. Puula-  
jin mukaan kuidut saattavat sisältää myös vähäisiä määriä uuteaineita, kuten pihkaa. Solu-  
seinämän kerrokset eroavat toisistaan kemialliselta koostumukselta ja sisältämän ainemää-  
rän puolesta. Suurin osa selluloosasta sijaitsee sekundääriseinässä. Hemiselluloosa ja lig-  
niini muodostavat selluloosarunkoa ympäröivän väliaineen, Puukuituja ympäröi välilamelli,  
joka sisältää pääsääntöisesti kuituja toisiinsa sitovaa ligniiniä ja vähän selluloosaa. Puuso-  
lun seinämän rakenne on nähtävissä (kuviosta 5) (Häggbloom-Ahnger & Komulainen 2003,  
25.)



Kuvio 5. Puusolun seinämän rakenne (Pro Puu -yhdistys)

##### 4.4.1 Selluloosa

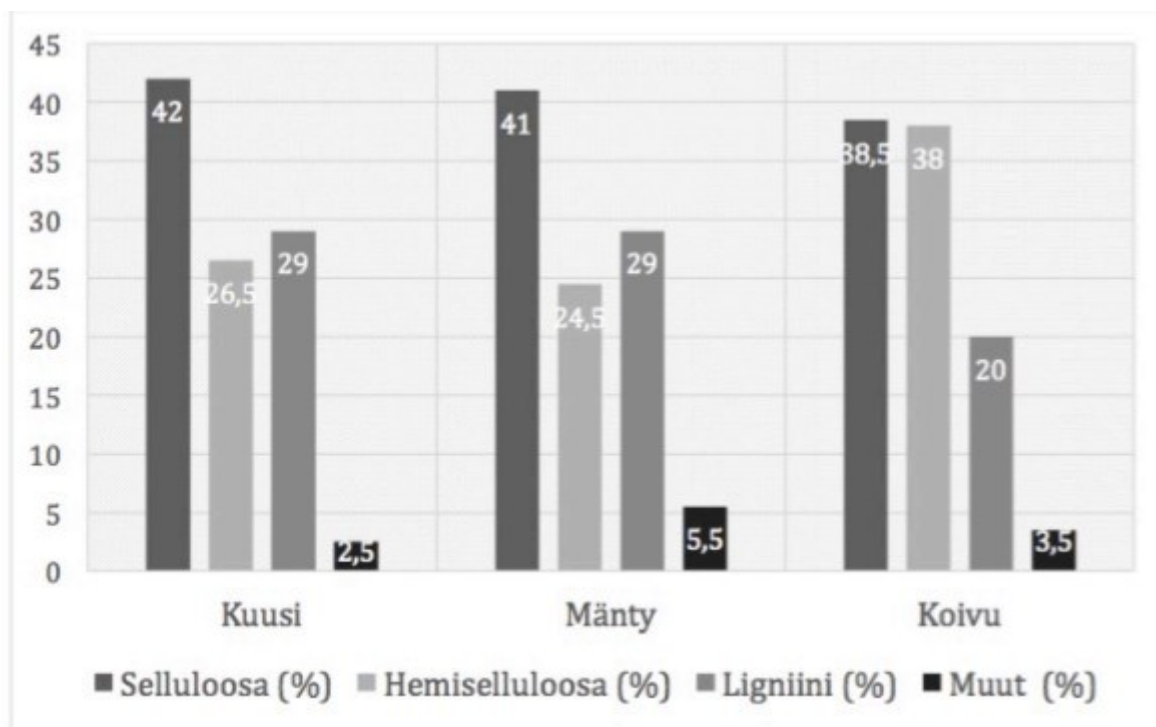
Selluloosa on puun hiilihydraattien pääaines, mikä muodostaa soluseinämän rungon. Sel-  
luloosa ja hemiselluloosa on ketjupolymeeri, joille on ominaista hydroksyyliyhymien sään-  
nöllinen esiintyminen. Paperi- ja kartonkiteollisuudessa selluloosan vahvuus, pituus ja ra-  
kenne mahdollistavat sen jalostamisenvalmiiksi paperiksi ja kartongiksi. Pohjoismaissa  
esiintyvien puiden kuiva-aineesta noin 40 % on selluloosaa (Kuvio 6). (Sjöström 1978, 53.)

#### 4.4.2 Hemiselluloosa

Puun hiilihydraatit, jotka ovat pienimolekyyliisempiä kuin selluloosa kutsutaan hemiselluloosaksi. Hemiselluloosat muodostavat heterogeenisen ryhmän, joka koostuu useista polysakkarideista. Kuitujen seinämissä ja välilamellissa hemiselluloosalla on tärkeä rooli kiinnittää kuidut kiinni toisiinsa, näin se edistää kuitujen kykyä muodostaa sidoksia. Sidokset puolestaan antavat kuituverkostolle sen lujuuden. Hemiselluloosien määrä on yleensä noin 20–35 % puun kuivapainosta (Kuvio 6), mutta sen osuus puun oksissa, juuressa ja rungossa vaihtelee suuresti. (Hägglom-Ahnger & Komulainen 2003, 26.)

#### 4.4.3 Ligniini

Ligniiniä esiintyy puun välilamelleissa ja solun sekundääriseinämissä. Ligniini estää veden kulkeutumista soluseinien lävitse ja lisää puun lujuutta. Puun kuivapainosta ligniiniä on noin 20–30 % riippuen puulajista. Havupuut sisältävät tyypillisesti noin 30 % ligniiniä ja lehtipuut noin 20 % (Kuvio 6). (Hägglom-Ahnger & Komulainen 2003, 26.)



Kuvio 6. Kotimaisten puulajien kemiallinen koostumus prosentteina (Isotalo 2004, 40)



## 5 Puumassan valmistus

### 5.1 Puumassan valmistuksen periaate ja luokittelu

Edellytys massan valmistukselle on erottaa puukuidut toisistaan. Kuitujen erottaminen voidaan joko mekaanisesti tai kemiallisesti kemikaalien avulla. Mitä enemmän kemikaaleja käytetään, niin saantoprosentti vähenee. Kuitujen erottamisen jälkeiset tärkeimmät massatyyppit saannoittain ovat hioke, hierre (93–98 %), puoliselu (70–85 %), suursaantosellu (52–70 %), kemiallinen sellu (40–55 %) ja liukosellu (30–40 %). Saantoprosentilla kuvataan sitä määrää valmista tuotetta, mitä raaka-aineesta kyseisellä menetelmällä irti. Hioke ja kierre valmistus ovat mekaanisia menetelmiä. Keiton jälkeisen ligniinin määrä on keskeinen parametri, millä määritetään keiton tasoa. (Isotalo 2004, 59.)

### 5.2 Mekaaninen puumassan valmistus

Mekaanisia massan valmistusprosesseja ovat edellä mainitut hioke (hionta), hierre (hietäminen) ja niiden variaatiot. Hiokkeessa kuoritut pöllit hiotaan hiomakiven pintaa vasten. Hierteessä puu kuorimisen jälkeen haketetaan ja kuidutetaan hakemuodossa levykuiduttimella. Mekaanista massaa voi jälkikäteen käsitellä kemiallisesti. Kemiallisen jälkikäsitelyn voimistuessa tarpeeksi niin, että puusta liukenee jo huomattava määrä ainesta, voidaan puhua puoliselululoosasta, esimerkkinä tästä on semikemiallinen NSSC-massa. (Isotalo 2004, 59.)

### 5.3 Kemiallinen puumassan valmistus

Kemiallisessa massanvalmistuksessa lämmön ja kemikaalien avulla pyritään poistamaan ligniiniä ja uuteaineita massasta ylläpitäen kuidut ehjinä. Suosituin kemiallinen tapamassanvalmistuksessa on sulfaattikeitto. Sulfaattikeitossa keittokemikaalina käytetään natriumhydroksidin ( $\text{NaOH}$ ) ja natriumsulfidin ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) seosta. (Hagblom-Ahnger, Komulainen 2003, 32.)

Sulfiittikeitto on huomattavasti harvinaisempi menetelmä verrattuna sulfaattikeittoon. Sulfiittikeitto suoritetaan tavallisesti happamissa oloissa rikkidioksidi-kalsium-bisulfiittisysteemissä korkean lämpötilan ja paineen avulla. Keittokemikaalit kuitenkin vaihtelevat sulfiittimenetelmien välillä. (Isotalo 2004, 73.)

### 5.4 Kemimekaaniset massat

Massaa voidaan myös käsitellä sekä mekaanisesti, että kemiallisesti. Kemiallisen jälkikäsitelyn voimistuessa tarpeeksi, että puusta liukenee jo huomattava määrä ainesta, voidaan

puhua puoliselluloosasta, esimerkkinä tästä on Heinolan flutingtehtaalla käytettävä semikemiallinen NSSC-massa. Kemiallisen massan ollessa liian korkealaatuista ja kallista, kun taas mekaaninen massa ei täytä laatuvaatimuksia, voidaan käyttää välimuotoa eli kemimekaanista massantuotantoa. Aluksi puuta käsitellään kemiallisesti vähän, jonka jälkeen mekaaninen kuidutus voidaan suorittaa varovaisemmin kuin pelkässä mekaanisessa massanvalmistuksessa. Kemimekaanisissa massoissa käytetään usein neutraalisulfiittimenetelmää. (Seppälä ym, 2005.)

## 6 Massan valmistus Heinolan flutingtehtaalla

Erityisesti tässä opinnäytetyössä keskitytään keittämöön ja sen lähipiiriin, sillä käyttöönotettava laboratoriostandardi keskittyisi keiton ja kuidutuksen jälkeisen massan ligniinipitoisuuksien mittaamiseen. Heinolan flutingtehtaan valmistusprosessissa käytetään aikaisemmin mainittua semikemiallista NSSC (Neutal Sulphite Semi Chemical) menetelmää. Massan kemiallinen valmistus sulfaattikeitolla on huomattavasti yleisempää kuin sulfiittikeittoa käytävä NSSC menetelmä, mutta flutingin tuotannossa NSSC on yleistä, menetelmän sopiessa erityisesti aallotuskartongin eli flutingin tekemiseen. (Isotalo 2004, 60.)

Heinolan flutingtehtaalla kuorimolta tuleva pesty ja seulottu hake saapuu keittämöön, jonka tarkoitus on muuttaa hake NSSC selluksi. Aluksi haketta käsitellään keittolipeän, paineen ja lämpötilan avulla. Heinolan flutingtehtaalla keitinlinjoja on neljä. Keitinlinjat eivät ole identtiset, vaan niiden välillä löytyy eroavaisuuksia, kuten esi-impregnoinnin läsnäolo ja keittimen koko. (Stora Enso Oyj a.)

Heinolassa käytetyt keittokemikaalit ovat natriumsulfiitti ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) ja natriumhydroksidi ( $\text{NaOH}$ ) tai natriumkarbonaatti  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ja keittolipeä. NSSC keitossa käytetään neutraalia pH arvoa ja korkeaa lämpötilaa ( $165^\circ\text{C}$  -  $190^\circ\text{C}$ ). Keittiminä toimii neljä eri putkikeitintä, joissa, massa reagoi keittokemikaalin ja höyryn kanssa. keiton kesto on 10–60 minuuttia. Keitto pidetään lyhyenä, jotta hakkeessa olevat puukuitujen sidokset heikkenisivät, eivätkä poistuisi kokonaan. Keitossa tehty kemiallinen käsittely mahdollistaa kuidutuksen mekaanisen käsittelyn vähäisin vaurioin. (Stora Enso Oyj a.)

Keiton jälkeen haketta laimennetaan myöhemmin suodoksesta saatavalla lipeällä, jonka jälkeen se syötetään oman keitinlinjan kuiduttimeen. Kuidutin on prosessin mekaaninen osuus, jossa hake halutaan muuttaa hienojakoisemmaksi massaksi. Kuidutinvaiheen mekaaninen rasitus perustuu pääasiassa kuitujen, kuitukimppujen ja kuidutuslevyjen väliseen kitkaan ja massan puristumiseen. (Stora Enso Oyj a.)

## 7 Massan laadunseuranta Heinolan flutingtehtaalla

### 7.1 Heinolan flutingtehtaan laboratorio

Heinolan flutingtehtaan laboratorio on pääsääntöisesti laaduntarkkailulaboratorio. Prosesseista ja valmiista tuotteista tehdyt analyysit ja niistä saatu data on osa laaduntarkkailua ja ominaisuuksia kuvaavia mittauksia. Tuotannon nopeuden ja logistiikan takia, Heinolan flutingtehtaan laboratoriossa harvemmin suoraan ohjataan tuotantoa tuloksilla. Analysoitavan kohteen ollessa laboratoriossa, tuotannossa oleva tavara on jo mennyt prosessin läpi tai tuote on jo valmista flutingia. Laadun tuottaminen laboratoriossa on siis hankalaa, siksi laadun tekeminen tuotannossa koneella on tärkeää.

Laboratorio on kuitenkin olennainen laadunseurantaa, tuotekehitystä ja tuotannon laitteiden kalibrointia tehtaalla. Tuotekehitystä tehtaalla suoritetaan omassa laboratoriossa sen ollessa mahdollista. Analysoitavia näytteitä lähetetään myös ulkopuolisille toimijoille tai Stora Enson Imatran tutkimuskeskukseen.

### 7.2 Heinolan flutingtehtaan massan laadunseurantaparametrit

Heinolan flutingtehtaan pääsääntöinen massanohjaus tapahtuu valmiista tuotteesta. Näin ollen massan laatua ja keittokokonaisuutta ohjataan liian myöhään. Tuotannon puolella keittokokonaisuutta seurataan erilaisilla antureilla, joista nähdään perusarvoja, kuten lämpötilaa ja kemikaalikierron määrää. Laboratorioon tuodaan aamulla keittämön osalta puskupöntön näytteet eli putkikeittimistä otettavat näytteet ja kuiduttimilta otettavat näytteet.

Laboratoriossa käytössä olevat keiton laadunseurantaparametrit ovat puskupöntön eli keittimiltä tulevien näytteiden osalta pH-arvon seuraaminen, puskupöntön jäännös  $\text{SO}_2$  arvon seuraaminen ja puskupöntön saanto. Kuiduttimen jälkeisestä kuidutinnäytteestä tehdään sakeusmääritys. Sakeus ja pH-arvo ovat päivittäisiä analyyseja,  $\text{SO}_2$  määritys tehdään kahdesti viikossa ja saantomääritys viikoittain. Sakeus- ja pH määritys ovat nopeita, mistä tulokset saadaan näytteenottopäivän aamuna. Jäännös  $\text{SO}_2$  määrityksen tulos saadaan seuraavana päivänä ja saantomäärityksen tulokseen kestää kaksi päivää.

## 8 Ligniini laadunseurantaparametrinä

### 8.1 Ligniini selluteollisuudessa

Sellun valmistuksessa ligniinin määrän määrittäminen on yksi keskeisimpiä parametreja, joita voidaan hyödyntää keittokokonaisuuden seuraamisessa. Keiton ja kuidutuksen aikana hakeesta poistetaan osa sidosaineista, kuten ligniiniä. Keiton ja kuidutuksen jälkeisellä ligniinin määrän määrittämisellä on mahdollista ohjata keittokokonaisuutta ja nähdä, miten ligniinin määrä muuttuu erilaisissa keitto-olosuhteissa.

### 8.2 Ligniinin määrittäminen kappalukumenetelmällä

Keiton onnistumisen seuraamiseksi määritetään kappaluku. Massan valmistuksessa, ligniinin liukenemisen määrää voidaan selvittää edellä mainitulla menetelmällä, jotta voidaan selvittää massan loppukovuus. Jodometriseen titraukseen perustuva menetelmä on yleisin käytössä oleva menetelmä puumassan keiton jälkeisen ligniinin määrittämiseen. Kappaluku mittaa titraamisen avulla kuinka paljon kaliumpermanganaattiliuosta massa kuluttaa. (ISO 302, 2015.)

Kappaluku kertoo, kuinka paljon kemikaaleja tarvitaan massan valkaisemiseksi tiettyyn valkoiseen sävyyn. Valkaisemiseen tarvittava määrä on usein riippuvainen massan ligniinipitoisuudesta, joten kappalukua käytetään usein ligniinipitoisuuden mittarina. Kappaluku kuitenkin asettaa tietyt määritysrajan saadulle tulokselle (1–100), jonka väliin tuloksen on asetettava. Kappalukumäärityksen mitattaessa massan valkaisemiseen tarvittavaa kaliumpermanganaattiliuosta on mahdollista, että näytteessä on muita yhdisteitä, jotka johtavat liialliseen kaliumpermanganaattikulutukseen ja näin saatu tulos vääristyy. Massoille, joiden kappaluku on suurempi kuin 100, standardi ISO 302:2015 ohjaa standardin ISO 3260:2015 mukaiseen klooriluvun määrittämisen. (ISO 302, 2015.)

### 8.3 Ligniinin määrittäminen kloorilukumenetelmällä

Kloorilukumenetelmän avulla voidaan määrittää massan kloorin kulutus eli klooriluku, joka kuvaa massan delignifioitumisastetta. Massan kloorin kulutus on se määrä aktiivista klooria, jonka massa kuluttaa standardin mukaisissa olosuhteissa. Kokeellisesti on osoitettu, että massan kloorin kulutuksella ja ligniinin määrällä on korrelaatiota, eikä tämä korrelaatio ole riippuvainen massan valmistustavasta. Menetelmässä massaa käsitellään vakio-olosuhteissa kloorilla, joka on kehitetty hapottamalla natriumhypokloriittiliuosta. Jäännöskloori mitataan tämän jälkeen jodometrisellä titrauksella. Saatu kloorinkulutus korjataan vastaamaan vakioklooriväkevyydessä tapahtunutta kulutusta. (ISO 3260, 2015.)

Klooriluku ja ligniinin määrän määrittäminen kloorinkulutuksen avulla rajoittamattomuudesta huolimatta kyseessä on kappalukumääritystä huomattavasti harvinaisempi menetelmä, mutta se on soveltuva kaikkiin massoihin. Klooriluku on työläämpi verrattaessa kappalukumääritykseen. Tarvittava välineistö, ajalliset vaatimukset, tarkka lämpötila, käytettävät reagenssit ja henkilöresurssien tarve sulkee menetelmän käytön päivittäisenä laadunseurantaparametrinä usein pois.

## 9 Standardin ISO 3260:2015 käyttöönotto Heinolan flutingtehtaalla

### 9.1 Käyttöönottoon pohjustus

Stora Enso Oyj:n Heinolan flutingtehtaalla oli tarve saada selville keiton jälkeisen massan ligniinipitoisuuksia, ja tutkia mahdollisuutta keiton ohjaamiselle ligniinin määrän selvittämisen avulla. Ulkopuolisia kappalukumäärityksiä oli tehty, mutta saatu tulos ylitti aina standardin mukaisen sallitun määritysrajan. Syy määritysrajojen ulkopuolisiin tuloksiin on, että tuotannossa ksylaanista muodostuneet hekseniuroni happoryhmät lisäävät kaliumpermanganaattikulutusta, joka johtaa vääristyneisiin kappalukumäärityksen tuloksiin. Kappalukustandardin ollessa sopimaton Heinolan flutingtehtaan massan kanssa oli tarve saada käyttöön kloorilukumenetelmä, josta tämä opinnäytetyö sai alkunsa.

### 9.2 Menetelmään tutustuminen

Kloorilukumenetelmän ollessa harvinainen, standardin ulkopuolelta saatava tieto oli erittäin vähäistä. Standardi jätti kysymyksiä ja epävarmuuksia liittyen rakennettavaan laitteistoon, turvallisuuteen ja itse suoritukseen. Pääsin kuitenkin tutustumaan kloorilukumenetelmään Eurofins Rauman Nab Labs Oy:n toimipisteellä. Tutustumiskerralla mukana oli Heinolan flutingtehtaalta otettuja näytteitä, jotta menetelmän toimivuus saatiin varmistettua. Standardin jättämät epävarmuudet ja kysymykset saivat yritysvierailulla vastaukset, joten menetelmän käyttöönotto omassa tehtaassa voitiin aloittaa.

### 9.3 Laitteiston ja reagenssien esivalmistelut

Kloorilukumenetelmässä täytyy rakentaa laitteisto, joka itsessään sisältää neljä eri lasiosaa, statiivin, lämmittävän magneettisekoittajan, vesipumpun, sekä näytteen titraukseen ja sekoittamiseen tarvittavan laitteiston. Tarvittavia reagensseja menetelmän tekemisessä on viisi, jonka lisäksi lisää saatetaan tarvita aikaisemmin natriumhypokloriittiliuoksen pitoisuuden tarkastamisessa. Klooriluvun käyttöönotto tapahtui Stora Enso Oyj:n Heinolan flutingtehtaan laboratorion tiloissa, mikä mahdollisti pääsyn ennalta tyypillisiin laboratoriovälineistöihin ja reagensseihin, mikä vähensi tarvittavia reagenssi- ja laitteistokustannuksia.

Analyysissä käytettävät reagenssit:

- Natriumhypokloriittiliuos ( $\text{NaClO}$ ), joka sisältää noin 20 g aktiivista klooria litrassa
- Suolahappo 4M ( $\text{HCl}$ )
- Kaliumjodidiliuos 1M ( $\text{KI}$ )
- Natriumtiosulfaattiliuos 0,2N ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ )
- Tärkkelysindikaattori 2 g litrassa

Tilattavia reagensseja oli lopulta kolme: natriumhypokloriittiliuos, kaliumjodidi sekä natriumtiosulfaattiliuos, joista natriumhypokloriitti oli ainoa uusi reagenssi laboratorioon, joten sille piti tehdä turvaohje. Tilatuille reagensseille luotiin myös varastokiintiöt kulutuksen ja säilyvyyden mukaan, jotta reagenssit eivät loppuisi kesken.

Laitteistohankinnat sisälsivät

- laakean lasiastian.
- paksuseinäinen hioksella varustetun erlenmeyerpullon, joka on tilavuudeltaan noin 750 ml
- Samalla hioksella varustetun erotussuppilon
- Samalla hioksella varustetun suukappaleen.
- Lämmittävän magneettisekoittajan

Laboratoriolasin ollessa kulutustavaraa ja menetelmän mahdollistaessa kahden näytteen tekemisen samaan aikaan, kaikkia välineitä tilattiin kolme kappaletta paitsi lämmittävää magneettisekoittajaa yksi. Hioksellisen erlenmeyerpullon harvinaisen tilavuuden takia, se oli ainoa laitehankinta, joka täytyi teettää lasinpuhaltamalla. Muu laitteisto ja reagenssit löytyivät laboratorioalan toimijoiden katalogeista tai sitä oli saatavilla valmiina laboratoriossa.

Reagenssien esivalmistelu sisälsi kemikaalien laimentamisen ja tekemisen oikeisiin pitoisuuksiin. Tämä tehtiin natriumhypokloriitille, suolahapolle ja kaliumjodidille. Natriumtiosulfaattiliuos tilattiin valmiina oikeassa pitoisuudessa ja tärkkelysindikaattoria oli valmiiksi saatavilla. Reagenssien laimentamista ja tekemistä tapahtui pitkin koejakson ajan tarpeen mukaan.



## 10 Tuloksensyöttöohjelman laatiminen

### 10.1 Laskukaavat

Kloorilukumäärittelyn tulos on laskettava standardin ohjeiden mukaisesti. Ajallisen säästämisen takia ja osana käyttöönottoa tein valmiiksi tuloksensyöttöohjelman, mikä laskee klooriluvun. Klooriluvun lasku tapahtuu kaavojen 1, 2 ja 3 avulla.

Jäännöskloori, jota on oltava enemmän kuin 50 % lisätystä kloorin määrästä, lasketaan kaavan 1 avulla. Jos  $r$  on pienempi kuin 0,5 täytyy koe toistaa suuremmalla natriumhypokloorittimäärällä. Kaavan 1 tuloksen ollessa yli 0,5 saadaan katsottua taulukosta 1 korjauskerroin.

$$r = \frac{V1}{V2} \quad (1)$$

Missä

$r$  = lisätty kloorimäärä, joka ei kulu määrittelyssä

$V1$  = titrauksessa kulunut natriumtiosulfaattiliuoksen määrä, ml

$V2$  = nollanäytteen titrauksessa kulunut natriumtiosulfaattiliuoksen määrä, ml

$r$	0,00	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
0,5	1,193	1,187	1,181	1,175	1,170	1,164	1,159	1,154	1,148	1,143
0,6	1,139	1,134	1,129	1,124	1,120	1,115	1,111	1,107	1,103	1,098
0,7	1,094	1,091	1,087	1,083	1,079	1,075	1,072	1,068	1,065	1,061
0,8	1,058	1,055	1,051	1,048	1,045	1,042	1,039	1,036	1,033	1,030
0,9	1,027	1,024	1,021	1,018	1,016	1,013	1,010	1,008	1,005	1,003

Taulukko 1. Kerroin kloorinkulutuksen korjaamista varten (ISO 3260, 2015).

Korjauskertoimen avulla voidaan laskea klooriluku kaavalla 2

$$X = \frac{3.546f(V2 - V1)c}{m} \quad (2)$$

Missä

$X$  = näytteen klooriluku, %

$f$  = kloorinkulutuksen korjauskerroin

$V1$  = titrauksessa kuluneen natriumtiosulfaattiliuoksen määrä, ml

$V_2$  = nollanäytteen titrauksessa kulunut natriumtiosulfaattiliuoksen määrä, ml

$c$  = natriumtiosulfaattiliuoksen konsentraatio, mol/l

$m$  = näytteen massa kuiva-aineena, mg

Massan kloorauksen teorian yhteydessä on kuitenkin yleisesti hyväksytty tapa laskea korjauskerroin suoraan ilman taulukkoa 1 kaavan 3 avulla, edellyttäen kaavan 1 tuloksen olevan yli 0.5.

$$f = \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{V_2}{V_2 - V_1} \ln \frac{V_2}{V_1} \right) \quad (3)$$

Kaavojen 2 ja 3 avulla luotiin tulostensyöttöohjelma, joka laskee korjauskertoimen kaavaa 3 käyttäen. Ohjelma syöttää korjauskerroin syötetään automaattisesti kaavaan 2, josta saadaan tulokseksi näytteen klooriluku. (ISO 3260, 2021)

## 10.2 Analyysien aloittaminen ja laadunvarmentaminen

Laitteisto ja reagenssihankintojen ollessa tehty kloorilukuanalyysi oli valmis aloitettavaksi. Koejakson aikana analyysiä tein 0–2 kertaa viikossa. Analyysimäärä vaihteli, sillä tuotannossa tapahtuneet muutokset, koeajot, huollot, viat ja tuotantoseisokit vaikuttivat näytteiden saatavuuteen ja laatuun. Tuotannon tauot koejakson ajalla olivat pisimmillään yli viikon mittaisia, minä ajanjaksona keittämöstä saapuvia näytteitä ei ollut saatavilla.

Keittämön näytteet haetaan tavallisesti noin aamu viiden aikaan, josta massapisteen työntekijä tekee tarvittavat laaduntarkkailu analyysit, kuten saantoanalyysin. Kloorilukuanalyysin tein samoista näytteistä kuin massa-analyysit. Tässä työssä koejakson tavoitteena on verrata kloorilukutuloksia saantoanalyysin tulosten kanssa. Saantoanalyysi tehdään tavanomaisesti kerran viikossa, joten vertailupisteitä tulee korkeintaan kerran viikossa, mutta kloorilukuanalyysiä tein myös saantopäivien ulkopuolella.

Kloorilukuanalyysin näytteenä toimi keittämöstä tulevat pusкупöntön eli keittimen näyte ja kuiduttimen näyte. Keittimiä ollessa neljä, joille on kaikille omat kuiduttimet, mahdollinen näytemäärä minä tahansa päivänä oli 0–8 kappaletta. Kuvasta 2 näkyy esimerkki vasemalla olevasta pusкупöntön näytteestä ja oikealla olevasta kuiduttimen näytteestä. Keittinlinjojen ja kuiduttimien näytteet eroavat myös eri linjastojen näytteistä, sillä linjat eivät ole identtiset. Pusкупöntön näytteiden pääpiirteinä voidaan pitää hakkeen karkeaa olemusta ja suurta hakekokoa. Kuiduttimen näytteet ovat pusкупönttöön verrattuna höttöisempää ja hienojakoisempaa, minkä takia se on fyysisiltä ominaisuuksiltaan soveltuvampi kloorilukuanalyysiin.



Kuva 2. Puskupöntön ja kuiduttimen näyte (Kuva: Alex Aarnio)

### 10.3 Kloorilukuanalyysin virhetekijät Heinolan flutingtehtaalla

Virhetekijöiden vaikutusten minimointi oli keskeistä menetelmän käyttöönotossa ja tuloksien luotettavuuden tulkinnessa. Kloorilukumenetelmä on hyvin tarkka näytteen fyysisistä ominaisuuksista ja ympäröivän veden lämpötilasta, sekä siihen vaikuttavista tekijöistä. Natriumhypokloriitti hajoaa kuumassa ja auringonvalossa, joka heikentää tehtyä liuosta. Natriumhypokloriittiliuosta tein heikkenemisen takia vain päivän tai viikon tarpeisiin kerralla.

#### 10.3.1 Massan ominaisuudet ja näytteenotto

Menetelmä on kappalukuanalyysiin verrattuna vähemmän valikoiva massan ominaisuuksien suhteen. Massan fyysisillä ominaisuuksilla on kuitenkin vaikutusta tuloksen tarkkuuteen. ISO 3260 standardin mukaan käytettävä näytemäärä on  $500 \pm 5$  mg. Pienen näytemäärän suora valikointi erityisesti puskupöntön näytteestä, lisäisi epätarkkuutta hakkeiden suuren koon ja myöhemmin kemikaalien imeyttämisen takia. Näytteitä esikäsittelin käsin seulomalla suurimpia kuituja pois, jonka jälkeen näytettä homogenisoitiin tehokkaalla sauvasekoittajalla veden avulla. Esikäsittelystä huolimatta varsinkin puskupöntön näytteiden saaminen homogeeniseksi kloorilukua varten osoittautui hankalaksi. Näytteenotossa tapahtuneita mahdollisia virhetekijöitä on vaikea todeta, sillä eri henkilöt hakevat eri päivinä näytteet. Näytteenottoon on tehty yleisohje, mutta siihen saattaa vaikuttaa näytteenottajan vaihtuvuus ja toimintatapa.

### 10.3.2 Lämpötila

Standardi määrittää massan esikäsittelylle sallitun lämpötilan, joka on 25-26 °C. Vesihau-teen lämpötilaksi määritetään  $25 \pm 1$  °C. Lämmittävät magneettisekoittajat auttavat tarkassa lämpötilassa pysymistä, mutta tarkkojen lämpötilan säädösten tekeminen on hankalaa. Menetelmää tehdessä Heinolan flutingtehtaan laboratorion ilmastointi hajosi ja tämän korjaaminen kesti kaksi kuukautta. Näytteen lämpötilan säätely ja ylläpito oli hyvin vaikeaa sisälämpötilan vaihdellessa 14–28 °C välillä. Heinolan flutingtehtaan Laboratorioon tulee voimalaitokselta ionivaihdettua vettä, jota käytin analyysin tekemisessä. Ionivaihdetun veden tulolämpötilaa ei voi säätää, joten huoneen vallitsevat olosuhteet vaikuttivat näyteveden lämpötilaan merkittävästi.

### 10.3.3 Natriumhypokloriitti

Natriumhypokloriitin heikkeneminen aiheutti ajankäytöllisiä ja logistisia haasteita. Vesiliuoksena tilatun natriumhypokloriitin aktiivisen kloorin pitoisuus oli 6–14 %, josta tehdään analyysia varten laimennos, jonka aktiivisen kloorin pitoisuus on 2 %. Yhdisteen heikkenemisen takia, aktiivisen kloorin pitoisuus pitää ensin määrittää alkuperäisestä liuoksesta ennen laimentamista. Heikkeneminen johtaa myös 2 % klooria sisältävän yhdisteen pitoisuuden muuttumiseen, joten suuren laimennoksen tekeminen ei ole suotavaa. Natriumhypokloriitin alkuperäisliuoksen ja laimennoksen jatkuva tarkistaminen ja pitoisuuden muuttuminen aiheutti ajallisia haasteita.

### 10.3.4 Alipaineen puute suorituksessa

Suorituksen aikana näytepulloon lisätään erotussuppilon kautta reagensseja ja vettä useita kertoja. Kemikaalilisäykset tapahtuvat näytepullossa vallitsevan alipaineen avulla. Määrittämyksen alussa näytepulloon imetään alipaine vesipumpun ja ilmatiiviin rakennelman avulla. Kemikaalilisäyksiä säädetään erotussuppilon hana avulla. Tärkeää olla päästämättä ilmaa lisäyksen mukana. Alipaine heikkenee, jos erotussuppilon hana pysyy liian kauan auki. Alipaineen heikentyessä tarpeeksi ei imuvoima riitä enää suorituksen loppuosan kemikaalien lisäämiseen. Alipaineen puutetta voi estää, imemällä kauemmin ilmaa pois ja olemalla nopea kemikaalilisäysten kanssa.

## 11 Kloorilukuanalyysin menetelmäkuvaus

### 11.1 Kloorilukuanalyysin kesto ja suoritusta edeltävät tarkistukset

Yksittäinen kloorilukuanalyysi kestää noin 25 minuuttia esivalmisteluineen. Tuloksen lopulliseen laskemiseen tarvitaan kuitenkin määrittämisestä saadun titrauskulutuksen lisäksi näytteen kuiva-aine ja nollanäytteen kloorinkulutus. Näiden tietojen jälkeen alkaa laskennallinen osuus, josta tulokseksi saadaan massan kloorin kulutus eli klooriluku. Menetelmäkuvauksessa otan esille vain yksittäisen näytteen matkan hakkeesta titraustulokseksi. En erittele kuiva-aine tai titraus määrittystä tässä menetelmäkuvauksessa.

Ennen varsinaista näytettä natriumhypokloriitin pitoisuus ja pH arvo on tarkistettava sekä varmistettava, että natriumtiosulfaattikulutus nollanäytteessä on asettunut  $42 \pm 2$  ml väliin. Standardin mukaan tehdään kaksi rinnakkaisnäytettä. Massanäytteiden määrän takia suoritin vain yhden kloorilukuanalyysin näytettä kohden.

### 11.2 Näytteen esikäsittely

Ilmankosteudessa vähintään 20 minuuttia tasoittunutta massanäytettä punnitaan  $500 \pm 5$  mg. Ionivaihdettua vettä otetaan huoneenlämpöön tasoittumaan. Punnittu näyte hajotetaan sauvasekoittimella 250 ml:ssa vettä, jonka lämpötila on  $25\text{--}26$  °C kuitukasaumien ja kuitukimppujen hajottamiseksi. Hajotettu näyte kaadetaan 750 ml erlenmeyerpulloon ja huuhdellaan sauvasekoitinta 135 ml:lla vettä ja kaadetaan huuhteluvesi samaan erlenmeyerpulloon. Lisätään näytepulloon magneettisekoittaja, laitteisto kasataan, sekä tarvittavat reagenssit ja välineet otetaan esille. Kuvassa 3 on suoritusta varten rakennettu laitteisto.

### 11.3 Suoritus

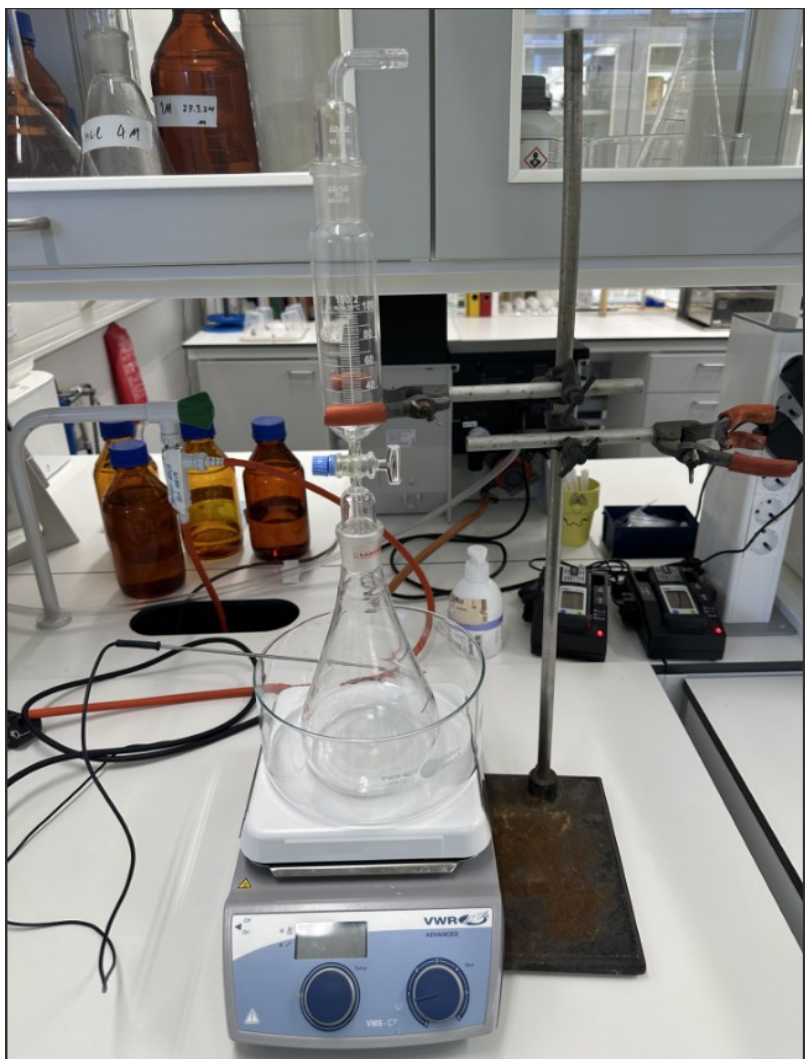
Näytettä sisältävä erlenmeyerpullo laitetaan lämmittävän magneettisekoittajan päällä olevaan vesihauteeseen ja kiinnitetään statiiviin. Käynnistetään magneettisekoittaja. Vesihautteen lämpötilan on oltava  $25 \pm 1$  °C koko määrittämisajan. Lämpötilan laskiessa magneettisekoittajan lämpöä lisätään, jotta pysytään standardin antamissa lämpötila-arvoissa. Erlenmeyerpulloon liitetään hanallinen erotussuppilo, jonka päähän kiinnitetään suukappale ja imetään tyhjiö vesipumpun avulla näytepulloon. Näytepullossa olevan alipaineen ollessa riittävä suljetaan erotussuppilon hana ja irrotetaan suukappale.

Lisätään erotussuppiloon 10 ml 4M suolahappoa, joka vedetään alipaineen avulla näytepulloon ja käynnistetään sekuntikello. Näytelisykset tapahtuvat äkillisesti erotussuppilon hanan avulla. Kemikaalilisäysten jälkeen on hana suljettava nopeasti. Suolahappolisäyksen jälkeen huuhdellaan erotussuppiloa 10 ml vettä ja imetään se erlenmeyerpulloon. Kahden

minuutin kuluttua lisätään 15 ml 2 % natriumhypokloriittiliuosta, jota seuraa 5 ml vesihuuhtelu.

17 minuutin kuluttua suolahappolisäyksestä imetään pulloon 20 ml 1M kaliumjodidia, jota seuraa 50 ml vesihuuhtelu. Huuhtelun jälkeen ravistellaan pulloa voimakkaasti sisällä syntyneen kloorikaasun liuottamiseksi. Ravistelua seuraa vielä 50 ml vesilisäys, jonka jälkeen erotussuppilon hanan saa jättää auki ja erotussuppilon poistaa. Lisätään näytepulloon tarkkelysindikaattoria ja titrataan natriumtiosulfaattiliuoksella. Tämä tulos on (kaavoissa 1, 2, 3) V1 eli titrauksessa kulunut natriumtiosulfaattiliuoksen määrä.

Näytteen titrauskulutus, nollanäytteen titrauskulutus, näytteen kuivapaino ja natriumtiosulfaattiliuoksen molaarisuus laitetaan tulostensyöttöohjelmaan, josta vastauksena saamme klooriluvun. Kyrklund ja Strandell (1969) mukaan ligniinipitoisuus saadaan kertomalla klooriluku kertoimella 0.9. (Korpinen ym. 2012.)



Kuva 3. Kloorilukumäärittystä varten rakennettu laitteisto

## 12 Kloorilukumäärityksen koejakson tulokset ja analysointi

### 12.1 Koejakso osana käyttöönottoa ja toimintavarmuuden todentamista

Kloorilukumenetelmän käyttöönotto sisälsi noin kahden kuukauden pituisen koejakson. Koejakso suoritettiin, jotta opinnäytetyön aika olisi mahdollista saada tilastoa ligniinin mää-  
rystä keitossa ja tiedustella klooriluvun tuloksia mahdollisena parametrina keittokokonai-  
suuden ohjaamiselle. Käyttöönotto ja toimintavarmuuden luominen, sisälsi myös menetel-  
män ajallisen tehostamisen koejakson aikana, tulosten luotettavuuden tarkastelun ja turval-  
lisuuskeskeisen ajattelutavan. Koejakson tulokset sijoittuvat aikavälille 5.3.2024-7.5.2024.  
Tästä poikkeuksena ennen koejakson alkua suoritettut testaukset ja hajontanäyte pusku-  
pöntön näytteestä. Toimeksiantajayrityksen pyynnöstä taulukoiden yksittäiset arvot eivät ole  
näkyvissä.

### 12.2 Hajontanäyte

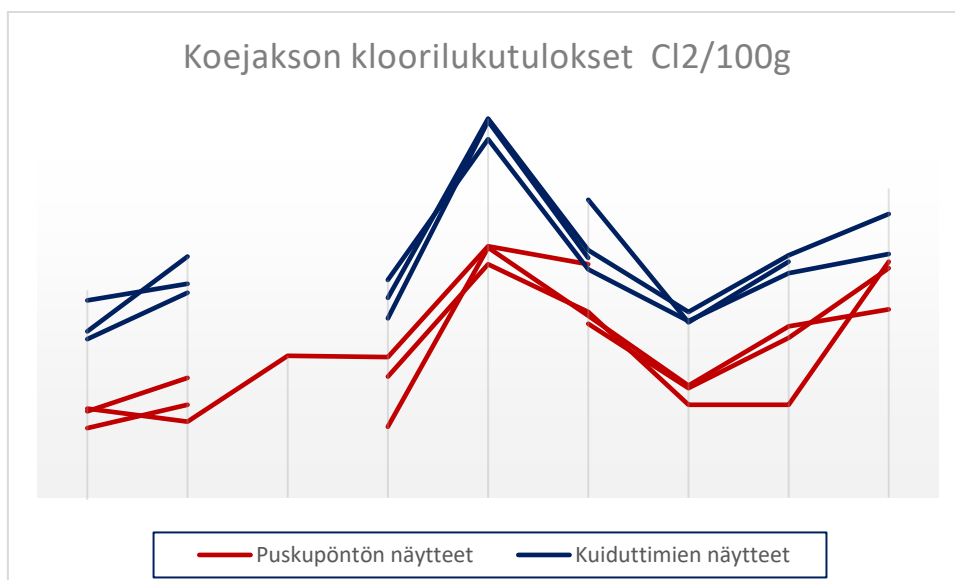
Ennen koejakson alkua oli epäilystä, että pusкупöntön näytteen tulosten todenmukaisuu-  
desta suuren hakekoon ja pienen näytemäärän takia. 7.5.2024 suoritin hajontanäytteen en-  
simmäisen keitinlinjan pusкупöntön näytteestä. Hajontanäyte sisälsi seitsemän analyysiä  
samasta näytteestä, jotta saisimme hajontavälin, minkä avulla voimme tarkastella menetel-  
män soveltuvuutta pusкупöntön näytteeseen. Kuiduttimien näytteet ovat huomattavasti ho-  
mogeenisempiä, joten näytteen laadun tasaisuuden ja aikaisemmin Eurofins Nab Labs vie-  
railun aikana tehtyjen määritysten perusteella kuiduttimista saatavia tuloksia pidettiin tar-  
peeksi tarkkoina.

Hajontanäytteen kloorilukutulokset asettuivat noin neljän prosenttiyksikön välille, joista  
kuusi asettui kahden prosenttiyksikön välille. Vain yksittäinen näyte oli merkittävästi muiden  
alapuolella, mikä suurensi vaihteluväliä. Pusкупöntön näytteen hakekoko huomioon ottaen,  
hajonta pysyi tarpeellisen pienenä ja tarvetta muutoksille ei ollut. Hajonnan ollessa suu-  
rempi, näytteen homogenisoinnin tehostamiseen olisi tehty muutosta.

### 12.3 Pusкупöntön ja kuiduttimien vertailu

Koejakso sisälsi yhteensä yhdeksän eri näytekertaa hajontanäytteen lisäksi. Näytteet tehtiin  
aina saatavilla olevista pusкупöntön näytteistä ja niiden omista kuiduttimista. 15.3.2024  
Tehty näyte oli ainoa poikkeus, kuiduttimen näytteenottimen viallisuuden takia. 2.4.2024  
Tehdyn näytteen klooriluvut olivat keskimääräisesti muita tuloksia suurempia sekä pusku-  
pöntön, että kuiduttimien näytteiden osalta (Kuvio 7). Tuloksen yksittäisyyden ja lehtipuiden  
normaaliin ligniinimäärään verrattaessa on syytä epäillä epäonnistunutta nollanäytettä.

Liian suuri kulutus nollanäytteellä selittäisi suuret kloorilukutulokset kyseiseltä päivältä. Puskupöntön ja kuiduttimen vertailussa otan silti kyseisen tuloksen huomioon, sillä kloorilukutulos nousi molemmissa näytesarjoissa yhtä paljon normaaliin verrattaessa ja laskuissa käytin samaa nollanäytettä.



Kuvio 7. Puskupönttöjen ja kuiduttimien näytteet.

Klooriluvun ollessa suurempi kuin puumassan prosentuaalisen ligniinimäärän, puskupöntön näytteiden klooriluvut ovat lehtipuiden keiton jälkeistä ligniinimäärää vastaavalla tasolla. Koejakson aikana 5.4.2024 pidettiin välipalaveri tuotekehityspäällikön ja tuotantoinsinöörin kanssa, jossa toin esille siihen mennessä saadut tulokset. Nouseva kloorilukutulos keitinlinjoista kuiduttimiin herätti kysymyksiä. Mahdolliseksi ratkaisuksi löytyi laimennosneste, jota lisätään keittoprosessien välillä.

Laimennosneste on myöhemmin prosessista tulevaa suodoslipeä, joka on ligniinipitoista. Laimennosnesteen lisäys on verrannollinen keittimissä olevaan massa, joten keitinlinjojen väleillä nesteen lisäys on samanlainen ja riippumaton massan määrästä. Ongelmana on laimennosnesteen vaihteleva laatu ja koostumus. Kolmesta eri suodoksesta peräisin oleva laimennosneste yhdistyy lopulta yhteen putkeen, josta laimennosnesteen lisäys tapahtuu. Suodoksien erot ovat kuitenkin merkittävät esimerkiksi nesteen kuidun määrän kannalta. Usein laimennosnesteen talteenotto suodoksista tapahtuu vain osaa suodoksista käyttäen, mikä aiheuttaa vaihtuvuutta kuiduttimien näytteiden ligniinitason kannalta. Isotalo



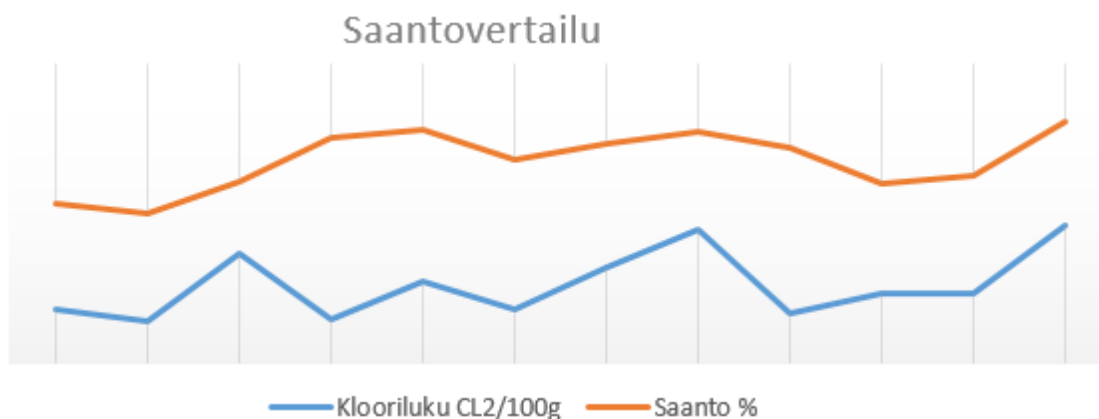
(2004, 69) mukaan sulfiittikeiton jäteliemi sisältää runsaimmin ligniiniä, joka jäteliemessä esiintyy lignosulfonaattina.

Kloorilukuanalyysi tehtiin pian välipalaverin jälkeen laimennosnesteestä. Ongelmana oli näytteenottopisteen puutos laimennosnestelinjasta. Näytteenä sovellettiin 100 ml laimennosnestettä kaikista kolmesta suodoksesta, jotka sekoitettiin yhteen. Tarkoituksena ei ollut mitata tarkkaa ligniinipitoisuutta vaan sen olemassaoloa laimennosnesteestä. Näytteen vähäisen kuiva-ainemäärän takia menetelmässä poikettiin standardista käyttämällä suurempaa näytemäärää. Laimennosnesteeseen klooriluku ja näin ligniinipitoisuus oli huomattava. Todellisuudessa tämän analyysin tulos on erittäin suuntaa antava, sillä laimennosnesteputkeen tuleva neste ei tule tasavertaisesti niin kuin näytteessä käytetty sekoitus ja tulos määritettiin standardista poikkeavalla näytemäärällä.

Laimennosnesteeseen vaihteleva koostumus poissulkee kloorilukumenetelmän soveltuvuuden keittokokonaisuuden ohjaamiseen kuiduttimien näytteistä. Keittokokonaisuuden ohjaaminen puskupöntön näytteistä kloorilukuanalyysin avulla on mahdollista. Puskupöntön näytteen vaihteluväli suuren hakekoon takia tarkoittaisi kuitenkin joko usean näytteen tekemistä samasta näytteestä tai tarkastelua laajemmalta ajanjaksolta.

## 12.4 Saantoverailu

Saannolla tarkoitetaan selluntuotannossa sitä määrää tai osuutta, mitä raaka-aineesta saadaan varsinaista päätuotetta. Keiton tarkoitus on hävittää kuituja sitovaa ligniiniä, mitä enemmän ligniiniä häviää sitä pienempi saanto. Hävinnyt ligniini näkyisi sekä saanto, että kloorilukutuloksissa. Saanto ja kloorilukuvertailun avulla voidaan todentaa kloorilukumenetelmän toimivuutta. NSSC-massan teoreettinen saantoluku on noin 80 %. Heinolan flutingtehtaalla todellinen saanto on hyvin lähellä tätä lukemaa. Saantoverailussa verrataan puskupöntön näytteen kloorilukutuloksia kyseisen linjan saman päivän saantotuloksiin. Oletus on, että saantotuloksen laskiessa tai noustessa kloorilukutulos seuraisi. Saantoverailun ollessa viikoittainen ja koejakson aikana näytteen saatavuuteen tekijät, kuten tuotannon seisokit, poissa päältä olevat keitinlinjat, erityiskoeajot ja vikatilat tuotannossa tai näytteenotossa rajoittivat viikoittaista vertailua. Saantoverailussa klooriluku tulokset ovat kaikilta keitinlinjoilta, jotka olivat saantomäärityksen tekopäivänä päällä.



Kuvio 8. Saantovertailu

Saantomäärittämisessä on pienempi vaihteluväli tulosten kanssa kuin klooriluvulla. Merkittävä tekijä tässä on käytettävä näytteen määrä yhdistettynä puskupöntön näytteen suureen hakekokoon. Saantomäärittämisessä näytemääränä toimii 100 g, kun taas kloorilukumäärittämisessä  $500 \pm 5$  mg.

Kloorilukuanalyysin koejaksoon verrattavissa saantomäärittämisissä tulos pysyi alle kahdeksan prosenttiyksikön sisällä. Saantoihin verrattavat kloorilukutulokset tulokset olivat alle 13 prosenttiyksikön sisällä. Kuvioista 8 kiistämättömästi verrannollisuutta ei voi nostaa esiin, mutta paikoittaista korrelaatiota on huomattavissa. Muutokset kloorilukutuloksissa ovat saantoihin verrattaessa jyrkemmät, tähän syynä voi olla kloorilukumenetelmän tarkat vaatimukset lämpötilalle ja näytteen esikäsittelylle, joista voi syntyä eroa todelliseen kloorilukuun. Hajontanäytteen antama neljän prosenttiyksikön vaihteluväli puskupöntön näytteelle on otettava huomioon vertailussa ja yksittäisen tuloksen vertaamista saantomäärittämiseen ei voida pitää tarkkana.

Kloorilukutulosten ja saantomäärittäksen korrelaation varma osoittaminen vaatisi pidempää tarkasteluväliä. Vertailua voisi myös tehostaa vertailulla, mikä sisältäisi tahallisesti normaalia lyhyempiä tai pidempiä keittoja. Lyhyillä ja pitkillä keitoilla voisi saada suurempaa vaihteluväliä varsinkin saantomäärittäksen tuloksiin, jotta ligniinin ja saantomäärittäksen oletettu korrelaatio olisi näkyvämpi.

## 13 Jatkotutkimusmahdollisuudet

### 13.1 Kappaluvun käyttöönottomahdollisuus poistamalla heksenuronihapporyhmät

Tässä opinnäytetyössä käyttöönotetun kloorilukumenetelmän toimivuus ei takaa sen jatkuvaa käyttömahdollisuutta laadunseurantaparametrinä. Kloorilukuanalyysi voi kuitenkin luoda pohjan rinnakkaisvertailulle kappa-analyysin kanssa tulevaisuudessa. Kappalukuanalyysi on kloorilukumenetelmää käytännöllisempi menetelmä ligniinin määrän selvittämiseen. Heinolan flutingtehtaan selluntuotannossa syntyvät heksenuronihapporyhmät lisäävät kappa-analyysissä käytettävän kaliumpermanganaatin kulutusta ja väärentävät siitä saatuja tuloksia. Heksenuronihapporyhmien poisto laboratorioon tulevista massoista, voisi mahdollistaa kappa-analyysin suorittamisen Heinolan flutingtehtaan laboratoriossa. Heksenuronihapporyhmien poisto NSSC sellusta laboratorioympäristössä olisi hyvin kokeellista ja tietoa aiheesta on hyvin rajallisesti. (Palsanen & Sundquist, 2011.)

### 13.2 Saantovertailun ja koejakson jatkaminen

Koejakson sisältämän saantovertailun jatkamisella pystyttäisiin paremmin varmentamaan korrelaatiota klooriluvun ja saantomäärityksen välillä. Onnistunut vertailu pitkällä aikavälillä todentaisi menetelmän soveltuvuuden keiton ohjaamiseen ligniinin määrän mittaamisella.

Koejakson aikana kloorilukuanalyysia tehtiin pusкупöntön ja kuiduttimien näytteistä. Kuiduttimiin lisättävä ligniinipitoinen suodoslipseä kuitenkin vääristää kuiduttimista saatavia tuloksia. Koejakson jatkaminen pelkistä pusкупöntön näytteistä on ajankäytön ja tulosten merkityksellisyyden kannalta suotavaa.

### 13.3 Ligniinipitoisuuden määrittäminen kartonkitehtaan eri prosesseista.

Standardi ISO 3260:2015 mahdollistaa ligniinin mittaamisen kaikista massoista kloorinkulutuksen avulla. Kloorilukumenetelmän avulla ligniinin määrää voidaan seurata laajemmalta tuotantoprosessin alueelta kuin pelkästään keittokokonaisuuden osalta. Kloorilukumenetelmällä voidaan kokeellisesti mitata ligniinitasoja esimerkiksi perälaatikosta, jauhimilta tai valmiista tuotteesta.

## 14 Yhteenveto ja pohdinta

### 14.1 Opinnäytetyön tavoitteet käyttöönoton ja toimintavarmuuden kannalta

Stora Enso Oyj:n Heinolan flutingtehtaalla oli tarve ottaa käyttöön ISO 3260:2015-standardi ja tutkia ligniinin määrää keittimissä ja kuiduttimissa. Tämänhetkistä keittokokonaisuutta ohjataan puutteellisten parametrien avulla ja keittokokonaisuuden ongelmat tulevat selville usein vasta valmiin tuotteen laadussa.

Opinnäytetyössä otettiin käyttöön ISO 3260:2015-standardin mukainen laboratoriomenetelmä Heinolan flutingtehtaalla. ISO 3260:2015-standardi mahdollistaa ligniinitason määrittämisen NSSC-sellun keittokokonaisuudessa ja menetelmä soveltuu jatkuvaan laaduntarkkailuun, jos henkilöresurssit sen sallivat.

Opinnäytetyö sisälsi myös koejakson, jonka aikana menetelmäkehitystä suoritettiin ja koejakson tuloksia verrattiin nykyisin olemassa olevaan laadunseurantaparametriin eli saantomääritykseen. Opinnäytetyö alkoi tutustumisella harvinaiseen laboratoriestandardiin ja selvityksellä, mitä kaikkea ISO 3260:2015-standardin mukainen kloorilukumenetelmä ja sen käyttöönotto pitää sisällään.

Käyttöönottoa hankaloitti saatavilla olevan tiedon olemattomuus ISO 3260:2015-standardin ulkopuolella. Opinnäytetyöprosessi vaati laajan kokonaisuuden hallintaa sekä käyttöönoton, että koejakson suunnittelun puolesta.

### 14.2 Käyttöönotto

Käyttöönotto alkoi suunnittelulla, joka piti sisällään menetelmään tutustumisen, käyttöönottoon liittyvien logististen ongelmien selvittämisen ja turvallisuuspuolen ajattelun. Tarvittavat kemikaalit ja välineistö tilattiin, jota edelsi laitteiston mitoittaminen ja suunnittelu. Tilatut välineet, rakennettu laitteisto ja kemikaalit pysyivät samoina, koko opinnäytetyön ajan.

Menetelmäkehitys pysyi läsnä koko opinnäytetyön ajan. Tässä opinnäytetyössä menetelmäkehityksen pääkohdat olivat esille tulleiden virhetekijöiden hallinta, ajankäytön tehostus, tuloksensyöttöohjelman laatiminen ja työohjeiden teko sekä reagenssien valmistamiseen, että menetelmän suorittamiseen. ISO 3260:2015-standardin käyttöönotto Heinolan flutingtehtaan laboratoriossa mahdollistaa ligniinin määrän mittaamisen jatkossa muun laboratoriohenkilökunnan puolesta.

### 14.3 Toimintavarmuus ligniinitason määrittämisessä kloorilukumenetelmällä

Koejakso sisälsi yhteensä 55 ISO 3260:2015-standardin mukaista määrittystä. Koejakson ulkopuolella suoritettiin hajontanäyte, laimennosveden näyte ja useita nollanäytteitä. Koejakson aikana selvisi kuiduttimen näytteen soveltumattomuus keittokokonaisuuden ohjaamiseen laimennosveden sisältämän ligniinitason takia. Saantoverailun korrelaation varmistaminen vaatii pidemmän aikavälin mittauksia. Puskupöntön näytteen suuri hakekoko pienen näytemäärän kanssa luo epävarmuutta yksittäisille tuloksille. Tärkeimpänä mittarina ISO 3260:2015-standardin toimintavarmuudelle ja tulosten luotettavuudelle toimii lehtipuiden, erityisesti koivun ligniinipitoisuus. Puskupönttöjen mitatut kloorilukutasot ovat hyvin loogisia verrattaessa käytettävän puuraaka-aineen ligniinipitoisuuteen ja ligniinihäviöön, mitä NSSC-selluntuotantoprosessissa tapahtuu.

Kloorilukumäärittäminen soveltuu puskupöntön näytteen klooriluvun mittaamiseen ja sitä voidaan käyttää NSSC-sellun keiton laadunseurantaparametrinä jatkossa. Suurin rajoittava tekijä menetelmän jatkuvuuden kannalta on ajallinen tehokkuus. Mitattavien näytteiden määrän lisäksi nollanäyte, kuiva-ainemäärittäykset, reagenssien jatkuva valmistus ja ympäröivät olosuhteet lisäävät menetelmään kuluvaan aikaa. ISO 3260:2015-standardin soveltuvuus jatkokäytön kannalta on resurssikysymys.

## Lähteet

Hägglom-Ahnger, U. & Komulainen, P. 2003. Paperin ja kartongin valmistus. 3. tarkistettu painos. Helsinki: Opetushallitus.

ISO 302. 2015. Pulps - Determination of Kappa number. 3. tarkistettu painos. Viitattu 6.5.2024. Saatavissa rajoitetusti <https://www.iso.org/standard/66533.html>

ISO 3260. 2015. Pulps - Determination of chlorine consumption (Degree of delignification). 3. tarkistettu painos. Viitattu 14.5.2024. Saatavissa rajoitetusti <https://www.iso.org/standard/66535.html>

Isotalo, K. 2004. Puu- ja sellukemia. 3. uudistettu painos. Helsinki: Opetushallitus

KnowPulp. 2024. Sellun keiton periaate. Viitattu 29.4.2024. Saatavissa [https://www.know-pulp.com/www\\_demo\\_version/suomi/pulping/cooking/1\\_process/1\\_principle/frame.htm](https://www.know-pulp.com/www_demo_version/suomi/pulping/cooking/1_process/1_principle/frame.htm)

Korpinen, R., Pranovich, A. & Willför, S. 2012. Determination of lignin content in pressurised hot water extracts using different lignin determination methods. Conference, 12th European workshop on lignocellulosic and pulp. Suomi, Espoo, Elokuu 27-30. 43. Saatavissa [https://www.researchgate.net/publication/236631372\\_DETERMINATION\\_OF\\_LIGNIN\\_CONTENT\\_IN\\_PRESSURISED\\_HOT\\_WATER\\_EXTRACTS\\_USING\\_DIFFERENT\\_LIGNIN\\_DETERMINATION\\_METHODS](https://www.researchgate.net/publication/236631372_DETERMINATION_OF_LIGNIN_CONTENT_IN_PRESSURISED_HOT_WATER_EXTRACTS_USING_DIFFERENT_LIGNIN_DETERMINATION_METHODS)

Palsanen, J. & Sundquist, J. 2011 Hekseeniuronihappo ja sen poisto sellun valmistuksessa. Puunjalostusinsinöörit. Viitattu 5.6.2024. Saatavissa <https://www.puunjalostusinsinoorit.fi/biometsateollisuus/innovaatiot/2-sellun-valmistus/2.11-hekseeniuronihappo-ja-sen-poisto-sellun-valmistuksessa/>

Pro Puu -yhdistys. Solukko - Soluseinän rakenne. Viitattu 6.5.2024. Saatavissa <https://puuproffa.fi/puutieto/puun-kerrokset/solukko/>

Seppälä, M., Klemetti, U., Kortelainen, V., Lyytikäinen, J., Siitonen, H. & Sironen, R. 2005. Kemiaallinen metsäteollisuus 1 – Paperimassan valmistus. 2 tarkistettu painos. Helsinki: Opetushallitus.

Sjöström, E. 1978. Puukemia: Teoreettiset perusteet ja sovellukset. Finnish Edition. Espoo: Otakustantamo.

Stora Enso Oyj a. Massan valmistuksen prosessikuvaus. Viitattu 6.5.2024. Saatavissa rajoitetusti: Stora Enso Oyj:n intranet.

Stora Enso Oyj b. Tervetuloa Heinolan flutingtehtaalle. Viitattu 6.5.2024. Saatavissa rajoitetusti: Stora Enso Oyj:n intranet.

Stora Enso Oyj c. Welcome to Stora Enso. Viitattu 15.4.2024. Saatavissa <https://www.storaenso.com/-/media/documents/download-center/documents/company-information/welcome-to-stora-enso.pdf?lastUpdated=20230524122118>

Stora Enso Oyj d. Heinolan flutingtehtaan prosessikaavio. Viitattu 6.5.2024. Saatavissa rajoitetusti: Stora Enso Oyj:n intranet.

Stora Enso Oyj. 2024a. About Stora Enso - Heinolan flutingtehdas. Viitattu 29.4.2024. Saatavissa <https://www.storaenso.com/fi-fi/about-stora-enso/stora-enso-locations/heinola-fluting-mill>

Stora Enso Oyj. 2024b. About Stora Enso - Divisioonat. Viitattu 16.4.2024. Saatavissa <https://www.storaenso.com/fi-fi/about-stora-enso/our-divisions>

Stora Enso Oyj. 2024c. Ligniini. Viitattu 16.4.2024. Saatavissa <https://www.storaenso.com/fi-fi/products/lignin>

Stora Enso Oyj. 2024d. Stora Enso Annual Report 2023. Viitattu 16.4.2024. Saatavissa [https://www.storaenso.com/-/media/documents/download-center/documents/annual-reports/2023/storaenso\\_annual\\_report\\_2023.pdf?lastUpdated=20240215085252](https://www.storaenso.com/-/media/documents/download-center/documents/annual-reports/2023/storaenso_annual_report_2023.pdf?lastUpdated=20240215085252)

Stora Enso Oyj. 2024e. Stora Enson historia. Viitattu 15.4.2024. Saatavissa <https://www.storaenso.com/fi-fi/about-stora-enso/our-history>

Stora Enso Oyj 2024f. Stora Enso työnantajana. Viitattu 16.4.2024. Saatavissa <https://www.storaenso.com/fi-fi/careers/working-at-stora-enso>