

Saimaan ammattikorkeakoulu
Tekniikan yksikkö Lappeenranta
Prosessitekniikka
Kemianteollisuuden prosessit

Sofia Snellman

SO₂-veden korvaaminen rikkipollalla CTMP- prosessissa

Opinnäytetyö 2015

Tiivistelmä

Sofia Snellman

SO₂-veden korvaaminen rikkihapolla CTMP-prosessissa, 68 sivua, 7 liitettä

Saimaan ammattikorkeakoulu

Tekniikan yksikkö Lappeenranta

Prosessitekniikka

Kemianteollisuuden prosessit

Opinnäytetyö 2015

Ohjaajat: yliopettaja Pasi Rajala, Saimaan ammattikorkeakoulu, DI Kati Syväoja, Stora Enso Oyj

Opinnäytetyö tehtiin Stora Enson Kaukopään tehtaan CTMP-laitokselle.

Työn tarkoituksena oli selvittää, kuinka rikkidioksidivesi eroaa rikkihaposta CTMP-prosessin loppuhapotuksessa, jossa valkaistu ja pesty priimamassa hapotetaan pH:hon 6,5. Rikkihapon vaikutuksia ajettavuuteen, vaaleuteen, jäännösperoksidiin sekä massan lujuus- ja kuituominaisuuksiin tutkittiin rikkihapon koeajossa.

Teoriaosassa käsiteltiin puun rakennetta ja ominaisuuksia sekä kemikuumahierrettä, sen valmistamista ja sen laatuun vaikuttavia tekijöitä. Teoriaosassa käytiin läpi myös rikkidioksidin ja rikkihapon kemiaa ja rikkihapon käyttöturvallisuutta.

Kokeellisessa osassa suunniteltiin ja toteutettiin rikkihapon koeajo. Koeajon tarkoituksena oli selvittää rikkihapon sopivuus loppuhapotukseen laboratoriotulosten perusteella. CTMP-priimamassan vaaleudesta ja KA4:n CTMP -rungon vaaleudesta sekä jäännösperoksidista tehtiin seuranta kahden viikon ajalta. Priiman lujuus- ja kuituominaisuuksia tutkittiin neljä kertaa rikkihapon koeajon aikana. Rikkihappokoeajon tuloksia verrattiin tuloksiin, jotka saatiin käytettäessä rikkidioksidivettä loppuhapotuksessa. Tulosten perusteella rikkihapon käytöllä loppuhapotuksessa ei ole vaikutusta CTMP:n laatuun.

Asiasanat: CTMP, kemi-termomekaaninen massa, kemikuumahierre, SO₂-vesi, rikkihappo, loppuhapotus

Abstract

Sofia Snellman

Replacing SO_2 -Water with Sulphuric Acid in CTMP-Process, 68 pages, 7 appendices

Saimaa University of Applied Sciences

Technology, Lappeenranta

Process Engineering

Bachelor's Thesis 2015

Supervisor: Dr. Pasi Rajala, Principle Lecturer, Saimaa UAS

Instructor: Ms Kati Syväoja, MSc, Stora Enso Plc

The thesis was made for Stora Enso Kaukopää Mill's CTMP-plant.

The purpose of the study was to examine how sulphuric dioxide water differs from sulphuric acid in the final acidification of CTMP-process, where bleached and washed prime pulp is acidified to pH 6,5. The impacts of sulphuric acid on runnability, brightness, residual peroxide and pulp's strength- and fiber properties were studied in sulphuric acid's trial.

In the theoretical part of the thesis, the structure and properties of wood were introduced. Theoretical part discusses also the chemi-thermo-mechanical pulping process and factors that have an influence on its quality. Sulphuric dioxide water and sulphuric acid theory, and consumption safety were also explained.

In the experimental part was arranged a sulphuric acid trial. The purpose of the trial was to find out the suitability of sulphuric acid in the final acidification, based on laboratory results. Brightness of the CTMP pulp and after the board machine storage tank, as well as residual peroxide were researched during two-week period. The strength and fiber properties of the CTMP pulp were measured four times during the sulphuric acid trial. The trial results were compared with reference measurement with SO_2 -water. The sulphuric acid does not have an impact on CTMP quality.

Keywords: CTMP, chemi-thermomechanical pulping, SO_2 -water, sulphuric acid, final acidification

Sisältö

Käsitteet

| | | |
|-------|---|----|
| 1 | Johdanto | 7 |
| 2 | Puun rakenne ja kasvu | 8 |
| 2.1 | Soluseinän rakenne | 10 |
| 2.2 | Puun kuitujen mitat | 12 |
| 3 | CTMP -kemikuumahierre | 13 |
| 4 | CTMP -valmistusprosessi | 15 |
| 5 | Esikäsitteily | 18 |
| 5.1 | Hakkeen vastaanotto ja varastointi | 18 |
| 5.2 | Hakkeen pesu | 19 |
| 5.3 | Hakkeen imeytys | 20 |
| 6 | Jauhatus | 24 |
| 6.1 | Esilämmitys | 25 |
| 6.2 | Hierrejauhin | 26 |
| 6.3 | Jauhatukseen vaikuttavat tekijät | 27 |
| 6.3.1 | Energiaominaiskulutus (EOK) | 27 |
| 6.3.2 | Jauhatusintensiteetti | 28 |
| 6.4 | Latenssinpoisto | 29 |
| 7 | Jälkikäsitteily | 30 |
| 7.1 | Lajittelu ja rejektinkäsittely | 30 |
| 7.2 | Vetyperoksidivalkaisu | 32 |
| 7.3 | Valkaisuun vaikuttavat tekijät | 33 |
| 7.4 | Loppuhapetus | 35 |
| 8 | CTMP:n laatuun vaikuttavat tekijät | 35 |
| 8.1 | Vaaleus | 36 |
| 8.2 | Jälkikellertyminen ja jäännöspersoksiidi | 37 |
| 8.3 | Freeness | 38 |
| 8.4 | Tikkupitoisuus | 39 |
| 8.5 | Vetolujuus, puhkaisulujuus ja repäisylujuus | 39 |
| 8.6 | Palstautumislujuus | 40 |
| 8.7 | Bulkki | 41 |
| 9 | Rikkidioksidin ja rikkihapon kemiaa | 41 |
| 10 | Rikkihapon käyttöturvallisuus | 44 |
| 11 | Työn tausta ja tavoitteet | 45 |
| 12 | Koeajosuunnitelma ja koeajo | 47 |
| 13 | Tulokset | 52 |
| 13.1 | Jäännöspersoksidipitoisuuden tulokset | 53 |
| 13.2 | Vaaleuden tulokset | 54 |
| 13.3 | Freeneksen tulokset | 57 |
| 13.4 | Bulkin tulokset | 58 |
| 13.5 | Bonding-tulokset | 58 |
| 13.6 | Vetoindeksi tulokset | 59 |
| 13.7 | Bauer McNett kuitujakaumatulokset | 60 |
| 13.8 | Sileyden tulokset | 61 |
| 14 | Yhteenveto ja pohdinta | 63 |
| | Kuvat ja taulukot | 65 |
| | Lähteet | 66 |

Liitteet

- Liite 1 CTMP priimamassan peroksidipitoisuuden (g/l) tulokset
- Liite 2 CTMP priimamassan vaaleuden (%) tulokset
- Liite 3 CTMP rungon vaaleuden (%) tulokset, KA4
- Liite 4 CTMP priimamassan freeneksen (ml) tulokset
- Liite 5 Rikkihapon kuitu- ja lujuusominaisuus sekä muut tulokset
- Liite 6 Rikkidioksidiveden kuitu- ja lujuusominaisuus sekä muut tulokset
- Liite 7 Määritykset

Käsitteet

| | |
|--------------------------------|---|
| CTMP | Chemi-Thermo-Mechanical-Pulp, kemitermomekaaninen massa |
| CSF | The Canadian Standard Freeness, massan suotautuvuusluku |
| DTPA | Dietyleenitriamiinipentaetikkahappo |
| EDTA | Etyleenidiamiinitetraetikkahappo |
| EOK | Energiaominaiskulutus |
| KA4 | Kartonkikone 4 |
| H ₂ SO ₄ | Rikkihappo |
| SO ₂ | Rikkidioksidi |
| LTO | Lämmöntalteeotto |
| PE | Polyeteeni |
| REP-arvo | Raakareunaimetymä |
| Bonding | Palstautumislujuus |
| Bulkki | Jäykkyys |
| GGM | Galaktoglukomannaani |
| Penetraatio | Aineen johtuminen paineen ja kapillaarivoimien vaikutuksesta |
| Diffuusio | Aineen siirtyminen väkevyyserosta johtuen |
| Latenssi | Kuidun kihartuminen ja käpertyminen johtuen veden poistumisesta kuiduista, jolloin kuidun kimmoisuus vähenee |
| Kuumahajotus | Latenssinpoisto |
| Rejekti | Tikkupitoinen jae |
| Nuuttaus | Menetelmä, jolla kartonkiin kokoon puristamalla tehdään uramainen taitekohta, jonka ansiosta painotuotetta on helpompi taivutella |

1 Johdanto

Tämä opinnäytetyö on tehty Stora Enson Imatran Kaukopään CTMP eli kemi-termomekaanisen massan laitokselle, joka valmistaa kuusihakkeesta kemikaalien, lämmön ja mekaanisen energian avulla kemimekaanista massaa. CTMP -laitos on yksi suurimmista rikkidioksidin yksittäisistä käyttäjistä Imatran tehtailla. Priimamassa hapotetaan pesun ja peroksidivalkaisun jälkeen SO_2 -vedellä pH-tasoon 6,5. Tarkoituksena loppuhapotuksessa on hävittää jäännösperoksidi, jotta massa ei kellerry.

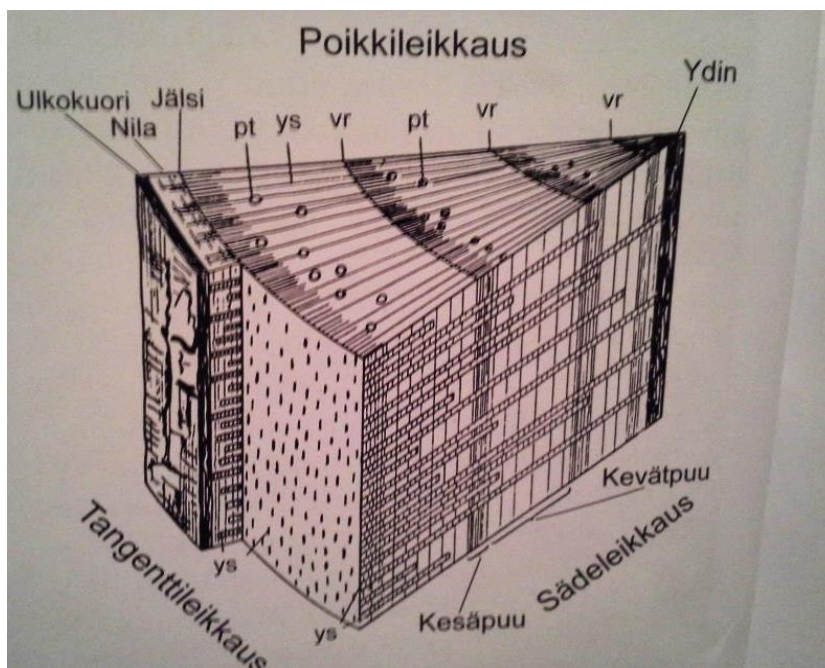
Tehdasalueella halutaan luopua rikkidioksidin käytöstä. Suurin syy luopumiseen on nykyisen lainsäädännön kiristyminen erittäin vaarallisten aineiden osalta. Nykyinen rikkidioksidin varastointipaikka ei täytä uusia vaatimuksia. Rikkidioksidiveden käytön jatkaminen aiheuttaisi mittavia muutoksia muun muassa rikkidioksidin purkupaikkaan ja rataverkkoon. Tästä syystä tehtaalla on päätetty luopua rikkidioksidin käytöstä, koska tällöin pahin suuronnettomuusriski poistuisi. Rikkihappoa voidaan käyttää korvaamaan rikkidioksidivettä.

Työssä selvitetään rikkihapon koeajon avulla, kuinka rikkidioksidiveden vaihto rikkihappoon vaikuttaa CTMP-priimamassan laatuun ja Kartonkikone 4:n vaaleuteen. Kirjallisuudesta tästä ei löytynyt mitään tutkittua tietoa ja jokaisen CTMP-laitoksen ollessa hieman erilainen oli tarpeen järjestää rikkihapolle koeajo, jotta laboratoriotulosten perusteella saadaan selville rikkihapon vaikutukset CTMP-priimamassan kuitu- ja lujuusominaisuuksiin, jäännösperoksidiin sekä vaaleuteen. KA4:n vaaleutta ei ole ikinä tutkittu tässä vaiheessa prosessia (ennen koneelle menoa), joten vaaleusmittauksien avulla selvitetään myös rikkihapon vaikutusta KA4:n vaaleuteen.

2 Puun rakenne ja kasvu

Puu koostuu pitkulaisista soluista ja kuiduista, joilla on oma tehtävänsä. Solut ovat huokostensa avulla yhteydessä toisiinsa ja muodostavat yhdessä solukkoja. Solukkojen tehtävä on rungon tukeminen, nesteiden johtaminen sekä ravinnon varastoiminen. Kuiduista suurin osa on rungon suuntaisia, mutta ydinsäteiden solut kulkevat säteittäisesti vaakasuoraan. (Isotalo 2004, 21.)

Puun runko koostuu kuvan 1 mukaisesti ytimestä, sydänpuusta, pintapuusta, jälsi- ja nilakerroksesta sekä kuoresta. Ydin erottuu puun keskellä tummana alueena. Ytimen ympärillä on sydänpuu, jonka ulompaa kerrosta sanotaan pintapuuksi. Sydän- ja pintapuun puuainesta sanotaan ksyleemiksi. Pintapuun tehtävä on kuljettaa vettä juurista lehtiin ja neulasiin. Ohut jälsikerros on pintapuun ympärillä, siinä on eläviä kasvusoluja. Kuori jakaantuu sisempään nilakerrokseen ja kaarnaan eli ulkokuoreen. Nila sisältää eläviä kasvisoluja ja siellä kulkevat yhteyttämistuotteet. Kaarnan tehtävä on puun suojaaminen kuivuudelta ja tuholaisilta sekä toimia lämpöeristeenä. (Isotalo 2004, 22; Jääskeläinen & Sundqvist 2007, 13.)



Kuva 1. Puun rakenne, vr = vuosiluston raja, ys = ydinsäde, ph = pihkatiehyt (Kärkkäinen 2007, 18)

Puu kasvaa perintö- ja ympäristötekijöiden vaikutuksesta. Ympäristötekijöihin luokittevat maaperän koostumus, maastotyyppi, säätekijät, kuten auringon ja tuulen suhde. Puun solut jakaantuvat kasvukauden aikana, joka on Suomessa toukokuusta elokuuhun. Nopein kasvu tapahtuu kasvukauden alussa keväällä. Puu kasvaa jatkuvasti, vaikka vanhemmilla puilla kasvu hidastuu. Jälsivöhykkeessä sekä varren ja juurien kärjissä on ainoastaan jakaantumiskykyisiä soluja. Rungon ja oksien kärkien päätesilmät kasvattavat puun pituutta ja jälsikerroksen solut puun paksuutta. Jälsisolut jakaantuvat 20 - 60 uuden solukerroksen verran yhden kasvukauden aikana riippuen kasvukauden edullisuudesta. (Isotalo 2004, 23 - 24.)

Solut jakaantuvat nopeasti keväällä muodostaen ohutseinäisiä soluja ja synnyttäen vaaleaa ja ohutta kevät- eli varhaispuuta. Varhaispuun tehtävä on toimia lähinnä johtosolukkona. Kesä- eli myöhäispuu syntyy, kun solujen kasvu hidastuu kesällä, jolloin niistä muodostuu paksuseinäisempiä ja tummempia. Kesäpuu toimii lähinnä tukisolukkona. (Jääskeläinen 2007, 13.)

Kuitupuun laatuun vaikuttaa monella tavalla onko se kevät- vai kesäpuu. Kesäpuulla on suurempi tilavuuspaino paksuseinäisistä kuiduista johtuen ja näin ollen suurempi tiheys. Kevät- ja kesäpuusoluista, jotka ovat syntyneet vuoden aikana, muodostuu puun vuosirengas eli lusto (Jääskeläinen 2007, 13). Massateollisuus ostaa puuta tilavuuden perusteella, joten puun tilavuudella on suuri merkitys. Paperin valmistuksessa ohutseinäinen kevätpuukuitu jauhautuu helposti ja antaa hyvän sidoslujisuuden, kun taas kesäpuukuidussa on hyvä imukyky ja repäisylujuus. (Isotalo 2004, 24 - 26.)

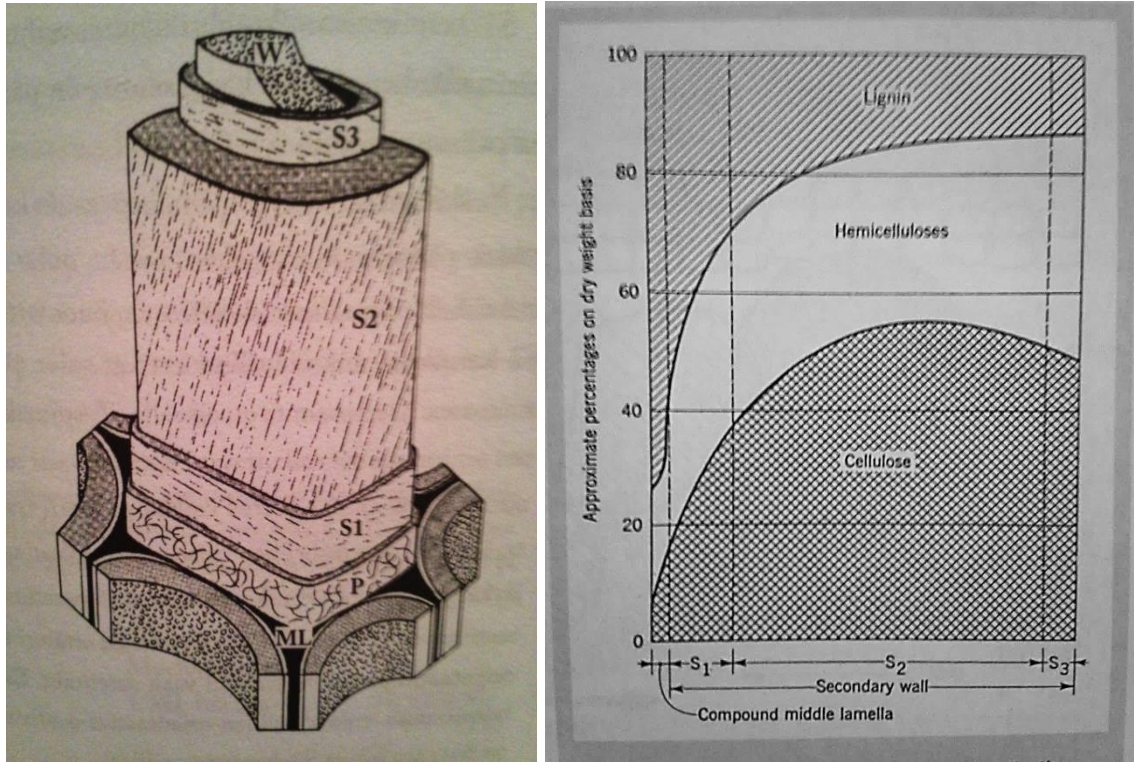
Elävä puu sisältää paljon vettä, kosteuspitoisuus keskimäärin puun kokonaismassasta rungossa on 40 – 50 %. Orgaaniset komponentit muodostavat puun kuiva-aineen. Näitä ovat rakenteelliset komponentit eli puupolymeerit ja uuteaineet. Puupolymeereihin lukeutuu selluloosa, hemiselluloosa ja ligniini. Uuteaineet koostuvat pienimolekyylisistä yhdisteistä, joita saadaan erotettua puusta uuttamalla. Niitä on yleensä alle 5 % puun painosta. Uuteaineiden tärkeimmät tehtävät ovat ravinnon varastointi ja sekä puun suojaaminen. Uuteaineisiin lukeutuu pihka, rasvat ja rasvahapot, hartsihapot, terpenoidit, fenoliset yhdisteet, steroidit eli kasvuhormonit, entsyymijärjestelmän tietyt metalli-ionit sekä lehtien

pinnan vaha. Tietyt hiilihydraatit, kuten tärkkelys voidaan lukea myös uuteaineisiin. (Jääskeläinen 2007,16, 96 - 100.)

2.1 Soluseinän rakenne

Soluseinät rakentuvat selluloosasta, hemiselluloosasta ja ligniinistä. Solun rungon muodostaa ketjumaiset selluloosamolekyylit, joita muut aineet ympäröivät. Selluloosamolekyylit koostuu noin 10 000 glukoosiyksiköstä. Pienin selluloosarungon rakenneyksikkö on elementaari eli alkeisfibrilli. Alkeisfibrillissä on 40 samansuuntaista selluloosamolekyylia. Mikro fibrilli muodostuu kahdesta tai useammasta alkeisfibrillistä, jotka voidaan havaita jo elektronimikroskoopilla. Mikro fibrillien liittyessä toisiinsa syntyy edelleen isompia fibrillejä ja lamelleja. Molekyylit ovat muodostuneet yhdensuuntaisiksi kiteisiksi alueiksi eli kristalliteiksi. Kristallittien välissä voi kuitenkin olla amorfisia, järjestäytymättömiä alueita. Amorfisilla alueilla voi olla järjestäytymätöntä selluloosaa, hemiselluloosaa tai ligniiniä. (Isotalo 2004, 31.)

Soluseinä koostuu viidestä kerroksesta: primaariseinästä, kolmesta sekundaariseinästä sekä kyhmykerroksesta. Kuvassa 2 on esitetty soluseinän rakenne. Välilamellin (ML) tehtävä on kuitujen liittäminen kiinni toisiinsa, joten se ole osa varsinaista soluseinää. Välilamelli (0,2 - 1,0 mikromillia) on kemialliselta koostumukseltaan pektiiniä, mutta muuttuu ligniiniksi. (Isotalo 2004, 32.)



Kuva 2. Soluseinän rakenne ja selluloosan, hemiselluloosan sekä ligniinin jakautuminen välilamellissa. (Jääskeläinen & Sundqvist 2007, 51; Salmen, Lucander & Härkönen 2009, 45)

Primaariseinä

Soluseinän uloin ohut kerros, primaariseinä (P) koostuu suurimmaksi osaksi ligniinistä, mutta sisältää paljon myös amorfista hemiselluloosaa. Primaarikerroksessa (0,1 mikromillia) on vain vähän selluloosaa. Mikrofiibrillit ovat hajallaan primäärikerroksen ulkoreunalla ja sisäreunalla kuidun akselia vastaan. Primaarikerroksen tehtävä on kuituseinämän tukeminen. Primaarikerros yleensä irtoaa hakkeen jauhatuksessa, paperinteossa lähes kokonaan. (Isotalo 2004, 32.)

Sekundaariseinät

Sekundaariseinä koostuu kolmesta seinästä (S1, S2, S3). Uloin ja sisin kerros sekundaariseinästä ovat ohuita, mutta keskikerros (S2) on hyvin paksu (0,5 - 4 mikromillia). Sekundaariseinän ensimmäisen kerroksen (S1) muodostaa 2 - 6 lamellia. Lamellien mikrofiibrillit muodostavat ristikkomaisen rakenteen kiertäessään vuorotellen akseliinsa nähden eri suuntiin. Ensimmäinen kerros

(0,2 - 0,3 mikromilliiä) muodostaa hienoainesta, joka lisää suotautumismuutosta. Tämä kerros irtoaa myös jauhatuksessa lähes kokonaan. (Isotalo 2004, 32.)

Tärkein osa kuidusta on sekundaariseinän toisessa kerroksessa (S2), koska selluloosasta suurin osa sijaitsee siinä. Kuituakseliin nähden selluloosan mikrofibrillit ovat 10 - 30 asteen kulmassa, jolloin rakenne on kierteinen ja spiraalimainen tehden kuidusta jäykän ja lujan. Sekundaariseinän toisen kerroksen (S2) kuituuntuminen jauhatuksessa vaikuttaa paljon kuidun paperiteknisiin ominaisuuksiin. (Isotalo 2004, 32.)

Kolmas sisin kerros sekundaariseinästä (S3) on ohut (0,1 - 0,2 mikromilliiä) ja kiertäviä mikrofibrillejä sisältävä kerros niin kuin uloinkin (S1), kuitenkin kemialliselta koostumukseltaan ne eroavat toisistaan. Kyhmykerroksen (W) tiedetään olevan kestävämpi liuottimia ja lahottajasieniä vastaan kuin muiden soluseinän kerroksien. Muuten kyhmykerros on huomattavasti tunnettu. (Metsäteollisuuden työnantajaliitto 1981, 8 - 9; Isotalo 2004, 33.)

2.2 Puun kuitujen mitat

Puun kuitujen mitat vaihtelevat paljon eri puiden ja samankin puun välillä riippuen kuidun sijainnista pituus- ja paksuussuunnassa rungossa sekä puun iästä ja kasvunopeudesta. Rungon keskikorkeudella kuitupitoisuus on yleensä suurin ja ytimeistä kuitupitoisuus kasvaa pintaan päin. Puun kuitupitoisuus on suurempi hitaasti kasvaneilla puilla, joten tässäkin kevät- ja kesäpuun kuituilla on eroa. Paperinteossa otetaan huomioon kuidun pituus, leveys, kuituseinän paksuus ja pituusmassa. Nämä ominaisuudet vaikuttavat paperin lujuusominaisuuksiin, kuten repäisylujuuteen huomattavasti. Keskimäärin havupuilla on merkittävästi pidemmät kuidut kuin lehtipuilla, jopa kolminkertaiset. (Isotalo 2004, 33.)

Kevätpuukuidut jauhaantuvat ohuutensa ansiosta helposti ja muodostavat tiiviin kokonaisuuden, joka saa aikaan hyvät veto- ja puhkeamislujuudet. Kesäpuukuidut taas antavat huokoisuutta ja imukykyä sekä pitävät hyvin muotonsa jauhatuksessa jäykkyytensä ansiosta. Tämän vuoksi esimerkiksi arkin repäisylujuudet kasvavat. Kuitupituusjakauma ja kuidun keskimääräinen pituusmassa voidaan määrittää nykyisin automaattisella

kuitupituusanalysointorilla massanäytteestä. Näyte analyysi helpottaa määrittämään kuituseinämän paksuutta, joka muuten on melko vaikea arvioida. (Isotalo 2004, 35.)

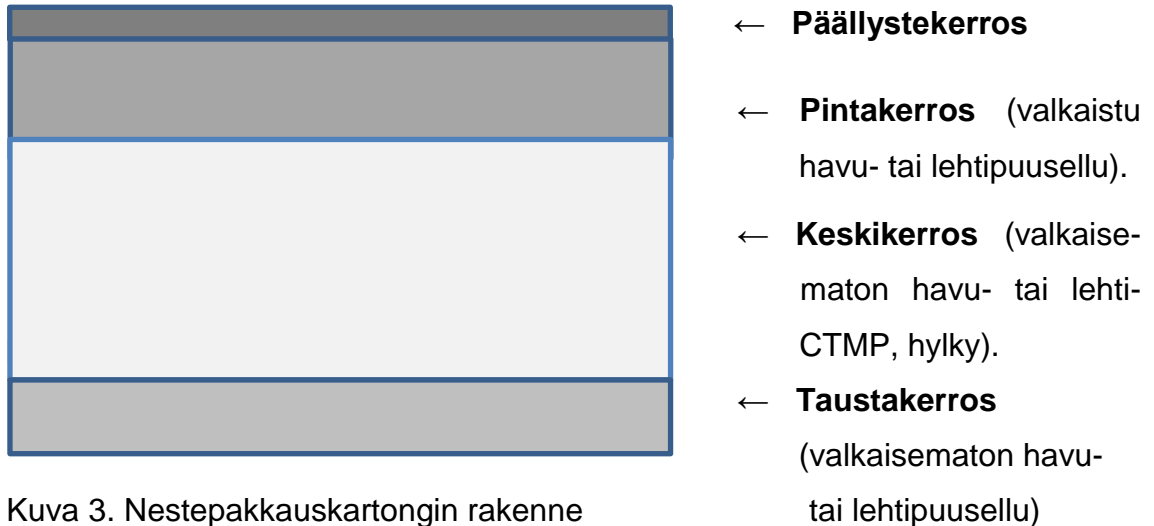
3 CTMP-kemikuumahierre

Kemikuumahierrettä käytetään valmistettaessa kartonkia, pehmopapereita sekä revinnäismassaa. CTMP on kestävä, jäykkä, tikutonta ja hyvin absorptiokykyistä. CTMP:tä käytetään kartonkien valmistamisessa monikerrostekniikalla parantamaan bulkkia, bondingia ja opasiteettia kartongin keskikerroksissa. Kemikuumahierteen valmistus kuluttaa paljon energiaa, jonka parantamiseen nykypäivänä pyritään keksimään ratkaisuja lämmön talteenotolla ja kierrätysjärjestelmillä energian säästämiseksi. Energiaa kuluu merkittävästi enemmän kuin muihin massanvalmistusmenetelmiin, massatonna kohti jopa yli 3 MWh/t. Suurimpien jauhimien teho on yli 30 MW. CTMP:n saanto on kuitenkin muihin massoihin verrattuna erittäin korkea jopa 98 %. (Seppälä, Klemetti, Kortelainen, Lyytikäinen, Siitonen & Sironen 2002, 58 - 59.)

Kartongin pintakerros on tehty valkaistusta sellusta hyvän ulkonäön ja painatusominaisuuksien saavuttamiseksi. Jäykkyyden kannalta on edullista, että keskikerros pyritään saamaan mahdollisimman paksuksi ja tiheydeltään alhaiseksi. Taustakerros kartongista tehdään yleensä puolivalkaistusta tai valkaistusta sellusta. Kartongista valmistetaan tyypillisesti pakkauksia elintarvikkeille, pakasteille, lääkkeille, kosmetiikalle, hygienia tuotteille sekä kosmetiikalle, joilta kaikilta vaaditaan hygieenisyyttä. Näin ollen CTMP:n täytyy olla puhdasta, hajutonta ja mautonta. KA4:llä valmistetaan nestepakkauskartonkia, jolta vaaditaan edellä mainittuja ominaisuuksia. (Stora Enso 2015.)

Imatran tehtaiden KA4:llä valmistettavaa nestepakkauskartonkia käytetään mm. maito-, mehu-, pesuaine-, olut- ja viinipakkauksiin. Eniten nestepakkauskartongista valmistetaan harjakatollisia Pure Pak -tölkkejä. Pääasiassa PE-muovia käytetään kartongin päällystämiseen. Tuotteisiin lukeutuu myös erikoismuovipinnoitettuja (EVOH) tuotteita, joita käytetään aseptisiin pakkauksiin. Tuotteiden pakkaukset vaihtelevat välillä 0,2 - 2,0 l,

mutta eniten käytetään 1 l:n pakkausta. KA4:n nestepakkauskartongit ovat 3-kerroksisia, neutraaliliimattuja ja neliöpainoltaan $210\text{--}420\text{ g/m}^2$. Kuvassa 3 on esitetty nestepakkauskartongin rakenne. (Stora Enso 2015.)



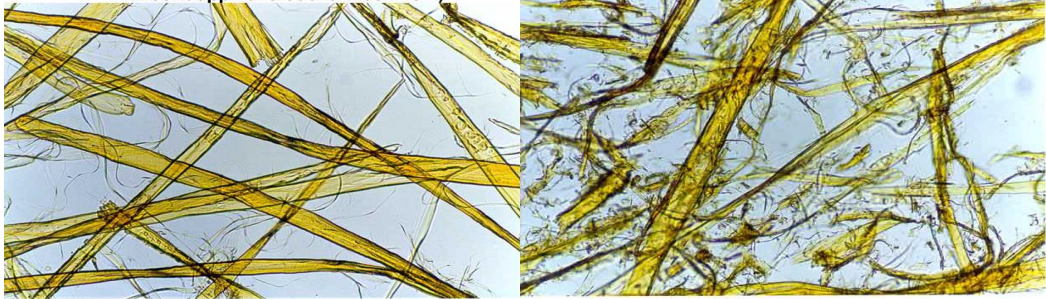
Kuva 3. Nestepakkauskartongin rakenne

CTMP:n lisäksi raaka-aineena nestepakkauskartongeissa käytetään valkaistua sulfaattisellua. Tärkeimmät nestepakkauskartongin ominaisuudet ovat jäykkyys, bonding, REP-arvo eli raakareunaimelytymä, sileys, käyristämättömyys ja riittävä kosteus. Jäykkyyttä tarvitaan kuljetuksen, varastoinnin ja loppukäyttäjän kannalta. Bondingia eli palstautumislujuutta tarvitaan, jottei aiheutuisi vuotoja tölkin taitoksien palstautumisesta. REP-arvon eli nesteen imeytymisen kartongin reunasta tulee olla riittävän alhainen, koska se suojaa pakkausta vuodoilta. PE-kalvon rikkouduttua jostain syystä, alhainen REP-arvo estää nesteen tunkeutumista raakareunaan. (Stora Enso 2015.)

Sileys on tärkeää painettavuuden ja ulkonäön kannalta. Kartongin täytyy olla myös käyristämätöntä, jotta se ei aiheuttaisi ongelmia jatkojalostuskoneilla. Kartongin loppukosteus vaikuttaa nuuttausprosessiin. Nuuttaus tarkoittaa kartonkiin kokoon puristamalla tehtävää uramaista taitekohtaa, jonka ansiosta painotuotetta on helpompi taivutella. Liian alhainen loppukosteus aiheuttaa murtumista nuuttauksessa. (Stora Enso 2015.)

Kemikumahierteen valmistuksessa hake lämmitetään ja kemikaali käsitellään hakkeen pehmentämiseksi ennen jauhatusta, jossa puu hajoaa kuiduiksi. Tämä mahdollistaa myös lehtipuiden käytön hierteen valmistuksessa sekä tietyille pa-

perilaadulle sopivan massan valmistuksen. Kemikaalikäsittelyn tarkoituksena on ligniinin pehmittäminen ja osittainen irrottaminen puun kuiduista, jotta kuidut irtoaisivat puusta pitempinä ja ehjempinä. Tämä alentaa tikkuisuutta, joten jauhatuksen tarve vähenee. Kuvassa 4 nähdään hierteen ja hiokkeen kuidut, ensimmäisessä kuvassa hierre ja toisessa kuvassa hioke Bauer McNettin (kuituja-kauma) jälkeen (Seppälä et al. 2002, 58 - 59.)



Kuva 4. Hierteen ja hiokkeen kuidut (Prowledge Oy)

Kemikaaleina CTMP:n valmistuksessa käytetään natriumsulfiittia (Na_2SO_3), natriumhydroksidia ($NaOH$), dietyleenitriamiini penta-asetahappoa (DTPA) tai (EDTA) etyleenidiamiini tetra-etikkahappoa ($C_{10}H_{16}N_2O_8$) sekä valkaisuessa vetyperoksidia (H_2O_2) ja vesilasia eli natriumsilikaattia (Na_2SiO_3). Prosessi jaetaan kolmeen vaiheeseen, esikäsittelyyn, jauhatukseen ja jälkikäsittelyyn. Esikäsittelyvaihe sisältää hakkeen vastaanoton, varastoinnin, höyrytyksen, pesun ja imeytyksen. Jauhatusvaihe käsittää hakkeen esilämmityksen, jauhatuksen, höyrynerotuksen sekä latenssinpoiston. Jälkikäsittelyyn sisältyy hakkeen lajittelu, rejektinkäsittely, pesuvaiheet ja valkaisu. (Seppälä et al. 2002.)

4 CTMP-valmistusprosessi

CTMP-massan valmistusprosessi on samankaltainen kaikkialla maailmassa. Kuitenkin tehtaissa voi olla erilaisia laitteita ja asennuksia. Imatran tehtaiden CTMP-laitos on aloittanut toimintansa vuonna 1996 ja tuottaa valkaistua korkean freneksen massaa pääasiassa neste- ja pakkauskartonkien valmistukseen päivässä noin 600 tonnia eli 200 000 tonnia vuodessa. Raaka-aineenaan CTMP-laitos käyttää kuusihaketta. Taulukossa 1 on esitetty Imatran

tehtaiden CTMP-laitoksen käyttämät laitteet jauhatuksessa, pesussa, lajittelussa ja valkaisuissa.

| Jauhatus | Pesu | Lajittelu | Valkaisu |
|--------------------------------------|-------------------------|--------------------------|---------------------------|
| 2 Sunds Defibrator RGP CD 76 20MW | 3 Andritz SCP 1400-7 | 3 Sunds Defibrator D9 | Andritz HCM-4 HC Mixer |
| 1 Sunds Defibrator RGP 262 8MW | 1 Andritz SCP 1400-5 | | |
| | 1 Andritz SCP 750- 5 | | |

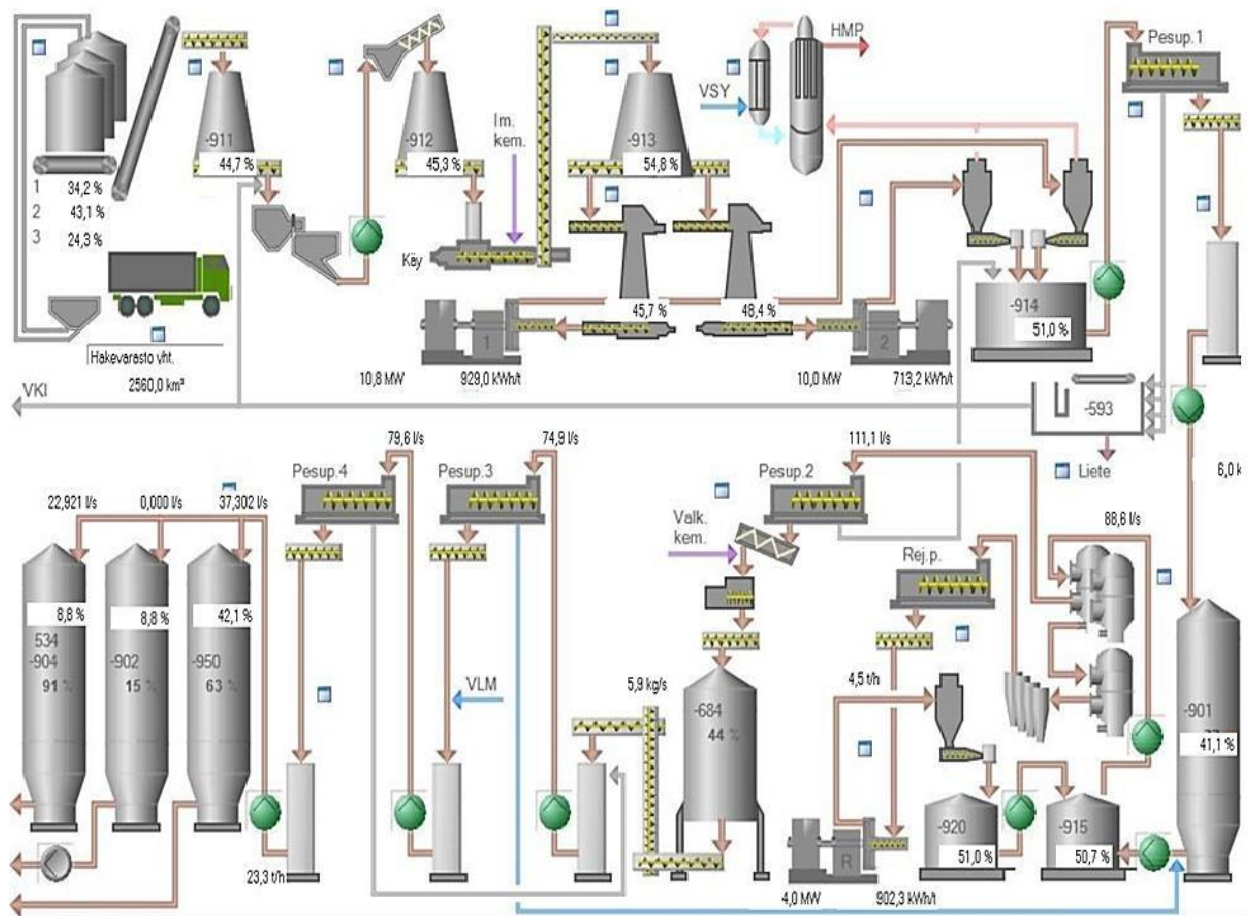
Taulukko 1. CTMP -laitoksen käyttämät laitteet

Hake kulkeutuu seulonnan läpi hakkeen siirtokuljettimia pitkin CTMP-laitokselle. Ruuvikuljettimet kuljettavat hakkeen hakkeenjakosiiloon, jossa korkeassa lämpötilassa imetysoksien kemikaalit reagoivat puuaineksen kanssa. Hakkeen rakenne pehmenee lisää, kun ligniinin ja hemiselluloosien polymeerirakenteet muuttuvat ja katkeavat. Ligniinin ja muiden komponenttien reaktiot auttavat kuidun irtoamista jauhatuksessa pitkänä ja ehjänä. Kemiaalliset reaktiot reagoivat loppuun esilämmittimen korkeassa paineessa ja lämpötilassa, johon hake anostellaan hakkeenjakosiilosta. Esilämmittimen purkausruuvi kuljettaa hakkeen esilämmittimestä jauhimelle.

Jauhatus tapahtuu korkeassa lämpötilassa, jossa leikkaus- ja puristusvoimat irrottavat kuituja jauhimen teräväleissä. Jauhatus tuottaa suuria määriä lämpöenergiaa, joten höyrystynyt vesi saa jauhautuneen massan kulkemaan prosessissa eteenpäin puskulinjaa pitkin. Höyrynerotussykloona erottelee massan höyrystä, joka kierrätetään lämmöntalteenottoon. Tämän jälkeen massa menee latenssinpoistosäiliöön, jossa on matala sakeus ja korkea lämpötila. Latenssinpoistosäiliössä massaa sekoitetaan voimakkaasti, mikä saa jauhatuksessa syntyneen kuitujen latenssin eli taipuisuuden ja kihartumisen oikeenomaan. Latenssinpoiston jälkeen massa pestään ensimmäisessä pesuvaiheessa pesupuristimella, joka erottaa massasta likaisen veden. Pesusta massa kulkeutuu sakeanmassan välisäiliöön.

Lajittelu tapahtuu pienirakoisilla korkeapainelajittimilla, joka poistaa liian suuret tikut massasta. Pyörrepuhdistimet puhdistavat rejektin eli tikkupitoisen jakeen, jotta prosessiin kulkeutuisi mahdollisimman vähän sitä kuluttavia partikkeleita. Pyörrepuhdistuksen läpäisseet tikut menevät rejektinjauhimelle, joka jauhaa tikkuja lisää. Tämän jälkeen jauhautuneet tikut menevät takaisin prosessiin.

Toisessa pesupuristimessa massan sakeus kasvaa, jotta valkaisu onnistuisi paremmin. Toisessa pesupuristimessa massasta poistetaan myös hienoainetta sekä partikkeleita, jotka haittaavat valkaisu. CTMP-massan valkaisu kemiaallisten reaktioiden avulla ligniini ja uuteaineet muutetaan värittömiksi komponenteiksi. Näin CTMP:n korkea saanto säilyy, kun ligniiniä ja uuteaineita ei poisteta. Massa pestään valkaisuun jälkeen kahteen kertaan ja pesun jälkeen se menee massatorneihin varastoon. Massatorneista kartonkikoneet ottavat massan käytettäväkseen. Kuvassa 5 on esitetty CTMP:n valmistusprosessi.



Kuva 5. CTMP- valmistusprosessi

5 Esikäsittely

Esikäsittely sisältää hakkeen vastaanoton ja varastoinnin, pesun, höyrytyksen ja imeytysvaiheen. Esikäsittelyssä hake pestään ja lämmitetään ennen imeytystä, jotta kuidut imisivät paremmin imeytysliuosta itseensä.

Imeytysvaiheessa jauhatusta parannetaan käsittelemällä hake ennen sitä kemikaaleilla ja lämpimällä vedellä. Tämä pehmentää ja puhdistaa haketta, jonka ansiosta jauhatuksessa kuidut irtoavat helpommin ja hakkeen mukana jauhatukseen ei pääse teriä kuluttavia partikkeleita.

5.1 Hakkeen vastaanotto ja varastointi

Hake toimitetaan tehtaalte rekoilla käyttötärpeen mukaan. Rekat purkavat hakkeen haketaskuun, josta se kulkeutuu hihnakujujettimia pitkin varastosiiloihin. Kuitenkin prosessin kuluttaessa haketta satoja tonneja vuorokaudessa muutamat varastosiilot eivät riitä ja näin ollen sitä joudutaan myös varastoimaan väliaikaisesti ulkona avoimille hakekentille, koska suljettujenkaan varastojen käyttö ei olisi kannattavaa. Tämä lisää kuitenkin epäpuhtauksien määrää hakkeessa ja altistaa sen muuttuville ympäristöolosuhteille, kuten sateelle, auringonvalolle ja pakkaselle. (Metsäteollisuuden työnantajaliitto 1981, 37; Sirviö & Tuovinen 2009.)

CTMP-laitokselle hake kulkeutuu seulonnan läpi hakkeen siirtokuljettimia pitkin. Ensin hake lämmitetään höyryn avulla, jolloin talvella jäätyneet hakkeet sulavat ja jauhautuvuus paranee. Höyry saadaan lämmön talteenotosta, johon se kerätään prosessista. Seulonta tapahtuu taso- tai kiekko-seuloissa ennen prosessivaiheita, jossa suurin osa isoista partikkeleista, kuten hiekka, kivet, metalliromut, ylisuuret tikut, purujae ja muut prosessiin kuulumattomat komponentit saadaan poistettua hakkeesta (Seppälä et al. 2002, 58). Talviaikaan kuitenkin ne voivat jäättyä hakkeeseen kiinni ja näin aiheuttavat ongelmia prosessiin. Puru ja tikut aiheuttavat ongelmia prosessin ajettavuudelle ja kuluttavat enemmän imeytyskemikaaleja. (Sirviö & Tuovinen, 2009.)

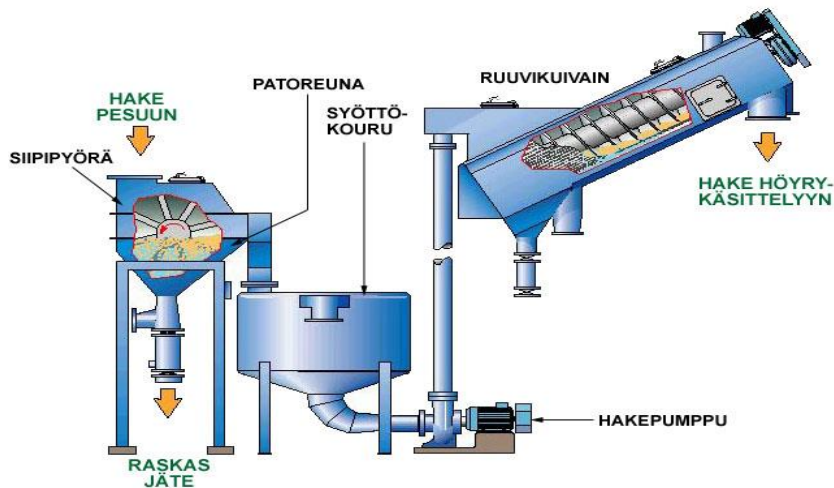
Hakesiilot ovat kartiomaisia tai lieriömäisiä. Hakesiilon tilavuus on muutamia satoja kuutiometrejä vastaten muutamien tuntien kulutusta CTMP-prosessissa.

Siilossa haketta lämmitetään jauhatuksessa syntyvän höyryn avulla, jolloin talvella jäätyneet hakkeet sulavat. (Seppälä et al. 2002, 60.) Lämmityksen tarkoituksena on myös pehmentää haketta, tasoittaa sen kosteuseroja ja poistaa ilmaa ennen imeytystä, jotta kemikaalit imeytyisivät tasaisemmin hakkeeseen. Siilon pohjalla on purkain, joka purkaa hakkeen hakepesuriin. (Metsäteollisuuden työnantajaliitto 1981, 40.)

5.2 Hakkeen pesu

Hake pestään hakepesurissa, jossa ylimääräiset liat ja kappaleet, kuten hiekka, kemikaalit, tikut, metallit ja kuori, jotka ovat jääneet hakkeen sekaan seulonnan jälkeen saadaan puhdistettua hakkeesta pois. Nämä vaikuttavat hakkeen laatuun ja jauhatukseen huomattavasti (Sirviö & Tuovinen 2009). Haitalliset aineet kulkeutuvat pesurin pohjaosan romuloukkuun, jonka vastavesi pitää huolen ettei puuhäviöitä synny. Vastavesi palauttaa raskaamman puuaineksen pesurin virtaukseen. (Metsäteollisuuden työnantajaliitto 1981,42).

Pesuvesi saadaan kierrätetystä vedestä, josta aina pesun jälkeen erotetaan epäpuhtaudet. Se kuumennetaan hiertämisestä saadulla energialla. Hakkeen korkea pesuveden lämpötila (70 - 85 °C) myös tasoittaa kosteusvaihteluja ja nostaa hakkeen lämpötilaa ja kosteutta. (Seppälä, et al. 2002, 60). Vedenerotusruuvi erottaa hakkeen ja veteen liunneet epäpuhtaudet toisistaan nostamalla puhtaan hakkeen toiseen säiliöön ja poistaen likaantuneen pesuveden pesyvedenselkeyttimeen, jossa se puhdistetaan ja käytetään uudelleen. Kuvassa 6 on esitetty hakkeen pesuprosessi. (Sirviö & Tuovinen, 2009.)

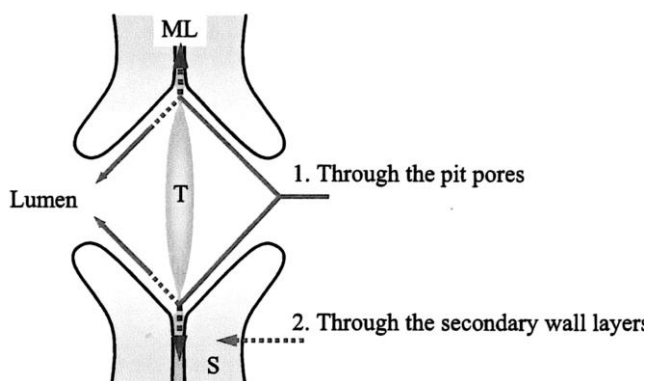


Kuva 6. Hakkeen pesu (Prowledge Oy 2013)

5.3 Hakkeen imeytys

Imeytysvaiheen tarkoituksena on käsitellä kemikaalilla hake ennen jauhatusta. Pesty hake kuumennetaan noin 90 celsiusasteeseen höyryn avulla, joka syntyy jauhatuksessa. Tämä tasaa hakkeen kosteuseroja ja poistaa hakkeeseen sitoutunutta ilmaa. (Lindholm & Kurdin 1999). Imeytysvaiheeseen hake menee purkausruuvien avulla. Ensin hakepaloista puristetaan ylimääräinen vesi, ilma ja muut liuonneet aineet pois tulpparuuvilla. Tämä mekaaninen rasitus pehmentää ja murtaa hakkeen rakennetta, jolloin kuitu irtoaa ehjempänä ja pidempänä hakkeesta. (Nickull & Pitkänen 2009).

Hake siirtyy tulpparuuvien kautta imeytysliuokseen, joka on laimeaa ja viileää. Rasituksesta palautuva hake imee helposti ja nopeasti huokosrakenteeseensa imeytysliuosta. Kemikaalikäsittely pehmentää erityisesti välilamellin ligniiniä ja hiilihydraatteja. Kemikaalit muuttavat välilamellin ominaisuuksia ja siirtävät kuituuntumista enemmän välilamelliin päin soluseinän sekundaariseinästä. Kuvassa 7 on esitetty imeytysliuoksen kulku välilamellissa. (Nickull & Pitkänen 2009.)



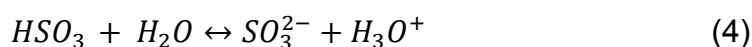
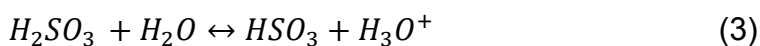
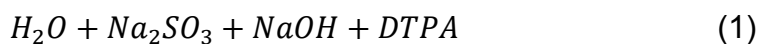
Kuva 7. Imeytysliuoksen kulku välilamellisissa soluhuokosten ja toisen sekundaariseinän läpi (Konn 2006)

Imeytysliuos

Imeytysliuos sisältää vettä (H_2O), natriumsulfiittia (Na_2SO_3), natriumhydroksia ($NaOH$) ja DTPA:ta eli dietyleenitriamiini penta-asetattihappoa tai EDTA:aa eli etyleenidiamiini tetra-etikkahappoa. Natriumsulfiittia on 2 - 4 %, natriumhydroksidia 1 - 2 % ja DTPA:ta 0,2 % puun kuiva-aineesta. (Nickull & Pitkänen 2009.)

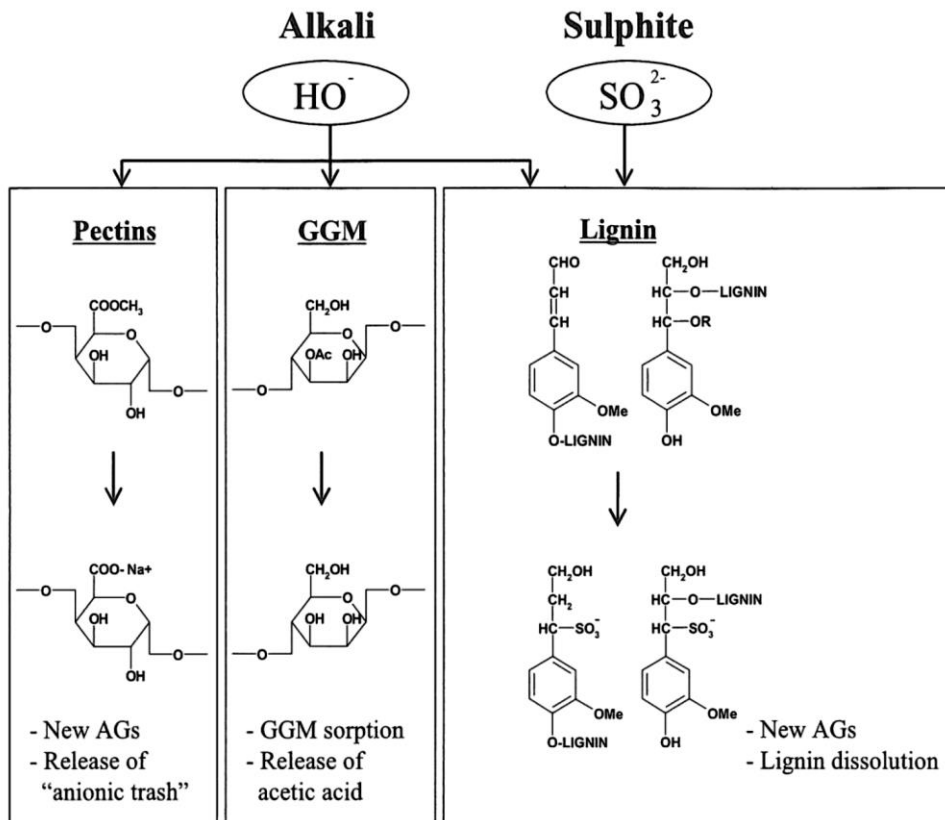
Imeytysliuoksen kemialliset reaktiot

Imeytysliuoksen kemialliset reaktiot katkovat ja muuttavat kemiallisia sidoksia, vaikuttaen hiilihydraattien ja ligniinin polymeerirakenteeseen. Reaktiot myös laskevat polymeerien lasittumislämpötilaa (T_g), joka kuvaa lämpötilaa missä materiaali muuttuu elastiseksi eli sen kimmokerroin laskee. Imeytysliuoksen kemialliset reaktiot on esitetty yhtälöissä (1 - 4). (Jääskeläinen & Sunqvist 2007, 127.)



Imeytysliuoksessa ligniini reagoi rikin kanssa ja natriumhydroksidi puun komponenttien kaikkien osien kanssa. Reaktiosta syntyy hydrofiilinen

lignosulfonihappo, joka imee hyvin nestettä itseensä. Ligniinin sulfonoinilla parannetaan ligniinin turpoamista, jotta nesteiden imeytyminen kuituun parantuisi. Imeytyksessä puusta liukenee merkittävä osa eri komponentteja, joiden laatuun ja määrään vaikuttaa eniten sulfaattikäsittelyn alkalisuus. Sulfiitin ja alkalin reaktiot pektiinien, galaktoglukomannaanien (GGM) ja ligniinin kanssa on esitetty kuvassa 8. (Lindholm & Kurdin 1999; Konn et al. 2006.)



Kuva 8. Ligniinin ja alkalin pääreaktiot imeytysliuoksessa (Konn 2006)

Imeytysliuoksen rikin määrä kasvaa konsentraation kasvaessa. Näin saadaan pidemmät ehjemmät kuidut, mutta energian kulutus kasvaa ja saanto laskee. Kuiduista tulee ligniinipintaisia ja joustavia, mutta bulkki ja sidostenmuodostuskyky laskevat. Kemikaalikäsittely parantaa sidospinta-alaa ja kasvattaa repäisylujuuksia. Sitoutuneen rikin määrän on havaittu olevan samoissa lukemissa soluseinäissä ligniinipitoisuuden kanssa. Imeytysliuoksen pH:lla on merkittävin vaikutus sitoutuneen rikin määrän ja sulfonaatin reaktionopeuteen. Sitoutuneen rikin määrä kasvaa pH:n funktiona. Suurimmat rikin määrät happamissa olosuhteissa ja pitkällä tarkasteluajanjaksolla on saatu 15 minuutissa pH:n ollessa 8. (Lindholm & Kurdin 1999; Konn 2006.)

Penetraatio

Imeytysliuos penetroituu eli johtuu paineen ja kapillaarivoimien vaikutuksesta puun huokosiin. Puun tiheys vaikuttaa penetroitumiseen eli sillä on merkitystä, mistä osasta puuta hake on peräisin. Kevätpuun ja pintapuun tiheys on harvempaa kuin kesä- ja sydänpuun tiheys. Imeytysliuos imeytyy hitaammin tiheään puuhun, koska huokokset tiheällä puulla ovat kapeampia. Penetraatio, joka on poikkisuuntaista tapahtuu 50 - 200 kertaa hitaammin kuin pituussuuntainen penetraatio. Penetraatio paranee paine-eroa kasvattamalla, kun puun huokokset ja kapillaarit venyvät. (Seppälä et al 2002, 80.)

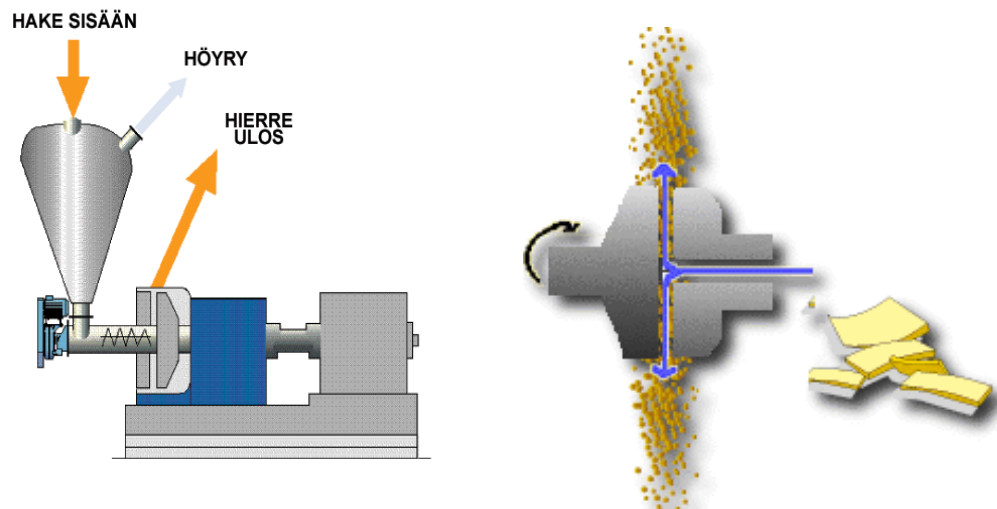
Diffuusio

Diffuusiossa väkevyysero siirtää imeytysliuosta puuhun. Penetraation onnistuminen edesauttaa diffuusion onnistumista. Imeytyslämpötilan ollessa yli 140 celsiusastetta kemikaalit siirtyvät melkein pelkästään diffuusion avulla. Diffuusio nopeutuu poikkisuunnassa ja penetraatio hidastuu imeytysliuoksen turvottaessa kuidun seinämiä. Liuenneet aineet poistuvat hakkeesta imeytysliuoksen diffusoituessa siihen. Diffuusio tapahtuu parhaiten pH:n ollessa noin 12,5, alhaisemmassa pH:ssa hidastuu myös ligniinin poistuminen diffuusion hidastuessa. (Seppälä et al 2002, 80.)

Imeytyksen onnistumiseen vaikuttaa moni asia. Hakkeen laatu, kuten palakoko ja kosteuspitoisuus vaikuttavat tasaiseen imeytykseen. Mekaanisten massojen, joiden valmistuksessa on kemiallinen käsittely ja esilämmitys, kuusihakkeen tavoite pituus on 20 – 25 mm, leveys 10 - 15 mm ja paksuus 4 - 6 mm. Lindholm & Kurdinin (1999) mukaan liian suuret hakepalat eivät välttämättä ime imeytysliuosta itseensä tasaisesti ja tarpeeksi. Hakkeeseen sitoutunut ilma, joka on jäänyt höyrytyksen jälkeen vaikuttaa myös imeytymiseen. Ilmaa sisältävä hake imee huonommin imeytysliuosta itseensä. Imeytysliuoksen lämpötila, konsentraatio, pH ja imeytysaika vaikuttavat kaikki siihen kuinka hyvin imeytys onnistuu. (Sirviö & Tuovinen 2009.)

6 Jauhatus

Jauhatuksen tarkoitus on kuiduttaa hake eli saada kuidut irtoamaan puuaineksesta pitkinä ja ehjinä. Sakeudeltaan noin 30 - 50 prosenttinen hake ja vesi syötetään syöttöruuvilla teräkiekkojen väliin (Kuva 9). Sakeus voidaan laskea laimennusvesimäärän, hakevirran ja energiakulutuksen perusteella. Hakkeen kosteus ja tiheys on myös oltava tiedossa. (Seppälä et al. 2002, 60, 63.)



Kuva 9. Hierron pääperiaate (Prowledge Oy 2013)

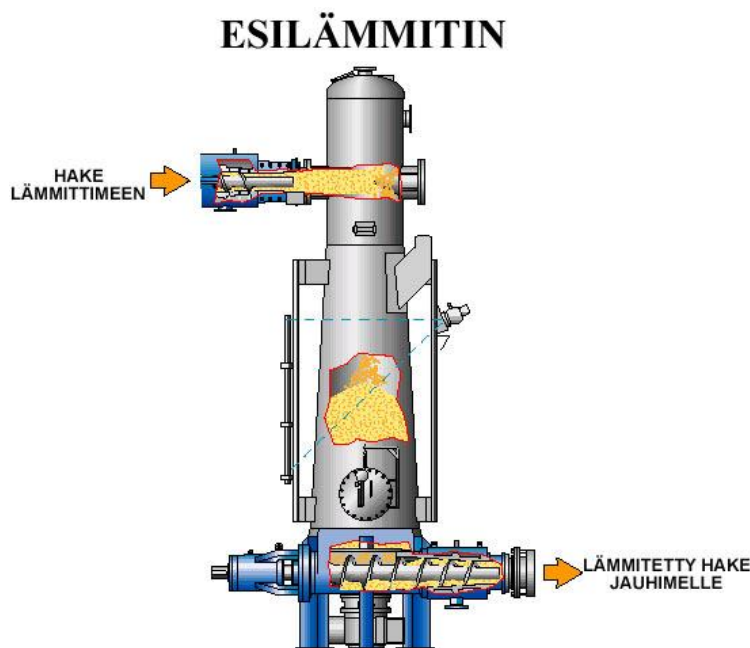
Yksiekkojauhimissa suspensio kulkeutuu teräkiekon läpi kiinteästä teräkiekosta ja kaksiekkojauhimissa teräkiekon solien kautta. Jauhimen keskeltä murskaus- ja jauhatusteräkojen kautta hake kulkeutuu teräkiekon kehälle ja jauhimen pesään. Jauhatuksessa hake joutuu suurten puristus- ja leikkausvoimien keskelle murskaus- ja jauhatusvyöhykkeillä. Kuidut irtoavat puuaineksesta rasitusimpulssien johdosta. Puristusvoimat heikentävät ja lämmittävät kuituja ja leikkausvoimat hajottavat hakkeen kimpuiksi ja yksittäisiksi kuiduiksi. (Seppälä et al. 2002, 61 - 63; Tienvieri et al. 2009.)

Jauhatuksessa syntyy paljon höyryä, jonka avulla massa kulkeutuu jauhimesta puskulinjaa pitkin höyrynerotukseen. Höyry erotetaan massasta höyrynerotussykloonalla, joka johdetaan tämän jälkeen lämmöntalteenottoon (LTO). Lämmöntalteenotossa höyry pestään ja käytetään hyväksi uudelleen

hakkeen lämmityksessä prosessin alussa. Massa kulkeutuu tämän jälkeen veden avulla latenssinpoistosäiliöön. (Tienvieri et al. 2009.)

6.1 Esilämmitys

Esilämmityksessä haketta lämmitetään jauhimien höyryn ja tuorehöyryn avulla atmosfäärisessä tai paineenalaisessa astiassa (Kuva 10). Lämpötila on 80 - 95 celsiusastetta atmosfäärisessä esilämmityksessä ja 105 - 120 celsiusastetta paineellisessa esilämmityksessä. Lämmitys tapahtuu 0,5 - 1 baarin ylipaineessa. Paineellisessa esilämmityksessä hake syötetään tai poistetaan säiliöstä lokeroventtiilien tai tulpparuuvien kautta. Esilämmittimen pinnankorkeuden säätö toimii säteilymittauksena. Säiliön ulkopuhallusventtiilillä säädetään automaattisesti painetta ja hakkeen pasutukseen johdetaan hönkä. (Metsäteollisuuden työnantajaliitto 1981, 34; Seppälä et al. 2002, 57 - 58.)



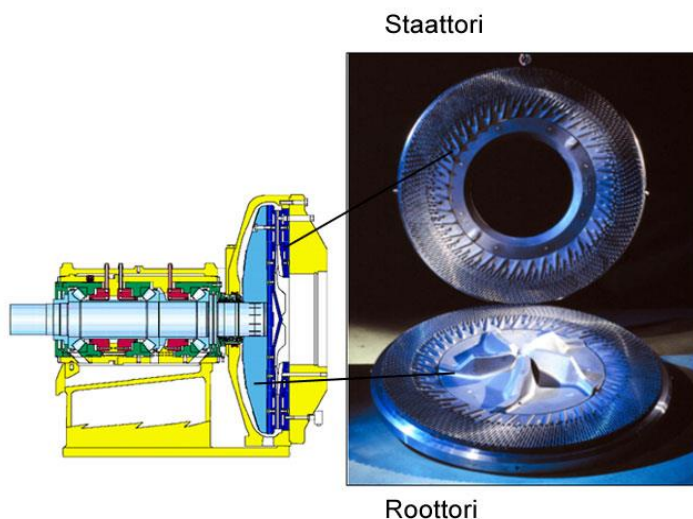
Kuva 10. Esilämmitin (Prowledge Oy 2013)

Hake syötetään imeytyksen ja esilämmityksen jälkeen ensimmäisen vaiheen jauhimelle, jossa on 3 - 5 baaria ylipainetta ja lämpötilaa 143 - 158 celsiusastetta. Esilämmittimissä on pintasäädöt ja ruuvikuljettimissa pyörimisnopeudensäädöt, joiden ansiosta hakkeen syöttöä jauhimille voidaan hallita eri tuotannoilla. Hake syötetään esilämmittimestä jauhimen syöttöruuvilla tulpparuuville, joiden välillä on painetta. Paine esilämmittimen ja jauhimen välillä

toimii sulkuna, jotta hake ei pääse kulkemaan itsestään näiden välillä. (Metsäteollisuuden työnantajaliitto 1981, 34; Seppälä et al. 2002, 58.)

6.2 Hierrejauhin

Jauhatukseen voidaan käyttää kartiojauhimia, kaksirakojauhimia tai levykartiojauhimia, jotka ovat joko yksi- tai kaksikiekkoisia. Jauhin voi olla yksikiekkoinen ja kaksikiekkoinen riippuen pyörivien teräkierrojen määrästä. Nykyisin käytetään yleisimmin kaksiteräkierroista levyjauhinta. Yksikiekkojauhimessa (SD) toinen teräkierro on kiinteä ja toinen pyörivä, kun taas kaksikiekkojauhimessa (DD) molemmat terät on akseloitu pyörimään vastakkaisiin suuntiin. Kuvassa 11 nähdään hierrejauhimen jauhinterät. (Seppälä et al. 2002, 60 - 61.)



Kuva 11. Hierrejauhimen jauhinterät (Prowledge Oy 2013)

Teräkierrojen pinnat on tehty valetuista segmenttipaloista kasaamalla. Jauhatuksen akselin, rungon ja laakereiden täytyy olla kestäviä, koska terään kohdistuu suuria voimia. Jauhin on rakennettu ruostumattomista ja haponkestävistä teräksistä. Kummassakin jauhimessa hake syötetään terien keskusta, josta ne kulkeutuvat teräkierrojen kehälle hierron aikana. Jauhatus tapahtuu yksi, kaksi ja joskus jopa kolmivaiheisesti. Tämän lisäksi rejektijauhimia on yksi tai useampi. (Seppälä et al. 2002, 60 - 61; Tienvieri et al. 2009.)

6.3 Jauhatukseen vaikuttavat tekijät

Jauhautuvuuteen vaikuttavat jauhatustapa, hakkeen määrä jauhimessa, prosessiolosuhteet ja kuitu. Jauhatuksen hyvällä hallinnalla voidaan vaikuttaa paljon jauhatustulokseen. Kuitenkin terien kunto, jauhatussakeuden ja energiaominaiskulutuksen tarkka määrittäminen voi joskus olla vaikeaa. Riittävää tietoa ei myös aina ole saatavilla käytettävästä puuraaka-aineen laadusta. (Seppälä et al. 2002, 62 - 63.)

Hakkeen tulisi olla tasaisen kostea, palakooltaan mahdollisimman tasalaatuinen, puun tiheys ei saisi vaihdella paljon ja annostelumäärän pitäisi olla oikea, jotta jauhatus onnistuisi mahdollisimman hyvin. Hakkeen määrään vaikuttaa tuotanto ja jauhimen moottoriteho. Jauhimen terärakoa muuttamalla jauhatuksen määrää voidaan säätää ja pysyä halutussa energiaominaiskulutuksessa. (Seppälä et al. 2002, 62 - 63.)

6.3.1 Energiaominaiskulutus (EOK)

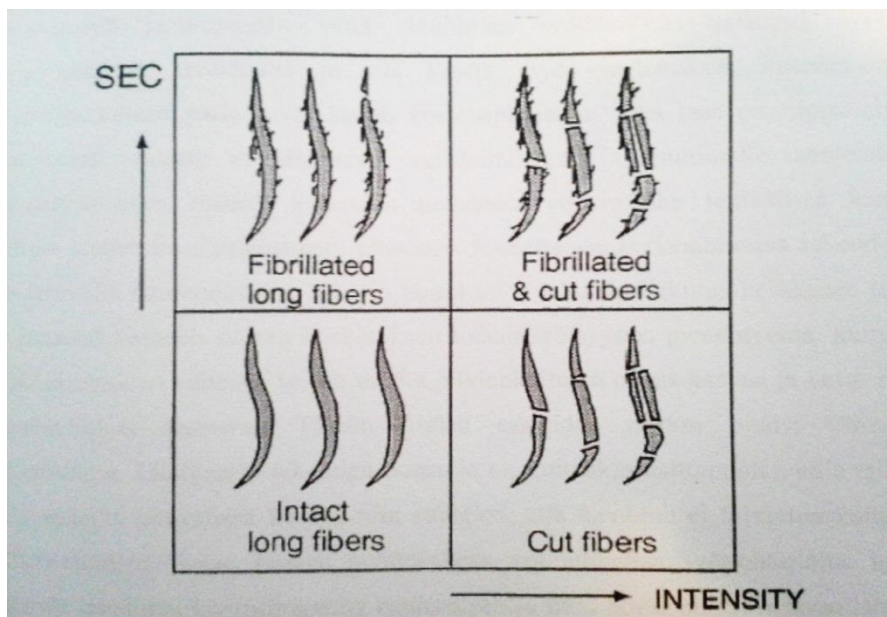
Jauhatuksella on todettu olevan suuri vaikutus massan laatuun. Massan laatuun vaikuttavat jauhatusolosuhteet, eri jauhintyytit ja niiden terät, energiaominaiskulutus (EOK) ja jauhatusintensiteetti. Energiaominaiskulutus lasketaan jauhimen tuotantomäärästä ja moottorin kuormasta. Sitä voidaan säätää terävällystä muuttamalla. EOK kasvaa terävällystä pienennettäessä. (Tienvieri et al. 2009.)

Energiaominaiskulutuksessa tapahtuvat muutokset vaikuttavat massan freeness-arvoon sekä optisiin- ja lujuusominaisuuksiin. Freeness-arvo laskee ja vetoindeksi nousee EOK:n noustessa. Myös repäisylujuus nousee EOK:n noustessa, mutta lähtee laskuun maksimiarvon saavutettuaan. Jauhatus parantaa kuitujen sitoutumiskykyä, mutta heikentää yksittäisiä kuituja kuitupituuden lyhentyessä. Näin ollen repäisylujuus kasvaa vain tiettyyn maksimiarvoon asti. Energiaominaiskulutus nostaminen laskee tikkupitoisuutta ja kuitujen karheutta. (Nickull & Pitkänen 2009.)

6.3.2 Jauhatusintensiteetti

Jauhatusintensiteetillä kuvataan jauhatustapaa, joka voi olla kovaa eli korkeaintensiteettistä tai hellää eli matalaintensiteettistä. Intensiteettiin vaikuttavat jauhatuksen olosuhteet, jauhintyyppit ja jauhimen terän malli. Prosessiolosuhteet ja jauhintyyppi vaikuttavat terämallin valintaan. Intensiteettiä lisää suuri uratilavuus, särmät, jotka ovat kapeat tai niitä on vähän, roottorin pumppaavat särmät sekä lyhyt jauhatusvyöhyke. Levykartiojauhimet tuottavat monesti levyjauhimia pitempikuituista massaa, koska keskipakovoima ohjaa kuidut staattoriterään päin roottoriterältä. Levyjauhimissa keskipakovoima kuljettaa kuidut ulos teräväleistä. (Seppälä et al. 2002; Tienvieri et al. 2009.)

Jauhatuksen energiamäärä kasvaa intensiteetin kasvaessa. Jauhatus on kuituja fibrilloivaa, kun intensiteetti on alhainen ja intensiteetin ollessa korkea jauhatus katkoo kuituja enemmän. Tämä heikentää kuitujen sitoutumiskykyä, mutta energiaominaiskulutuksen määrä kasvaa liian alhaisella jauhatusintensiteetillä. Jauhatusintensiteettiä kasvattamalla voidaan alentaa tikkupitoisuutta ja suurentaa opasiteettia tiettyyn CSF-tasoon asti. Kuvassa 12 nähdään jauhatuksen energiaominaiskulutuksen ja jauhatusintensiteetin vaikutuksia kuidun ominaisuuksien kehittymiseen. (Huusari 1999.)



Kuva 12. Energiaominaiskulutuksen ja jauhatusintensiteetin vaikutukset kuitujen ominaisuuksien kehittymiseen (Huusari 1999, 302)

Jauhatusintensiiteettiin vaikuttavat prosessin lämpötila, paine ja sakeus sekä terävälän suuruus. Massan viipymäaika eli läpivirtausta pienentämällä voidaan vaikuttaa intensiteetin kasvuun. Tuotantomäärää lisäämällä, jauhatuksen lämpötilaa, painetta, kierroslukuja sekä moottorin tehoa nostamalla voidaan viipymäaika lyhentää. Pitää kuitenkin ottaa huomioon, että energiaominaiskulutus pysyisi vakiona. Massan viipymäaikaan terävälissä ja näin ollen myös jauhatuksen intensiteettiin vaikuttaa myös jauhimen syöttösakeus. Jauhatuksen syöttösakeuteen vaikuttaa hakkeen kosteuspitoisuus. Kosteuspitoisuus taas riippuu esikäsittelystä, jauhimen laimennusveden määrästä sekä varastointiajasta. (Tienvieri et al.1999.)

6.4 Latenssinpoisto

Jauhatuksen jälkeen kuiduille tehdään kuumahajotus eli latenssinpoisto. Kuvassa 13 on esitetty laboratorion kuumahajotin. Latenssi tarkoittaa kuidun kihartumista ja käpertymistä, joka johtuu veden poistumisesta kuidusta, jolloin kuidun kimmoisuus vähenee. Latenssi poistetaan ennen massan jatkokäsittelyä, jotta se voidaan esimerkiksi lajitella oikein perusteiden.

Kuumahajotuksessa kuitu saa menettämänsä veden takaisin voimakkaassa sekoituksessa sakeuden ollessa noin 2 - 4 % ja lämpötilan 70 - 80 celsiusastetta (Seppälä et al. 2002, 58). Sopivalla jälkilaimennuksen lämpötilalle estyy kuidun keittyminen ja laimeus. Laimeus estää kuituja liimautumasta toisiinsa, joka voi seurata ligniinin pehmentymisestä johtuen. Kuidun joustavuus ja pituus kasvaa latenssin poistuttua. Latenssinpoisto nostaa lujuusindeksiä huomattavasti, mutta laskee massan freenestä eli suotautuvuutta. Latenssinpoiston jälkeen massa pestään ensimmäisessä pesuvaiheessa pesupuristimella, joka erottaa massasta likaisen veden. Pesusta massa kulkeutuu sakeanmassan välisäiliöön. (Heinemann & Vehniäinen 2009.)



Kuva 13. Kuumahajotin

7 Jälkikäsitely

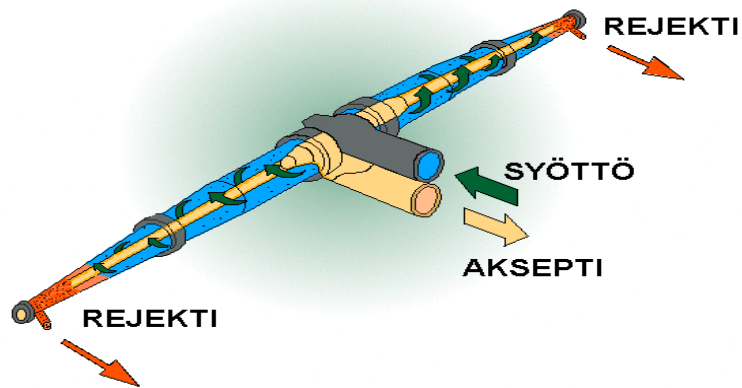
Jälkikäsitely sisältää lajittelun, rejektinkäsittelyn, massan pesun ja valkaisuun. Lajittelun tarkoituksena on lajitella massa ennen prosessissa etenemistä, jotta tikkuinen massa ei kuluttaisi laitteita ja huonontaisi valkaisuutulosta kuluttamalla valkaisu-kemikaaleja.

Valkaisussa pyritään vaalentamaan massaa siihen tasoon, jota paperin- tai kartonginteossa vaaditaan. Valkaisu myös puhdistaa ja lujentaa massaa. CTMP:n korkea saanto saadaan ligniiniä säästävällä valkaisulla.

7.1 Lajittelu ja rejektinkäsittely

CTMP-massan lajittelu tapahtuu kaksivaiheisesti lajittimilla ja rejektilajittimella. Lajittelu tapahtuu pienirakoisilla korkeapainelajittimilla, joka poistaa ylisuuret tikut, hiekan, metallit ja muut ylimääräiset partikkelit massasta. Korkeapainelajittimen sihtikori jakaa massan akseptiin ja rejektiin eli hyväksytyyn ja hylättyyn. Aksepti menee suoraan prosessissa eteenpäin ja rejekti ohjataan rejektinkäsittelyyn. Pieniä määriä rejektiä voi kuitenkin päätyä akseptin joukkoon ja toisinpäin. Tikkupitoinen jae eli rejekti, joka erotetaan lajittelussa, puhdistetaan pyörrepuhdistimilla (Kuva 14). Näin prosessiin kulkeutuu mahdollisimman vähän sitä kuluttavia partikkeleita. Rejektinjauhinta

käytetään jauhamaan pyörrepuhdistuksen läpäisseet tikut, jotka voidaan tämän jälkeen palauttaa prosessiin. Sihtirummun lävitse kulkeva rakovirtausnopeus kuvaa lajittelun tehokkuutta. Rakovirtausnopeutta kasvattamalla rejektin ja akseptin erottelukyky huononee. (Lundin & Vuorio 2009.)



Kuva 14. Pyörrepuhdistimen toimintaperiaate (Prowledge Oy)

Rejektin käsittelyn tarkoituksena on poistaa karkeat ylimääräiset partikkelit, jotta kuidun ja kuitujakeen, erityisesti pitkien ja jäykkien kuitujen ominaisuudet paranisivat. Nämä ylläpitävät hienojakeiden tasapainoa, säilyttävät kuidun pituutta ja säätävät massan vedenpoisto-ominaisuuksia. Hyvä ajettavuus ja painatus ovat tärkeitä tekijöitä taloudellisessa paperinteossa varsinkin, jos käytetään kallista kemimekaanisen massaa pienin mahdollinen määrä. Hyvät ajettavuus- ja painettavuusominaisuudet saavutetaan pitkillä ja ohuilla kuiduilla, joilla on hyvät palstautumislujuudet. Hyvin ohjatulla ja selektiivisellä rejektinkäsittelyllä parannetaan näitä ominaisuuksia. (Lundin & Vuorio 2009.)

Lajittelun ja rejektinkäsittelyn jälkeen massa pestään toiseen kertaan, jotta valkaisua haittaavat liat ja komponentit saadaan poistettua. Mekaanisen massan pesussa massa laimennetaan vedellä ja vesi suotautetaan mekaanisesti esimerkiksi ruuvipesupuristimella massasta pois, jolloin veden sekaan liukenee hienoaine ja muut liat. Ruuvipesupuristimessa paine kasvaa vaiheittain eri puristusvyöhykkeissä puristaen paineen avulla veden pois massasta. (Lundin & Vuorio 2009.)

7.2 Vetyperoksidivalkaisu

Valkaisun tarkoitus on nostaa massan vaaleutta tasolle, jota paperin- tai kartonginteko vaatii. Valkaisu myös lujentaa, puhdistaa, parantaa paperin painettavuutta ja liimautuvuutta sekä pienentää massan uuteainepitoisuutta (Seppälä et al. 2002, 55). CTMP-massan valkaisu on ligniiniä säästävää, jotta saanto olisi mahdollisimman korkea. Ligniiniä säästävässä valkaisussa ligniinin kromoforit muutetaan värittömään muotoon. Vaaleus kuvaa paperin heijastaman valon määrää. Heijastuskykyyn vaikuttaa absorptio- ja valonsirontakerroin. Valkaisulla ei voida vaikuttaa valonsirontakertoimeen, joka riippuu esimerkiksi puulajista, puun iästä, massan valmistustavasta ja jauhatusasteesta. Näin ollen valkaisulla pyritään pienentämään absorptiokerrointa. (Isotalo 2002, 84.) Vaaleus määritetään seuraavasti:

$$\text{Vaaleus} = \sqrt{1 + \frac{k}{s} - \left(\frac{k}{s^2} + \frac{k}{s}\right)} \quad (5)$$

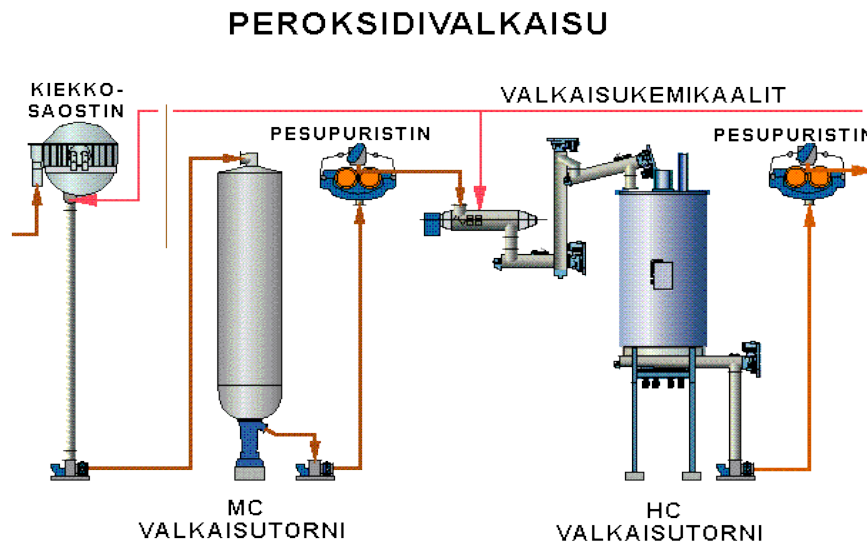
k = absorptiokerroin

s = valonsirontakerroin

(Isotalo 2002, 84.)

Vetyperoksidia käytetään yleisimmin havupuumassojen valkaisussa. Vetyperoksidi hajoaa perhydroksyyli-anioneiksi (HOO^-) hapettaen kromoforit värittömään muotoon. Vetyperoksidi hajoaa vedessä hydroksi-ioneiden (OH^-) vaikutuksesta. Vetyperoksidin kanssa valkaisukemikaaleina käytetään alkalina natriumhydroksidia ($NaOH$) ja DTPA kelatointiin eli sitomaan metalli-ioneita, jotta metallit eivät kuluttaisi peroksidia. Näiden lisäksi peroksidivalkaisuun annostellaan vesilasia eli natriumsilikaattia (Na_2SiO_3). Vesilasi toimii pH:n puskuroijana ja ehkäisee peroksidin hajoamista. Valkaisu tapahtuu yleensä yli 30 % sakeudessa, jossa pH on yli 10 ja lämpötila 70 - 75 celsiusastetta. Valkaisun viipymäaikaa säädetään pH:lla ja lämpötilalla. Yleensä valkaisu kestää noin tunnin. Massa pestään valkaisun jälkeen vielä kahteen

kertaan ja pesun jälkeen se menee massatorneihin varastoon. Kuvassa 15 nähdään peroksidivalkaisun periaate. (Jäkärä et al. 2009.)



Kuva 15. Peroksidivalkaisu (Prowledge Oy 2013)

7.3 Valkaisuun vaikuttavat tekijät

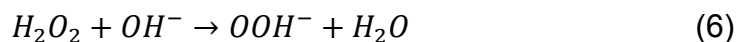
Valkaisuun vaikuttavat raaka-aineen laatu, massan alkuvaaleus, hienoaineen määrä, peroksidiannos, massan sakeus, valkaisu pH ja loppu pH, viipymä, lämpötila ja epäpuhtauksien määrä massassa. Valkaisun nopeuteen ja tehoon vaikuttaa massan sakeus. Valkaisuliuoksen konsentraatio kasvaa sakeuden kasvaessa ja valkaisuun haitallisten aineiden määrä massassa laskee. Nykyaikaiset valkaisu prosessit toimivat sakeuden ollessa yli 35 %. Sakeammassa massassa valkaisu aika lyhenee. Peroksidiannos määräytyy halutun tavoitevaaleuden mukaan. Annos on tavallisesti 0,5 - 3 %. (Dence & Omori 1986; Seppälä et al. 2002, 55.)

Vaaleuteen vaikuttaa jo tuoreen puun vaaleus, vaaleus voi vaihdella paljon puun iästä, lajista ja kasvuolosuhteista riippuen. Alkuvaaleuteen vaikuttaa puun varastointiaika, koska jo puolesta vuodesta puun alkuvaaleus alkaa heikentyä. Alkuvaaleus voi heikentyä myös liian korkeassa hierteen valmistus lämpötilassa. Freeness vaikuttaa myös vaaleuteen, koska perhydroksyyli-ioneilla on enemmän pintaa mihin vaikuttaa hienommassa massassa. Tämä lisää valkaisu kemikaalien kulutusta. Massa voi sisältää puun lajista, iästä ja

kasvuolosuhteista riippuen eri määriä metalleja, joista eniten vaikuttavat rauta ja mangaani. Metallit katalysoivat peroksidin hajoamista vedeksi ja hapoksi, joka heikentää valkaisu. (Metsäteollisuuden työnantajaliitto 1981, 89.)

Valkaisun lopputulokseen vaikuttaa myös käytetyt vedet. Raakavesi, jota on käytetty kemikaalien laimennukseen ja O-vesi, jota käytetään massan laimennukseen. Raakaveden laatu vaihtelee vuodenaikojen mukaan ja sen kovuus vaikuttaa eniten. Puhdas ja makea vesi ei alenna vaaleutta. Kuitenkin paperitehtaalla ollessa oma valkaisulaitos omaa vettä voidaan kierrättää, jolloin O-veden vaaleus pysyy riittävän korkeana eikä näin ollen vaikuta merkittävästi vaaleuteen. (Metsäteollisuuden työnantajaliitto 1981, 93.)

pH eli alkalisuus määräytyy hydroksyyli-ionien (OH^-) määrästä nesteessä. Alkalisuus on valkaisuissa tärkeä tekijä, koska vapaana olevat ionit katalysoivat vetyperoksidin perhydroksyyli-anioneiksi muuntumista. Hydroksyylin ja vetyperoksidin reaktiossa muodostuu vesimolekyyli ja perhydroksyyli-anioni yhtälön (6) mukaisesti.



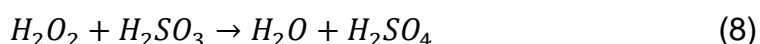
Perhydroksyyli-anioneiden muotoa voidaan muuttaa nostamalla lämpötilaa tai alkalisuutta. Liian alhainen pH estää riittävän hydroksyyli-ionien syntymisen ja näin ollen valkaisu ei onnistuisi, mutta liian korkeassa pH:ssa vetyperoksidi hajoaa vedeksi seuraavan yhtälön (7) mukaisesti.



Tavallisesti pH:n optimaalinen arvo valkaisuissa on 10 - 11,5, jotta valkaisu voisi onnistua. Lämpötila on myös tärkeä tekijä valkaisuissa, koska vetyperoksidi muodostaa lämpöenergiaa perhydroksyylin kanssa reagoidessaan eli reaktio on eksoterminen. Peroksidi hajoaa ja perhydroksyyliä muodostuu lämpötilan ollessa korkeampi. (Dence & Omori 1986; Jäkärä et al. 2009.)

7.4 Loppuhapotus

Valkaisuvaiheen lopussa pH on saatava laskemaan ennen kuin kaikki peroksidi on kulunut loppuun, jotta massa ei tummuisi. Tavallisesti massa hapotetaan rikkihapolla, bisulfiitilla tai rikkivedellä pH:hon 5,0 - 6,0. Rikkidioksidin tai rikkihapon annos on 1,0 - 2,5 % (Seppälä et al. 2002, 55). Käytettäessä rikkidioksidivettä tai bisulfiittia pH:n laskemiseen, nämä hajottavat myös jäljelle jäävää peroksidia seuraavan reaktion (8) mukaisesti:



Jäljelle jäävän peroksidin tuhoaminen hapottamalla on välttämätöntä, jos valkaisu on yksivaiheinen. Kaksivaiheisessa valkaisuissa jäljelle jäävää peroksidia ei tuhota ennen viimeistä valkaisu vaihetta, koska muuten se kuluttaa valkaisukemikaaleja. Massan kemialliset reaktiot pysähtyvät ja se saavuttaa lopulliset ominaisuutensa happokäsittelyn jälkeen. (Jäkärä et al. 2009.)

8 CTMP:n laatuun vaikuttavat tekijät

CTMP-massan laatuun vaikuttaa paljon hakkeen laatu ja jauhatuksen onnistuminen. Hakkeen ominaisuuksilla, kuten palakoolla, tikkuisuudella, tiheydellä, lämpötilalla ja kosteuspitoisuudella on vaikutusta jauhautuvuuteen ja näin ollen myös massan ajettavuuteen. Massan ajettavuuteen vaikuttaa myös tasaisen imeytyksen onnistuminen, imeytysliuoksen pH, massan konsentraatio ja lämpötila. Jauhatuksen onnistumiseen vaikuttavat paljon energiaominaiskulutus ja jauhatusintensiivisyys, kun taas jauhatustyypillä, jauhimenkoolla ja teräkoolla on vaikutusta energiaominaiskulutukseen ja jauhatusintensiivisyyteen.

Valkaisulla on myös osansa ajettavuudessa ja laadussa. Valkaisuun vaikuttavat hakkeen laatu, hienoaineen määrä, massan sakeus, pH, lämpötila, viipymä ja käytettävä peroksidiannos. Epäpuhtaudet vaikuttavat vaaleuden onnistumiseen. Massan sisältäessä liian paljon metalleja, kuorta tai muuta likaa vaaleus jää alhaisemmaksi epäpuhtauksien kuluttaessa peroksidia.

Vaihdettaessa rikkidioksidivesi rikkihappoon loppuhapotuksessa ei oletettavasti ole kovin suurta vaikutusta massan laatuun. Loppuhapotus tapahtuu CTMP-massan valmistuksen loppuvaiheessa, jolloin massa on jo valkaistu ja pesty. Näin ollen se ei vaikuta alkuprosessiin. Ainoastaan tarvittavan vaaleuden saavuttamiseen sillä voi olla vaikutus. Mahdollista on myös, että rikkihappo jättää enemmän jäännösperoksidia massaan, koska niin kuin Jäkärä et al. (2009) totesivat rikkihappo ei hajota jäännösperoksidia toisin kuin rikkidioksidivesi. Kuitenkin rikkidioksidi ja rikkihappo ovat kemiallisesti melko samankaltaisia, joten rikkihapon tulisi sopia loppuhapotukseen rikkidioksidiveden kaltaisesti.

Rikkihapon ei myöskään ole todettu reagoivan rikkidioksidia voimakkaammin muiden CTMP-massan valmistuksessa käytettävien kemikaalien kanssa. Tähän perehdytään enemmän rikkihapon ja rikkidioksidiveden kemiaa kappaleessa. Imeytysliuoksessa käytetään natriumsulfiittia ($Na_2S_2O_3$) natriumhydroksidia ($NaOH$) ja DTPA:ta. Näiden kemikaalien lisäksi valkaisussa käytetään vetyperoksidia (H_2O_2) ja natriumsilikaattia eli vesilasi (Na_2SiO_3).

8.1 Vaaleus

Vaaleus kuvaa paperin heijastaman valon määrää. Optisilla kirkasteilla ja sävytysväreillä vaikutetaan paperin vaaleuteen. Vaaleutta mitataan eri standardien mukaan (DIN, DIN 65, ISO, SCAN ja TAPPI). Kuitenkin parhaana mittarina toimii ihmissilmä. Riittävän vaaleasta paperista kuvat ja teksti erottuvat selvästi. Mitattaessa vaaleutta ei huomioida eri sävyjä, siksi valkoisten toimistopapereiden ja kopiopapereiden mittarina käytetään yleisimmin valkoisuutta. Kuvassa 16 on esitetty vaaleusmittari.



Kuva 16. Minolta-vaaleusmittari

Aineen heijastaessa 50 – 60 % valosta sen pinta näyttää vaalealta. Ihmisen saama vaikutelma riippuu paljon valaistusolosuhteista. Ominaisheijastusluku R_y (engl. Lightness) kuvaa visuaalisesti parhaiten vaaleutta. Sen mittaamiseen käytetään laitetta, jonka herkkyysjakauma on lähinnä ihmissilmää ja vastaa standardihavainnoitsijan herkkyysjakautumaa. Vaaleus ja Y-arvo mittaavat vain tietyllä aallonpituusalueella valon heijastusta. Nämä eivät kerro mitään visuaalisesta värivaikutelmasta eli valon spektraalisesta jakaumasta, jonka heijastus synnyttää. Ne osaltaan muokkaavat vaaleus vaikutelmaa. Visuaalinen vaaleus- ja värivaikutelma yhdistyvät valkoisuus (whiteness) käsitteessä. (Seppälä 2010.)

Valkoisuuden arvo on lähempänä ihmissilmän vaaleutta eli kappaleen antamaa visuaalista vaikutelmaa. Valkoisuutta mitataan värimittausmenetelmillä joko suodin- tai spektrofotometrillä määritettyinä. Käytetyin menetelmä on CIE-valkoisuus, joka perustuu kolmiärsykekomponenttien mittaamiseen ja valkoisuuden laskemiseen menetelmänmukaisilla kaavoilla. Valkoisuus korreloi hyvin visuaalisen vaikutelman kanssa, kun taas vaaleus ja Y-arvo voivat antaa poikkeavia arvoja visuaalisesta vaaleusvaikutelmasta. (Seppälä 2010.)

8.2 Jälkikellertyminen ja jäännöspetroksiidi

CTMP-massan valmistuksessa ligniini jätetään massaan, jotta saanto saataisiin mahdollisimman korkeaksi. Ligniini on kuitenkin se, mikä aiheuttaa paperin jälkikellertymisen. Jälkikellertymisen kuvaa siis aikaa, mikä kuluu massan keller-

tymiseen jälkepäin. Massa kellertyy ligniinin, mutta myös lämmön, kosteuden ja valon sekä hapen vaikutuksesta. (Jäkärä et al. 2009.)

Valkaisussa massaan jää jäännösperoksidia noin 10 - 20 %. Yleensä jäännösperoksidia jää sitä enemmän mitä enemmän peroksidia on annosteltu. (Seppälä et al. 2002, 55.) Jäännösperoksidi estää alkalitummumista eli jälkikellertymistä liian nopeasti. Kuitenkin liian suuri jäännösperoksidin määrä nopeuttaa alkalitummumista ja näin myös kellertymistä. (Jäkärä et al. 2009.)

8.3 Freeness

Freeness-arvo kuvaa massan suotautuvuutta eli veden läpäisykykyä. Valkaistun korkean freenessen massan ideaalinen freeness-arvo on 520. Tätä isompi arvo päästää vettä liikaa läpi eli on karkeaa ja tätä pienempi arvo tarkoittaa massan olevan liian hienoa. Käytännössä freeness-arvo voi kuitenkin vaihdella jopa 100 asteella ja laboratoriomittauksiin voi tulla virheitä esimerkiksi, jos käytettäviin laitteisiin on jäänyt likaa. Sulpun vedenpoistokykyä mitataan freeness-laitteella (Kuva 17) ja arvot katsotaan standarsoiduista taulukoista. (Metsäteollisuuden työnantajaliitto 1981,15.)



Kuva 17. Freeness-laite

Massan valmistus on sitä kalliimpaa mitä alhaisempi freeness sillä on, koska tällaisen massan valmistukseen tarvitaan enemmän voimaa eli energiaa. Ostaja ei halua liian korkean freenessen omaavaa massaa, koska sen laatu on huo-

nompaa, kuitenkin liian matala freeneksisen massan valmistaminenkaan ei ole kustannuksien vuoksi kannattavaa. (Metsäteollisuuden työnantajaliitto 1981,15.)

8.4 Tikkupitoisuus

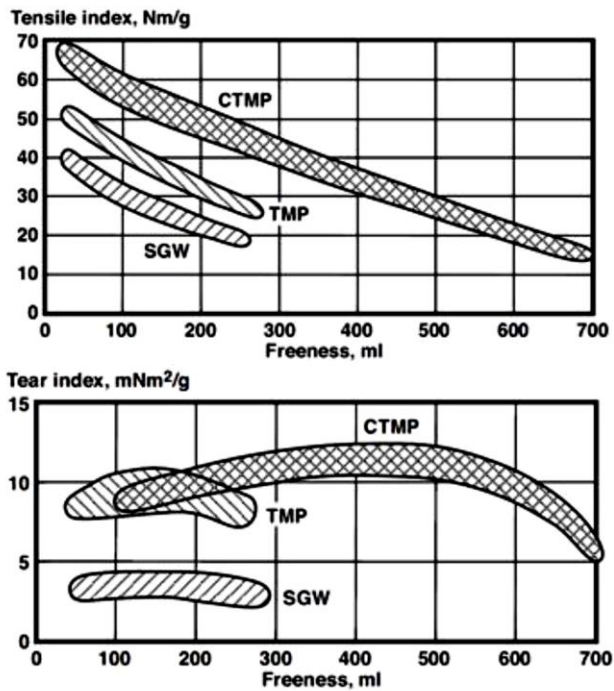
Tikkupitoisuus kuvaa massan hienojakoisuutta tai karkeutta eli tikkujen määrää massassa. Liian tikkuinen massa aiheuttaa ongelmia paperikoneella huonon ajettavuuden takia. Tikkupitoisuus vaikuttaa myös massan muihinkin laatuominaisuuksiin. Nykyään tikkupitoisuutta seurataan tarkasti ja uusien jauhinten sekä sihtien myötä tikkupitoisuutta voidaankin alentaa entisestään. (Metsäteollisuuden työnantajaliitto 1981, 17.)

Tikkupitoisuutta mitataan laboratoriossa yleisimmin Sommerville-seulalla. Seula koostuu seulalevyistä, joissa on noin 0,15 mm rakoja. Seulalevyn alla on seulalevyn kalvo, joka värähtelee. Sommerville-seuloilla voidaan saada alle 0,1 % tikkupitoisuus mitattua. (Metsäteollisuuden työnantajaliitto 1981, 17.)

8.5 Vetolujuus, puhkaisulujuus ja repäisylujuus

Puhkaisu- ja vetolujuus määrittävät kuinka hyvin kuidut ovat sitoutuneet toisiinsa sen jälkeen, kun niiden välinen vesikerros haihdutetaan pois. Veto- ja puhkaisulujuus ovat verrannollisia keskenään. Lujuusominaisuuksia voidaan testata laboratorioarkeilla ja joitakin lujuusarvoja voi arvioida hienoaineettoman freeness-luvun perusteella. Kuvassa 18 on esitetty veto- ja repäisyindeksit freenessin suhteen. Kaikissa kolmessa mekaanisessa massassa vetoindeksi pienenee freeness-luvun kasvaessa. CTMP:n repäisyindeksi alkaa laskemaan freenessin ollessa yli 500. (Metsäteollisuuden työnantajaliitto 1981, 17.)

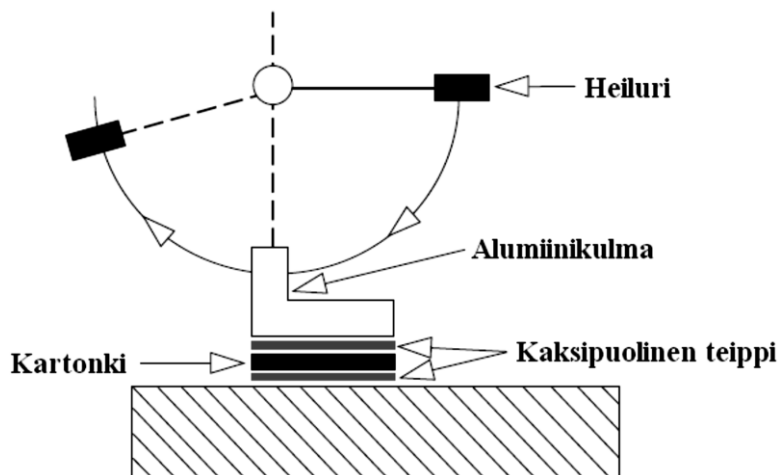
Repäisylujuutta paperissa tarvitaan paperi- ja painokoneen läpimenon kestävyys-teen. Repäisylujuus riippuu paljon kuidun pituudesta ja voidaan näin ollen arvioida pitkäkuitujakeen mitoista. Repäisylujuus ei kuitenkaan mene freeness-arvon mukaan. (Metsäteollisuuden työnantajaliitto 1981, 17.)



Kuva 18. Veto- ja repäisyindeksit freeneksen suhteen mekaanisella massalla (Nickull & Pitkänen 2009, 274)

8.6 Palstautumislujuus

Yksi CTMP:n tärkeimmistä ominaisuuksista bulkin lisäksi on palstautumislujuus, joka määritellään työnä tai energiana, joka vaaditaan kartongin näytepalan palstautumiseen tai halkeamiseen pinta-alayksikköä kohta silloin, kun vetokuormitus vaikuttaa pinnan suuntaisena tai sitä vastaan kohtisuorassa. Määrittäminen soveltaa Tappi 569 om-09 standardia. Tunnetuimpia ja eniten käytettyjä menetelmiä ovat Scott Bond-mittaus (Kuva 19), joka perustuu kartongin halkeamiseen vaadittavaan energiaan ja z-suuntainen vetolujuustesti, joka puolestaan kertoo vaadittavan voiman. Kerrosten välinen lujuus (ply bond) tarkoittaa sitä, kun näyte palstautuu eri kerrosten välistä. Sisäisestä lujuudesta (internal bond) puhutaan taas silloin, kun kerrosten välinen lujuus on suurempi kuin heikoimman kerroksen sisäinen lujuus ja halkeaminen tapahtuvat heikoimman kerroksen sisältä. (Kajanto 1998.)



Kuva 19. Scott Bond repäisylaitteen toimintaperiaate (Kajanto 1998, 215)

Palstautumislujuus tekee kartongin rakenteesta kestäväen lopputuotteen valmistus- ja jalostusprosesseissa. Korkean jalostusasteen tuotteita, kuten polymeeripinnoitteisia elintarvikepakkauksia valmistettaessa kartonkituotteiden palstautumislujuus on hyvin tärkeää. Palstautumislujuus on riippuvainen sidospinta-alasta, jonka kuidun joustavuus saa aikaan ja kemiallisesta sidostenmuodostuskyvystä kuidun pinnalla. (Nickull & Pitkänen 2009.)

8.7 Bulkki

Bulkki kuvaa paperin jäykkyyttä ja on tärkeä pakkauskartongin ominaisuus. Jäykkyyden on todettu korreloivan varsin hyvin kotelokartonkien ajettavuuden kanssa jatkojalostuskoneilla. Kartongin paksuus ja eri kerrosten kimmokertoimet vaikuttavat jäykkyyteen. (Nickull & Pitkänen 2009.)

Kolmikerroskartongeilla hyvään jäykkyyteen pyritään tekemällä kartongin keski-kerros mahdollisimman paksuksi ja bulkkiseksi. Kartongin pintakerroksien kimmokertoimet pyritään taas saamaan korkeiksi. (Nickull & Pitkänen 2009.)

9 Rikkidioksidin ja rikkihapon kemiaa

Työssä tarkoituksena oli tutkia rikkidioksidiveden vaihtoa rikkihappoon. Seuraavassa käydään läpi rikkidioksidin ja rikkihapon ominaisuuksia ja kemiallisia reaktioita, joista voi hieman päätellä näiden kahden aineen eroja ja yhtäläisyyksiä.

Rikin tärkein yhdiste taloudellisesti on rikkihappo. Rikkihappo on väritön, tiheä ja öljymäinen sekä voimakkaasti syövyttävä kemianteollisuuden eniten valmistama epäorgaaninen happo. (Lehtonen & Lehtonen 2008, 189.)

Rikkidioksidi on pistävän hajuinen, väritön, syövyttävä tai limakalvoja ärsyttävä kaasu. Rikkidioksidi on voimakas pelkistin ja se voidaan nesteyttää helposti. Se liukenee veteen, orgaanisiin liuottimiin ja rikkihappoon 113 g/l 20 celsiusasteessa. Rikkidioksidin sulamispiste on -72,7 celsiusastetta, kiehumispiste -10 celsiusastetta ja tiheys 1,43. Rikkidioksidia muodostuu rikin palaessa yhtälön (9) kaltaisesti.



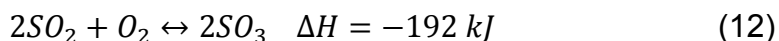
Rikkidioksidi hapettuu veden kanssa muodostaen rikkihapoketta (H_2SO_3) yhtälön (10) mukaisesti. Rikkihapoke on vesimolekyylien ympäröimä rikkidioksidimolekyyli. Rikkihapokkeen suolat, sulfiitit ja vetysulfiitit ovat pysyviä, kun taas vapaa rikkihapoke pysymätön. (Laitinen & Toivonen 2007, 132.)



Rikkihapokkeen protolysoituessa eli luovuttaessa protonin vesiliuoksessa muodostuu vetysulfiitti-ioneita seuraavan reaktion mukaisesti



Yhtälön (12) mukaisesti rikkihappoa valmistetaan hapettamalla katalyyttisesti rikkidioksidia rikkiatrioksidiksi. Hapetusreaktio on voimakkaasti eksotermien eli lämpöä vapauttava. Rikkiatrioksidin kiehumispiste on 44,5 celsiusastetta ja sulamispiste 16,8 celsiusastetta. Veden kanssa reagoidessaan rikkiatrioksidi synnyttää rikkihappoa niin kuin yhtälöstä (13) voidaan todeta.



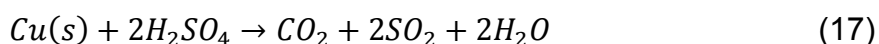
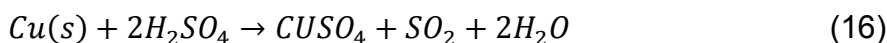
Käytännössä reaktio on hankala toteuttaa sillä alhaisissa lämpötiloissa reaktio on hidaskä ja rikkiatrioksidi hajoaa lähtöaineikseen korkeissa lämpötiloissa.

Saantoa voisi parantaa korottamalla painetta, mutta tämä ei ole mahdollista toteuttaa taloudellisesti. (Lehtonen & Lehtonen 2008, 132.)

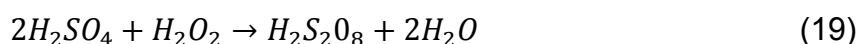
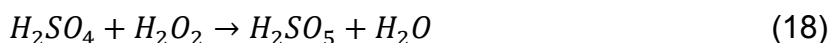
Rikin valmistaminen kontaktimenetelmällä tapahtuu polttamalla rikki rikkidioksidiksi. Syntynyttä kaasuseosta jäähdytetään ja johdetaan useiden V_2O_5 -katalyyttikerroksien reaktoriin. Kaasuseoksen lämpötila nousee, jonka vuoksi muodostuneen rikkitrioksidin määrä pienenee. Absorptioyksikössä rikkitrioksidi absorboidaan rikkihappoon, jolloin syntyy dirikkihappoa yhtälön (14) mukaisesti. Dirikkihappo reagoi veden kanssa muodostaen 96 % rikkihappoa niin kuin yhtälöstä (15) voidaan nähdä.



Rikkihapon kemialliset ominaisuudet vaihtelevat hapon konsentraation funktiona. Voimakas rikkihappo sitoo itseensä paljon vettä ja on vahva metallien ja epämetallien hapetin. Yhtälössä (16) ja (17) rikkihappo reagoi kuparin kanssa. Molemmissa yhtälöissä lopputuotteena on vettä ja rikkidioksidia. (Lehtonen & Lehtonen 2008, 133.)

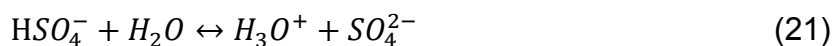
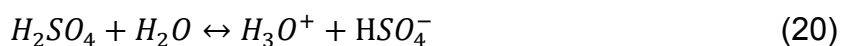


Vetyperoksidin kanssa reagoidessaan rikkihappo muodostaa peroksorikkihappoa yhtälöiden (18) ja (19) mukaisesti.



Peroksorikkihapot toimivat suojensa peroksosulfaattien kanssa voimakkaina hapettimina. (Laitinen & Toivonen 2007, 134.)

Rikkihappo ei höyrysty helposti ja sillä on suuri affiniteetti veteen. Tämän vuoksi rikkihappo ei syty tavallisissa olosuhteissa kovin helposti. Seuraavista yhtälöistä (20) ja (21) nähdään rikkihapon veteen liukeneminen.



(Laitinen & Toivonen 2007, 132 - 134.)

Edellisistä yhtälöistä (12 - 15) voidaan nähdä, että rikkidioksidia käytetään rikkihapon valmistamiseen eri menetelmillä. Veteen liuetessaan rikkidioksidi muodostaa rikkihapoketta. Rikkihapon veteen liuetessa muodostuu taas vety- ja sulfiitti-ioneita. Rikkihapon reagoi joidenkin metallien kuten yhtälöissä (16) ja (17) kuparin kanssa muodostuu rikkidioksidia, vettä ja hiilidioksidia. Rikkidioksidi myös liukenee rikkihappoon.

Voimakkain kemikaali CTMP:n valmistuksessa on valkaisussa käytettävä vetyperoksidi. Rikkihappo reagoi vetyperoksidin kanssa muodostaen peroksorikkihappoa yhtälöiden (18) ja (19) mukaisesti. Peroksorikkihappo on syövyttävää vesiliuosta, jonka sovelluksia käytetään teollisuudessa paljon. Rikkihappo ei siis reagoi vaarallisesti vetyperoksidin kanssa CTMP:n valmistusolosuhteissa. Rikkihappoa voidaan myös valmistaa vetyperoksidin ja rikkidioksidin reaktiolla. Menetelmää ei kuitenkaan käytetä kaupallisesti. Rikkihappo ja rikkidioksidi ovat kemiallisesti melko samankaltaisia, joten loppuhapotukseen rikkihapon tulisi sopia rikkidioksidiveden kaltaisesti.

10 Rikkihapon käyttöturvallisuus

Seuraavassa käsitellään rikkihapon käyttöturvallisuutta, koska se on olennainen osa tämän työn kokeellista osaa, jossa rikkihapon koeajo toteutetaan. Koeajo suoritetaan letkulla, joten turvallisuuteen ja suojautumiseen täytyy kiinnittää erityistä huomiota.

Rikkihappo reagoi voimakkaasti veden kanssa vapauttaen lämpöenergiaa. Se vapauttaa syövyttäviä kaasuja ja reagoi myös monien muiden yhdisteiden kanssa aiheuttaen kohonneen palo- ja räjähdysvaaran. Tuotteen nestemäiset liuotteet reagoivat useimpien metallien kanssa vapauttaen vetyä. Ohentaessa rikkihappo on lisättävä veteen, ei toisin päin. Käsiteltäessä rikkihappoa on

oltava tarvittavat suojaruusteet, kuten suojalasit, suojakäsineet sekä suojaopuku, jos roiskumisvaara on mahdollinen. (Boliden 2011.)

Rikkihapo on erittäin syövyttävä aine, joten roiskeet on huuhdeltava iholta ja silmistä välittömästi hätäsuihkulla. Rikkihapon joutuessa silmiin tai nieltyä rikkihappoa, on aina otettava heti yhteys lääkäriin. Rikkihapon joutuessa silmiin se voi aiheuttaa vakavia silmäoireita, jopa näönmenetyksen. Rikkihappoon tahriintuneet vaatteet on riisuttava saman tien. Rikkihappoa hengittänyt henkilö on siirrettävä raittiiseen ilmaan, annettava tarvittaessa happea ja tekohengitystä sekä otettava yhteys lääkäriin. Altistunutta henkilöä on pidettävä levossa ja lämpimänä. Rikkihapolle altistuneen oireet saattavat ilmetä vasta tuntien tai viikkojen päästä, joten aina tapaturman sattuessa on lääkäriin otettava yhteys. (Mediq Suomi Oy 2012.)

Rikkihapo syövyttää ihoa ja aiheuttaa vakavia haavoja. Nieleminen voi syövyttää suuta, hengitysteitä ja ruokatorven limakalvoja. Nielemisestä voi myös aiheutua oksentamista, ripulia, nielemishäiriöitä, kollapsia tai heikkoa, mutta nopeaa pulssia. Pitkäaikainen altistus voi vaurioittaa hammaskiillettä, aiheuttaa kroonista ärsytystä silmiin ja kroonista hengitysteiden tulehdusta. (Mediq Suomi Oy 2012.)

Rikkihapo itsestään ei pala, mutta vettä lisättäessä siihen on palovaara tai räjähdysvaara todennäköinen. Rikkihapon palaessa muodostuu rikkidioksidia, rikkitrioksidia ja happohöyryjä, jotka ovat terveydelle haitallisia yhdisteitä. Rikkihapon sammuttamiseen käytetään jotain kuivaa kemikaalia, kuten hiekkaa, hiilidioksidijauhetta tai halonia. (Boliden Oy 2011; Työterveyslaitos 2014.)

Kokeellinen osa

11 Työn tausta ja tavoitteet

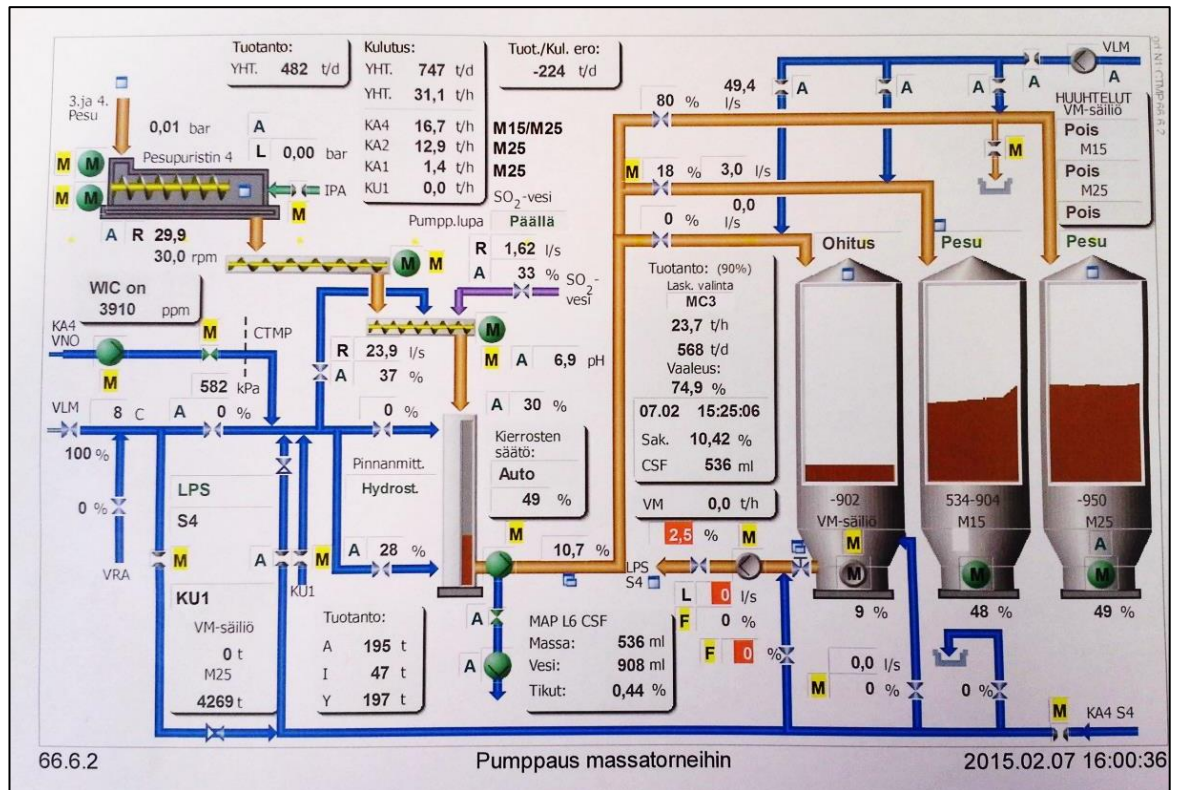
Nykyinen lainsäädäntö on kiristynyt erittäin vaarallisten aineiden osalta, jonka vuoksi rikkidioksidiveden käyttö aiotaan lopettaa tehdasalueella. Nykyinen rikkidioksidin varastointipaikka ei täytä uusia vaatimuksia. Rikkidioksidin käytön jatkaminen aiheuttaisi mittavia muutoksia muun muassa rikkidioksidin

purkupaikkaan ja rataverkkoon. Myös pahin suuronnettomuusriski poistuu rikkidioksidin käytön loputtua. (Syväoja 2015.)

Kokeellisessa osassa selvitettiin, kuinka SO_2 –veden korvaaminen rikkihapolla vaikuttaa CTMP-priiman ajettavuuteen, vaaleuteen sekä jäännösperoksidiin. Myös massan lujuus- ja kuituominaisuuksia tutkittiin. Koeajot rikkihapolle suoritettiin joulukuussa 2014.

Kirjallisuudesta rikkihapon vaikutuksista CTMP-massan laatuun ei löytynyt mitään tutkittua tietoa. Kuitenkin tiedossa on, että rikkihappoa käytetään CTMP-massan loppuhapotuksessa ja näin ollen suurempia ongelmia rikkidioksidiveden vaihtamisesta rikkihappoon ei pitäisi olla. Rikkidioksidi ja rikkihappo eivät eroa myöskään kemiallisesti niin paljon toisistaan, joten käytön loppuhapotuksessa tiedetään olevan mahdollista. Kemira on tehnyt kokeita ja vaihtoja aiheeseen liittyen, mutta mitään raportoitua tietoa ei heiltäkään löytynyt.

Peroksidivalkaisun jälkeen rikkidioksidivettä käytetään CTMP-massan loppuhapotuksessa, jotta pH saataisiin laskemaan halutulle tasolle arvoon 6,5. Loppuhapotuksessa voidaan käyttää myös rikkihappoa, joka yhtäläillä poistaa alkalijäännöksen ja estää valkaisuun jälkeisen alkalitummumisen. Kuitenkin halutessa hävittää peroksidijäännös kokonaan Jäkärä et al. (2009) mukaan yleensä käytetään rikkidioksidivettä, koska rikkidioksidivesi hajottaa myös jäljelle jäävää peroksidia. Kuvassa 20 nähdään CTMP-prosessin valmistuksenosa, jossa rikkidioksidivettä käytetään. Rikkidioksidivesi annostellaan pestyyn ja valkaistuun priimamassaan, tässä prosessissa pesupuristin 4 jälkeen ennen massatorneihin pumppausta.



Kuva 20. Rikkidioksidiveden annostelupaikka prosessissa

12 Koeajosuunnitelma ja koeajo

Ennen rikkihapon koeajoa sille asennetaan oma pumppu ja letku tulemaan samaan pisteeseen mihin nykyinen rikkidioksidivesi ajetaan. Rikkihappo pumpataan suoraan säiliöautosta koepisteeseen. Koeajon ensimmäisenä päivänä on mukana kemikaalitoimittaja, joka tarkkailee ja seuraa koeajoa. Ennen koeajoa tuli ottaa myös huomioon ennen kaikkea turvallisuusasiat käytettäessä voimakkaasti syövyttävää happoa.

Rikkihapon pumpun ja letkun tuli olla sille sopivia, haponkestäviä. Pumpuksi valittiin moottorikäyttöinen ProMinent Sigma kalvoannostelupumppu (Kuva 21). Annostelupumppu on oskilloiva eli edestakaisin liikkuva syrjäytispumppu, minä iskunpituutta voi säätää. Rikkihapon koeajopumpun teho on 110 W ja vähimmäisannostusnopeus maksimaalisella vastapaineella 117 l/h. Pumppu kestää 4 baarin paineen. Pumpussa on kaksoiskalvorakenne ja kalvon rikkoutumisenilmaisimien ansiosta annosteltavaa kemikaalia ei pääse vuotamaan ympäristöön tai pumpun rakenteisiin huomaamatta. Pumpussa on myös kiinteä

varoventtiili, joka suojaa pumppua ylikuormittumiselta. (ProMinent 2012.) Rikkihapon letkuksi valittiin haponkestävä Chemo-Tek 2710 BC (Kuva 21).



Kuva 21. Rikkihapolle asennettu moottorikäyttöinen haponkestävä ProMinent Sigma kalvoannostelupumppu ja haponkestävä Chemo-Tek 2710 BC letku

Ympäristöuhka otettiin huomioon mahdollisten letkuvuotojen tai muiden tapaturmien varalta. Letku tuli asentaa niin, että vuotojen sattuessa ne aiheuttaisivat mahdollisimman vähän haittaa mukana olleille työntekijöille ja levitessään ympäristölle. CTMP-laboratorioon varattiin haponkestäviä suoja-pukuja ja suojahanskoja (Kuva 22).

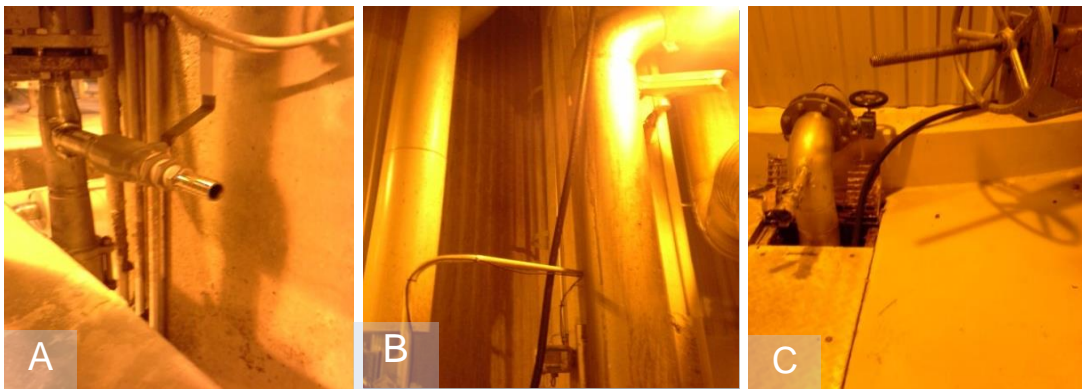


Kuva 22. Haponkestävät suojahanskat

Koeajo

Rikkihapon koeajo aloitettiin tiistaina 2.12.2014 klo 11.30. Suunnitelmana oli ajaa kaksi viikkoa rikkihapolla. Koeajon aikana CTMP-laitos toimi normaaleissa olosuhteissaan lähes täystuotannossaan käyttäen kuusihaketta raaka-aineenaan. CTMP-priiman laatumäärityksistä vaaleuden tein itse CTMP-laboratoriossa ja muut määritykset, jäännösperoksidi sekä kuitu- ja lujuuskokeet määritti CTMP-laitoksen ja märänpään laboratoriohenkilöstö. KA4:n vaaleus määritykset tein myös itse.

Rikkihapon letku asennettiin perjantaina 28.11.2014 paikalleen. Letku laitettiin kulkemaan suurimmaksi osaksi kanaalin kautta (Kuva 23C), jotta mahdollisten letkuvaurioiden sattuessa rikkihappo ei vuotaisi kenenkään päälle. Letkua jäi kuitenkin myös näkyviin vedettäessä se toiseen kerrokseen rikkidioksidiveden annostelupaikkaan (Kuva 23B). Letku asennettiin kynsiliittimellä putkiyhteeseen, joka oli valmiina rikkidioksidiveden annostelupaikalla (Kuva 23A). Rikkihappo ajettiin rikkidioksidiveden virtausmittarin läpi. Aluksi rikkihappoa ei aseteltu Metson DNA-automaatiojärjestelmään koekemikaalina, koska kytkennän kanssa oli ongelmia. Tarkkoja määriä rikkihapon kulutusta ei voitu tietää vaan rikkihappoa kuluisi pH:n säätöön tarvittava määrä.



Kuva 23. Rikkihapon letkuvirityksiä

Rikkihapon pumppu toimi pH-säätöventtiilin kautta. Säätöventtiili ohjasi pumpun iskutaajuutta (0 - 200 iskua/min). Koska pumppua ei asennettu DNA-automaatiojärjestelmään, sitä ei voinut sulkea muuten kuin ottamalla virtajohto pois seinästä. Koeajon aloittaessa huomattiin, että letkun liittimet vuotivat

tippoja molemmista päistä, säiliöautoon kytketystä osasta ja ylhäälle putkiyhteeseen liitetystä päästä. Liittimet kiristettiin ja koeajoja jatkettiin.

Rikkihappo saatiin seuraavana päivänä asennettua automaatiojärjestelmään, jolloin rikkihapon virtaus saatiin myös sitä kautta tarvittaessa pois päältä. Automaatiojärjestelmästä muutettiin nopeusohje niin, että nopeusohjeen mennessä nolnaan pumpu pysähtyi. Rikkihapon todettiin hapottavan massan, mutta ensimmäisen päivän aikana pH heitteli paljon 4,0 - 8,0 välillä. Iltavuoron aikana oli huomattu, että MC4 pumpun kaulalta venttiili vuoti. Venttiilivuodon korjaamisen jälkeen pH alkoi tasoittumaan. Putki oli vienyt rikkihappoa linjalle, joka oli ollut pois käytöstä vuosia ja todennäköisesti syövyttänyt venttiiliä, jonka vuoksi venttiili alkoi vuotamaan. Tämä myös todennäköisesti aiheutti pH:n heittelyn.

Automaatiojärjestelmä ei näyttänyt rikkihapolle minkäänlaista virtausta, koska aseteltu virtausmittarin raja (0 - 5 l/s) oli laitettu rikkidioksidivedelle, jota kului paljon enemmän. Seuraavana päivänä virtausmittarin rajaa muutettiin pienimmälle mahdolliselle (0 - 1 l/s), jonka jälkeen automaatiojärjestelmä näytti virtaukseksi 0,02 l/s. Kuitenkin virtaus oli todellisuudessa vielä pienempi.

Tiivisteet, jotka olivat rikkidioksidiveden annostelupaikalla putkiyhteessä ja camlock-liittimessä kiinni rikkihapposäiliöautossa alakerrassa jatkoivat vuotamistaan. Vuotavien venttiilien alle laitettiin varoaltaat. Vuoto lisääntyi torstain ja perjantain aikana niin paljon, että yläkerran putkiyhdeventtiilin tiiviste oli vaihdettava. Todennäköisesti tiiviste ei ollut haponkestävä, jonka vuoksi se ei kestänyt rikkihappoa. Tämä olisi tietysti pitänyt tarkistaa jo ennen koeajojen alkua.

Tiiviste vaihdettiin perjantaina ja kesti vain viikonlopun, koska ei myöskään ollut haponkestävä. Maanantaina 8.12. tilalle laitettiin kokonaan uudet liitokset ja tiivisteet, jotka kestivät hapon. Vuotavat venttiilit ja tiivisteet lisäsivät koeajon vaarallisuutta, koska rikkihappoa valui tiivisteistä ympäristöön ja varoaltaita joutui tyhjentämään käsin. Onneksi tilanne saatiin kuitenkin hallintaan. Kuvassa 24 nähdään rikkihapon säiliöautoon kiinnitetty pää, joka vuoti tippoja liittimien

kohdalta. Alapuolelle laitettiin ämpäri, jossa oli vettä pohjalla varoaltaaksi, jotta rikkihappoa ei leviäisi ympäristöön.



Kuva 24. Rikkihapon letku kiinnitettynä säiliöautoon

Vaaleutta oli tarkoitus mitata CTMP-laitoksen priiman näytteenottopisteestä MC4:ltä ja KA4:n puolelta CTMP-rungosta kaksi kertaa päivässä. Maanantaina mitattiin koeajon myöhäisen aloituksen vuoksi vain yksi vaaleus. MC4 priima näytteestä otettiin myös pH käsimitauksella ennen vaaleuden mittaamista. pH:ta seurattiin kaksi kertaa päivässä mahdollisuuksien mukaan, kun CTMP-laitos ja KA4 olivat vain ajossa. Jäännösperoksidia oli myös tarkoitus seurata päivittäin, mutta laboratorio henkilöstön puutteiden vuoksi jäännösperoksidi jäi muutamana päivänä ottamatta.

Koeajon ensimmäisen viikon liittimien ja tiivisteiden vuotojen korjaamisen jälkeen rikkihapon koeajo sujui hyvin. Rikkihappo hapotti priimamassan rikkidioksidiveden tavoin normaalisti.

Rikkihapon koeajo jouduttiin lopettamaan lauantaina 14.12., koska rikkihappo oli syövyttänyt ylhäällä kulkevan kiinteän rikkidioksidivesilinjan putken. Putki oli voinut jo syöpyä rikkidioksidivedestä vuosien mittaan vähän, mutta rikkihappoa se ei enää kestänyt. Putken materiaalit olisi pitänyt tarkistaa ennen koeajoa. Oletettiin kuitenkin, että putki kestäisi rikkihapon, koska oli tehty rikkidioksidivedelle, joka on myös syövyttävää.

Ennen syöpyneeseen putkeen menoa rikkihappo on laimentunut, koska linjaan ajetaan vettä. Käyttöturvallisuustiedotteen (Boliden 2011) ja kemikaalitoimittajan tietojen mukaan laimeampi rikkihappo syövyttää metalleja enemmän, joten putken yläosaan roiskuessaan rikkihappo on ollut laimeampaan ja syövyttänyt putkea. Vajaan kahden viikon koeajo riitti syövyttämään putken läpi. CTMP-laitos jouduttiin tämän vuoksi ajamaan alas ja syöpynyt putki hitsattiin umpeen. Korjaustöiden jälkeen CTMP-massan valmistamista jatkettiin ja loppuhapotukseen vaihdettiin rikkidioksidivesi. Kuvassa 25 nähdään rikkidioksidiveden korjattu putkenosa, jonka rikkihappo syövytti puhki.



Kuva 25. Rikkihapon syövyttämä korjattu putki

Koeajossa sattui ja tapahtui, mutta saatiin kuitenkin selville, että rikkihappoa voidaan käyttää loppuhapotukseen sen vaikuttamatta CTMP:n laatuun. Ennen rikkihapon käyttöönottoa sille on rakennettava uusi oma linjansa, joka varmasti kestää hapon. Rikkihappo syövyttää metalleja helpommin, mikä tulee ottaa huomioon uuden linjan materiaali valinnassa.

13 Tulokset

Tuloksissa on käyty läpi merkittävimmät CTMP:n laatuun vaikuttavat tekijät: vaaleus, jäännösperoksidi, freeness, bulkki, vetoindeksi, bonding, sileys ja Bauer McNett kuitujakauma. Peroksidipitoisuutta mitattiin päivittäin ja vaaleutta mitattiin kaksi kertaa päivässä rikkihapon koeajon aikana 2.12. - 14.12.14 Lujuus-

ja kuituominaisuuksia mitattiin rikkihapon koeajon aikana 2. - 4.12.14 ja 8.12.14 (Liite 5). Laboratoriohenkilöstö teki mittaukset kerran päivässä.

Rikkidioksidiveden lujuus- ja kuituominaisuuksien arvot ovat ajalta 3.11.14 - 12.1.15 kerran viikossa tehdyistä laboratoriohenkilöstön viikkoseurantanäytteistä (Liite 6). Rikkidioksidiveden vaaleus ja jäännösperoksidi ovat ajalta 29.12.14 - 11.1.15 (Liite1, Taulukko 4 ja Liite 2, Taulukko 6). Määritykset on esitetty liitteessä 7. Taulukosta 2 nähdään tuloksien määrityksien standardit.

| Määrityksien standardit | |
|---------------------------------|---|
| Vaaleus | SCAN-P 3:75, SCAN-6 1:61 |
| Freeness | ISO 5267-2:2001 |
| Vetolujuus ja venymä | ISO 1924-3:2005 |
| Bonding | Tappi 569 om-09 |
| Bulkki | |
| Somerville tikut | Tappi useful method 242 |
| Sileys | ISO 8791-4:2007, Tappi T555 om-10 BS 6563:1985 |
| Bauer McNett kuitujen lajittelu | SCAN-M 6:69 |

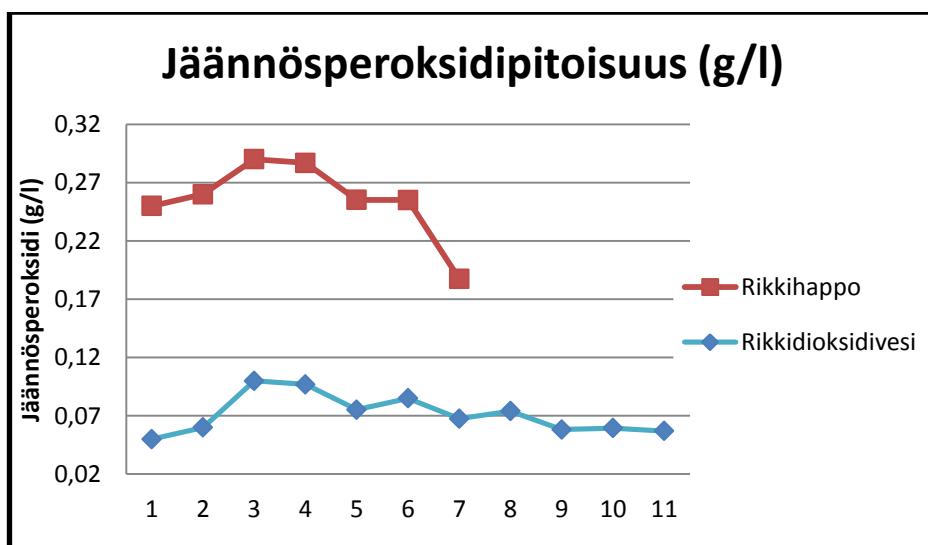
Taulukko 2. Määrityksien standardit

13.1 Jäännösperoksidipitoisuuden tulokset

Taulukoista 3 ja 4 nähdään CTMP-priimamassan jäännösperoksidipitoisuudet käytettäessä CTMP:n loppuhapotuksessa rikkihappoa ja rikkidioksidivettä (Liite 1). Taulukoissa on esitetty myös natriumtiosulfaatin kulutus (ml). Tuloksista voidaan nähdä, että käytettäessä rikkihappoa loppuhapotukseen natriumtiosulfaatin kulutus on molemmissa näytteissä (A, B) jopa nelinkertainen. Keskimäärin natriumtiosulfaattia kului 1,94 ml käytettäessä rikkihappoa ja 0,843 ml käytettäessä rikkidioksidivettä.

Taulukoista voidaan nähdä myös peroksidijäämän olevan suurempi käytettäessä rikkihappoa loppuhapotukseen. Tämä voitiin päätellä jo teoriaosassa, jossa Jäkärä et al. (2009) mukaan halutessa hävittää jäännösperoksidi massasta kokonaan käytetään yleensä rikkidioksidivettä. Rikkidioksidivesi hajottaa myös

jäljelle jäävää peroksidia, joten oli odotettavissa jäännöspersidinin olevan korkeampi käytettäessä rikkihappoa. Jäännöspersidia jäi keskimäärin 0,0715 g/l käytettäessä rikkidioksidivettä ja 0,178 g/l käytettäessä rikkihappoa loppuhapotukseen. Kuitenkaan jäännöspersidinin suurempi määrä massassa ei vaikuttanut CTMP-laitoksen MC4:n näytteenottopisteestä otetun massan eikä KA4:n CTMP-rungon näytteenottopisteestä otetun massan vaaleuteen eikä kuitu- ja lujuusominaisuuksiin. Kuvassa 26 on verrattu CTMP-priimamassan jäännöspersidipitoisuutta (g/l) käytettäessä rikkihappoa ja käytettäessä rikkidioksidivettä CTMP-massan loppuhapotuksessa.



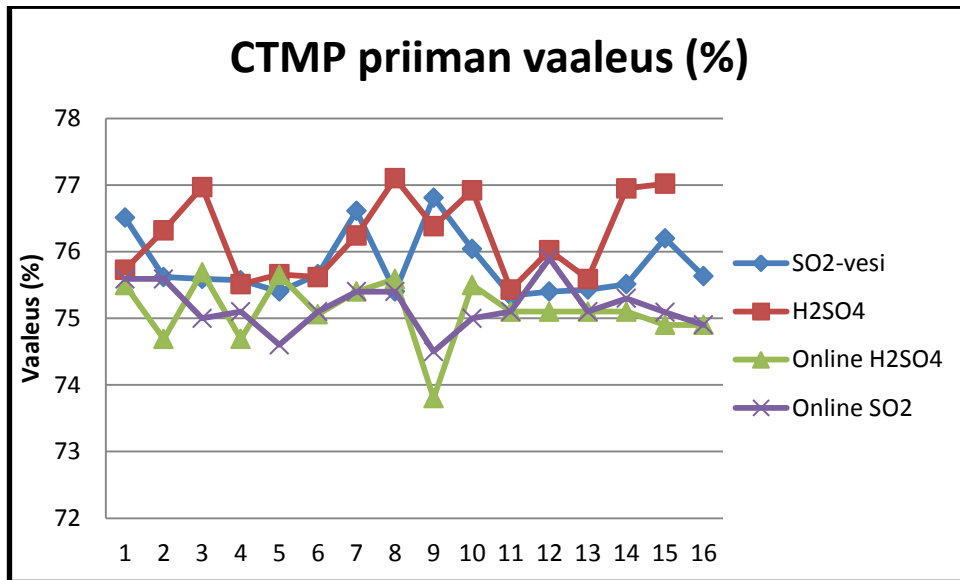
Kuva 26. CTMP priiman jäännöspersidipitoisuus (g/l)

13.2 Vaaleuden tulokset

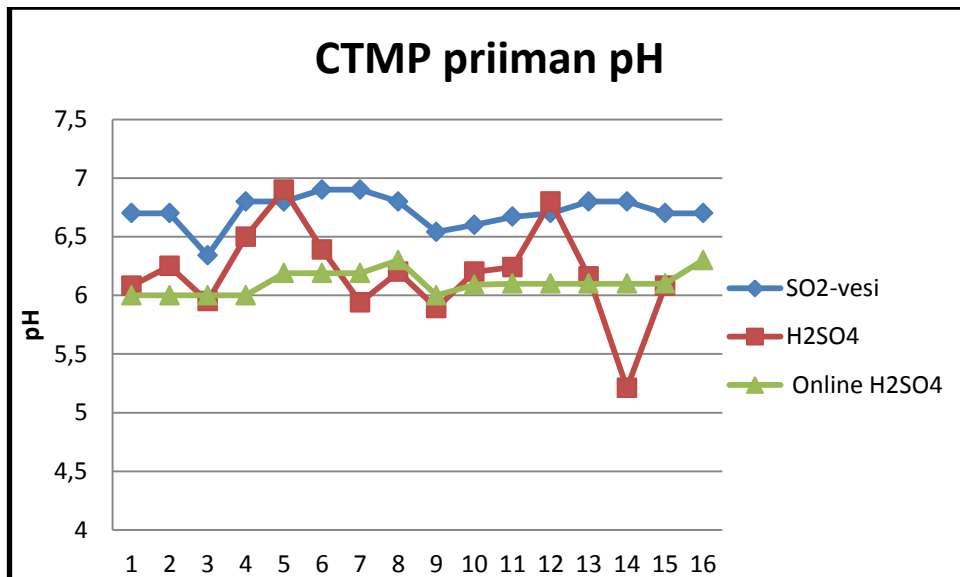
CTMP-massan vaaleutta mitattiin kahdesti päivässä kahden viikon ajan. Taulukossa 5 on esitetty CTMP:n vaaleus käytettäessä rikkihappoa ja taulukossa 6 käytettäessä rikkidioksidivettä loppuhapotuksessa (Liite 2). Taulukoissa 7 ja 8 on esitetty vaaleuden online-arvot käytettäessä rikkihappoa ja käytettäessä rikkidioksidivettä (Liite 2). Taulukoissa 9 ja 10 nähdään KA4:n vaaleus rikkihapolla ja rikkivedellä (Liite 3). Taulukoissa on esitetty myös pH:t kyseisillä näytteillä. CTMP-priiman vaaleus vaihtelee tavallisesti 73,5 - 76,0 % välillä, jolloin massa on tavoitellun vaaleuden mukainen. Aseteltu vaaleuden tavoite arvo on 75,0 %.

Kuvissa 27 ja 28 nähdään vaaleusarvot ja pH CTMP-priimalle käytettäessä rikkidioksidivettä (29.12.14 - 11.1.15) ja rikkihappoa (2.12.14 - 14.12.14). Kuvissa

on esitetty myös vaaleuden ja pH:n online-arvot. Vaaleusarvot vaihtelivat välillä 75,3 - 76,8 % ja pH 6,30 - 6,90 rikkidioksidiveden käytön aikana. Käytettäessä rikkihappoa vaaleudet olivat väliltä 75,6 - 77,0 % ja pH 5,89 - 6,90. Keskimäärin vaaleus oli 75,8 % ja pH 6,71 rikkidioksidiveden käytön aikana ja rikkihapon käytön aikana 76,2 % ja pH 6,19.



Kuva 27. CTMP-priiman vaaleus (%)

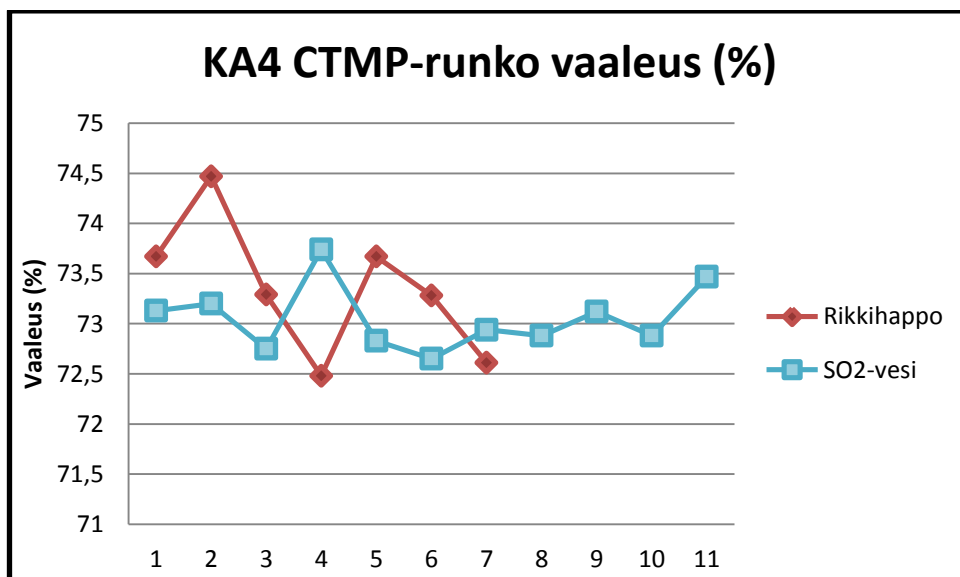


Kuva 28. CTMP priiman pH

CTMP-priiman pH heitteli alussa vähän enemmän käytettäessä rikkihappoa joh-tuen MC4:n kaulan venttiilin vuodosta. Rikkihappoa käytettäessä pH oli keski-

määrin myös hieman alhaisempi (6,19), koska kaikki pH mittaukset tehtiin käsimittauksella. Mitattaessa vaaleutta ja pH:ta rikkidioksidiveden käytön aikana pH käsimittauslaite oli rikki, joten suurin osa mittauksista on otettu online-tietona, minkä huomattiin aina näyttävän vähän korkeampaa pH:ta (6,71). Rikkihappo toimi kuitenkin rikkidioksidiveden kaltaisesti hapottaen massan paljon pienemmällä määrällä verrattuna rikkidioksidiveteen.

KA4:n CTMP-rungosta otettujen näytteiden vaaleus käytettäessä koeajoaikana rikkihappoa loppuhapotukseen (2.12.14 - 14.12.14) sekä käytettäessä rikkidioksidivettä loppuhapotukseen (29.12.14 - 11.1.15) nähdään kuvassa 29. Rikkidioksidivettä käytettäessä vaaleudet vaihtelivat välillä 72,6 - 73,3 % ja pH 9,70 - 10,27, käytettäessä rikkihappoa CTMP:n loppuhapotuksessa CTMP-rungon vaaleuden arvot olivat välillä 72,6 - 74,5 % ja pH 6,34 - 6,90. CTMP rungon vaaleutta ei ole tätä ennen seurattu, joten aikaisempia vaaleuden arvoja ei voi tietää. Kuitenkaan nämä eri loppuhapotus kemikaaleilla suoritettavat vaaleusmääritykset eivät poikenneet tavallista enemmän toisistaan. Keskimäärin vaaleus oli 73,3 % ja pH 9,81 rikkihapon käytön aikana ja rikkidioksidiveden käytön aikana 72,9 % ja pH 9,99.



Kuva 29. CTMP-rungon vaaleus (%)

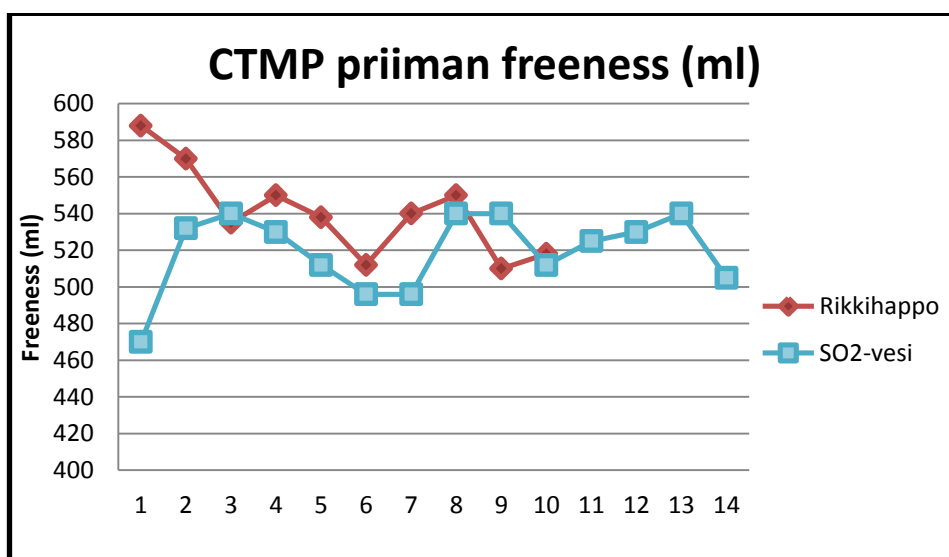
Käytettäessä rikkihappoa CTMP:n loppuhapotukseen vaaleusarvot eivät poikenneet tavallisesta rikkidioksidiveden vaaleusarvoista CTMP-priiman MC4 näytteenottopisteestä eikä KA4:n CTMP-rungon näytteenottopisteestä otetuista

näytteistä. Rikkihappoa voidaan käyttää CTMP-massan loppuhapotuksessa ilman, että se vaikuttaisi massan vaaleuteen.

13.3 Freenessin tulokset

CTMP-priiman ideaalinen freeness-arvo on standardin mukaan 520 ml. Tällä arvolla massan suotautuvuus on parhaita luokkaa. Freeness-arvot vaihtelevat tavallisesti 480-580 ml välillä. Taulukossa 11 (Liite 4) ja kuvaajassa on esitetty CTMP-priiman freeness-arvot rikkihapolle koeajoajalta 2.12.14 - 14.12.14 noin kerran päivässä mitattuna ja taulukossa 12 (Liite 4) ja kuvaajassa rikkidioksidivedelle ajalta 29.12.14 - 11.1.15 myöskin kerran päivässä mitattuna. Taulukossa 16 (Liite 6) on esitetty freeness-arvot ajalta 3.11.14 - 12.1.15. Nämä taulukon freenessit ovat kerran viikossa tehdyistä viikkoseuranta näytteistä laboratoriohenkilöstön määrittämiä.

Kuvan 30 CTMP-priiman freeness-arvot käytettäessä rikkidioksidivettä CTMP-massan loppuhapotuksessa vaihtelivat 470-540 ml väliltä, keskimäärin freeness oli 519 ml. Käytettäessä taas rikkihappoa loppuhapotukseen priiman freeness-arvot olivat 510 - 588 ml, keskimäärin 541 ml. Molempia kemikaaleja käytettäessä arvot olivat samaa luokkaa eikä siis rikkidioksidiveden vaihto rikkihappoon vaikuttanut CTMP-priiman freenessiin vaikuttaviin tekijöihin, kuten jauhatukseen, rejektin käsittelyyn ja lajitteluun.

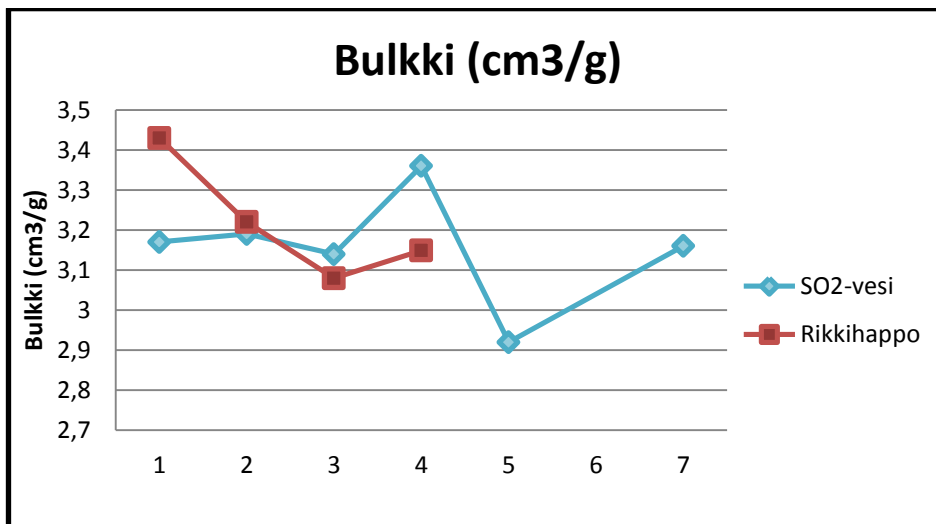


Kuva 30. CTMP-priiman freeness-arvot (ml)

13.4 Bulkin tulokset

CTMP-priiman bulkin arvot täytyy olla 3,0 - 3,5 (cm^3/g) välillä. Asetettu tavoite arvo on 3,0 (cm^3/g). Bulkin arvot vaihtelivat välillä 3,08 - 3,43 (cm^3/g), kun rikkihappoa käytettiin loppuhapotukseen ja välillä 2,92 - 3,36 (cm^3/g) (Liite 5), kun rikkidioksidivettä käytettiin loppuhapotuksessa (Liite 6). Keskimäärin rikkihappoa käytettäessä bulkki oli 3,21 (cm^3/g) ja käytettäessä rikkidioksidivettä 3,15 (cm^3/g).

Bulkin tulokset CTMP-priimasta olivat molemmilla loppuhapotus kemikaaleilla keskimäärin viiterajoissa, joten priiman bulkkiin ei rikkihapon käytöllä ollut vaikutusta. Kuvassa 31 on esitetty bulkin arvot käytettäessä rikkihappoa ja käytettäessä rikkidioksidivettä loppuhapotukseen.

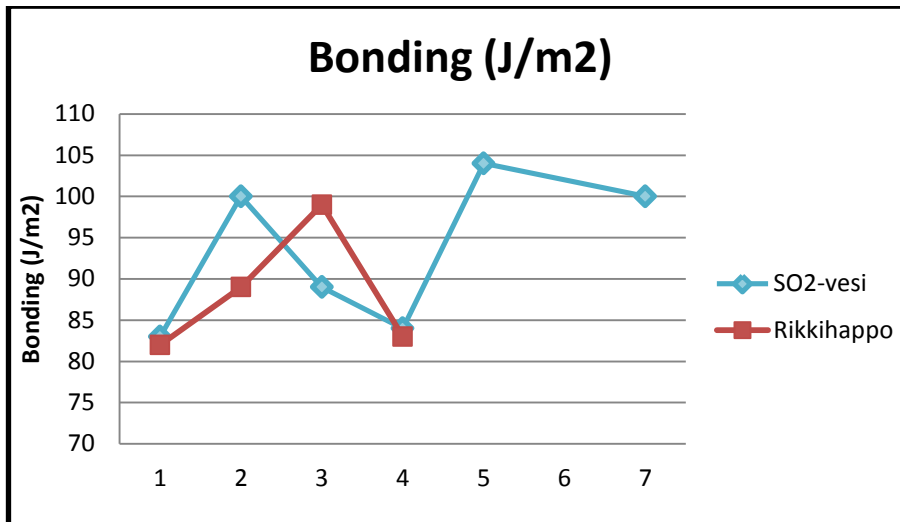


Kuva 31. CTMP-priiman bulkin arvot (cm^3/g) eri loppuhapotuskemikaaleilla

13.5 Bonding-tulokset

Rikkihappoa käytettäessä bonding-arvot olivat välillä 82,0 - 99,0 (Jm^2/g) (Liite 5, Taulukko 13) ja rikkidioksidivettä käytettäessä bonding-arvot olivat välillä 83,0 - 104,0 (Jm^2/g) (Liite 6, Taulukko 16). Keskimäärin bonding oli 88,2 (Jm^2/g) käytettäessä rikkihappoa ja 92,4 (Jm^2/g) käytettäessä rikkidioksidivettä.

Kuvasta 32 nähdään bondingin vaihtelu käytettäessä rikkihappoa ja käytettäessä rikkidioksidivettä loppuhapotuksessa. Arvot eivät poikenneet normaalista käytettäessä rikkihappoa loppuhapotuksessa.

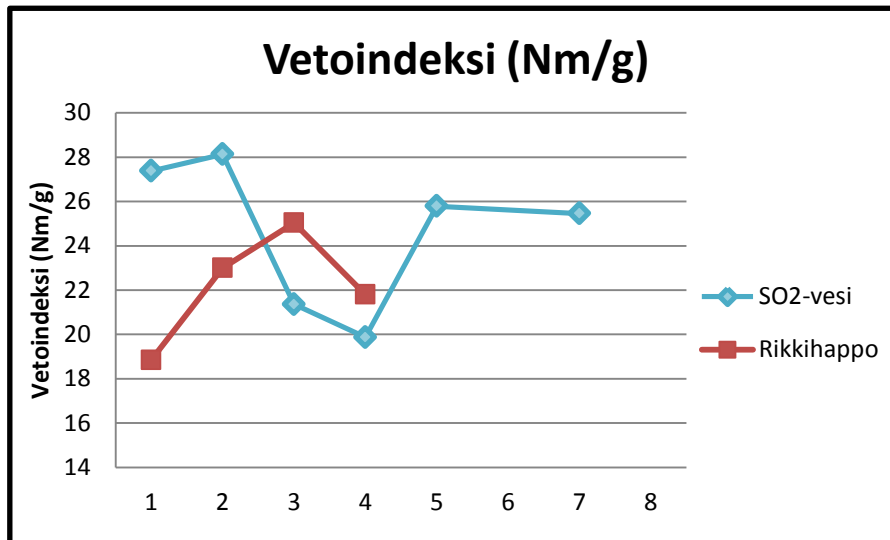


Kuva 32. CTMP-priiman bonding –arvot (Jm^2/g) eri loppuhapotuskemikaaleilla

13.6 Vetoindeksitulokset

CTMP-priiman tavoite vetoindeksi on 21,0 (Nm/g). Vetoindeksi-arvot käytettäessä rikkihappoa vaihtelivat 18,8 - 25,0 (Nm/g) välillä (Liite 5, Taulukko 13). Käytettäessä taas rikkidioksidivettä pH:n säätäjänä loppuhapotuksessa vetoindeksin arvot olivat välillä 19,9 - 27,4 (Nm/g) (Liite 6, Taulukko 16).

Keskimäärin vetoindeksi oli 22,2 (Nm/g) käytettäessä rikkihappoa ja 25,3 (Nm/g) käytettäessä rikkidioksidivettä. Kuvasta 33 voidaan nähdä, että käytettäessä rikkihappoa loppuhapotukseen ja käytettäessä rikkidioksidivettä loppuhapotukseen CTMP-priimamassan vetoindeksin arvot eivät vaihdelleet merkittävästi.

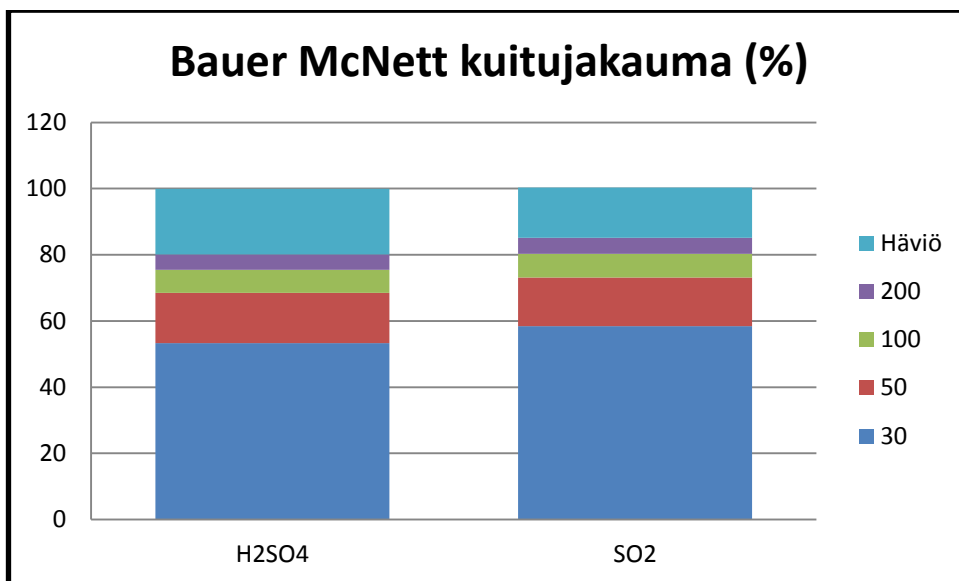


Kuva 33. CTMP-priiman vetoindeksi-arvot (Nm/g) eri pH:n säätäjillä

13.7 Bauer McNett kuitujakaumatulokset

Käytettäessä rikkidioksidivettä loppuhapotuksessa kuitujakeet suurimmalla (30) läpäisevyydellä olivat keskimäärin hieman korkeammat (58,4 %) kuin käytettäessä rikkihappoa (53,3 %). Muilla viirakankailla (50,100,200) molemmilla loppuhapotus kemikaaleilla kuitujakeiden suotautuvuus on ollut keskimäärin lähes saman verran. Viirakankaalla 50 suotautuvuus on ollut keskimäärin 15,2 % käytettäessä rikkihappoa ja 14,6 % käytettäessä rikkidioksidivettä. Viirakankaalla 100 suotautuvuus on ollut keskimäärin 6,9 % rikkihapon käytön aikana ja 7,1 % rikkiveden käytön aikana sekä viirakankaalla 200 4,7 % käytettäessä rikkihappoa ja 4,7 % käytettäessä rikkidioksidivettä.

Rikkihapon käyttö ei vaikuttanut kuitujen suotautuvuuteen. Häviö on ollut keskimäärin vähän suurempi rikkihapon käytön aikana (19,9 %) kuin rikkidioksidiveden käytön aikana (15,2 %). Häviö tarkoittaa hienokuitujakeita, joita on kuitujen seassa. Taulukossa 13 on rikkihapon käytön aikaiset kuitujakauman arvot ja taulukossa 16 on esitetty rikkidioksidiveden käytön aikaiset arvot (Liitteet 5 ja 6). Kuvasta 34 nähdään eri viirakankailla keskimääräinen suotautuvuus (%) käytettäessä rikkidioksidivettä sekä käytettäessä rikkihappoa loppuhapotukseen.

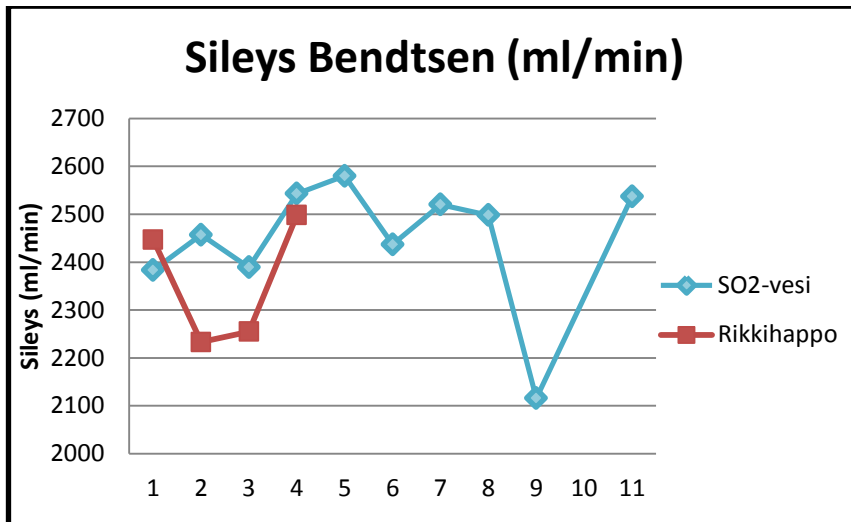


Kuva 34. Bauer McNettillä eroteltujen kuitujakeiden keskiarvot (%) eri viirakankailla

13.8 Sileyden tulokset

Sileyden (ml/min) arvot rikkihapon koeajossa olivat 2233 - 2498 (ml/min) (Liite 5, Taulukko 13) ja rikkidioksidivettä käytettäessä sileydet vaihtelivat 2116 - 2580 (ml/min) välillä (Liite 6, Taulukko 16). Keskimäärin sileys oli 2358 (ml/min) käytettäessä rikkihappoa ja 2440 (ml/min) käytettäessä rikkidioksidivettä.

Sileyden arvot rikkihapon koeajossa ja rikkidioksidiveden käytön aikana olivat samaa luokkaa, joten rikkihappo ei vaikuttanut massan silyteen. Kuvassa 35 nähdään CTMP-priiman sileys molemmilla loppuhapotus kemikaaleilla.



Kuva 35. CTMP-priiman sileys (ml/min)

Kaikki tulokset olivat rikkihappoa käytettäessä samaa luokkaa kuin käytettäessä rikkidioksidivettä lukuun ottamatta jäännösperoksidia, joka oli korkeampi. Tämä ei kuitenkaan vaikuttanut muihin priimamassan laatutekijöihin. Koeajon aikana ei tutkittu massan tikkupitoisuutta eikä jälkikellertymistä. Keskikuidun pituus tulisi olla 1,7mm CTMP-priimamassassa. Rikkihapon koeajon aikana keskikuidun pituudet olivat hyvin lähelle tavoite pituutta (Liite 5, Taulukko 14). Taulukossa 17 (Liite 6) on esitetty rikkidioksidiveden aikaiset kuidun ominaisuuksien tulokset.

Taulukossa 14 (Liite 5) on rikkihappo koeajon vesi- ja hivenaine analyysit ja taulukossa 18 rikkidioksidiveden käytön aikaiset arvot (Liite 6). Veden kupari, rauta ja mangaani pitoisuudet olivat koeajon aikana samaa luokkaa kuin rikkidioksidiveden käytön aikana. Ainoastaan kokonaisrikkipitoisuus oli korkeampi koeajon aloituspäivänä, muina päivinä kokonaisrikkipitoisuus oli samaa tasoa rikkihapon koeajon aikana kuin rikkidioksidiveden käytön aikana.

Kokonaisrikkipitoisuuden suurempi määrä on voinut johtua väkevämmän ja happamamman kemikaalin vaihdosta, jonka oikea annosmäärä ja asettuminen tarvitsi oman aikansa. MC4-putken kaulan venttiilivuoto mahdollisesti aiheutti ensimmäisen koeajo päivän venttiilin vuodon ja pH:n heittelyn, mikä on myös osaltaan voinut vaikuttaa kokonaisrikkipitoisuuden suurempaan määrään ensimmäisenä koeajopäivänä. Rikkihapon käyttö loppuhapotuksessa ei

vaikuttanut CTMP-priimamassan laatuun, joten rikkihappo voidaan ottaa tänä vuonna käyttöön CTMP-laitoksella.

13 Yhteenveto ja pohdinta

Opinnäytetyössä tutkittiin, onko CTMP-prosessin loppuhapotuksessa käytettävän SO₂-veden vaihdolla rikkihappoon vaikutusta CTMP-priimamassan laatuun. Rikkihapon vaikutuksia massan ajettavuuteen, vaaleuteen, jäännösperoksidiin sekä lujuus- ja kuituominaisuuksiin tutkittiin rikkihapon koeajon aikana laboratoriomittauksilla.

Teoriaosassa käytiin ensin läpi puun rakennetta ja ominaisuuksia, CTMP:n valmistusprosessi ja sen laatuun vaikuttavia tekijöitä. Rikkihapon ja rikkidioksidin kemiaa ja rikkihapon käyttöturvallisuutta käsiteltiin myös teoriaosassa.

Kokeellisessa osassa suunniteltiin ja toteutettiin koeajo käyttäen rikkihappoa CTMP-massan loppuhapotukseen. Rikkihapolle asennettiin oma letku ja pumppu tulemaan samaan annostelupisteeseen, johon rikkidioksidivettä ajetaan. Turvallisuusasiat huomioitiin koeajoa suunniteltaessa, mutta kuitenkin koeajossa turvallisuuteen olisi voinut kiinnittää enemmän huomiota. Olisi pitänyt tarkistaa rikkidioksidivesilinjan putkien materiaali, tiivisteiden haponkestävyys ja mahdolliset vuotokohtat ennen koeajon aloittamista. Letkulla tapahtuva koeajo ja tiivisteiden vuotaminen lisäsivät koeajon vaarallisuutta.

CTMP-priimamassan vaaleutta ja KA4:n CTMP-rungon vaaleutta seurattiin kaksi kertaa päivässä ja CTMP-priiman peroksidipitoisuutta kerran päivässä kahden viikon ajan. CTMP-priiman lujuus- ja kuituominaisuuksia tutkittiin neljästi kahden viikon koeajon aikana. Rikkihapon koeajon aikana saatuja laboratorio-tuloksia verrattiin rikkidioksidiveden käytön aikana saatuihin tuloksiin. Merkittävimpiä CTMP:n laatuun vaikuttavat tekijöitä: freenestä, vaaleutta, vetoindeksiä, bondingia, bulkkia, jäännösperoksidia, sileyttä ja Bauer McNettin kuitujakeita verrattiin keskenään käytettäessä rikkihappoa ja käytettäessä rikkidioksidivettä CTMP-massan loppuhapotuksessa.

Tulosten perusteella rikkihappo ei vaikuttanut CTMP-priimamassan laatuun eikä KA4:n vaaleuteen. Ainut ero rikkidioksidiveteen verrattuna oli suurempi jäännösperoksidin määrä massassa. Tämä ei kuitenkaan vaikuttanut muihin priimamassan laatuominaisuuksiin.

Rikkihappo on voinut mahdollisesti vaikuttaa jossain määrin valkaisussa käytettävään vetyperoksidin annosmäärään tai muihin CTMP valmistuksen osatekijöihin. Seppälä et al. (2002) mukaan suurempi peroksidiannos yleensä jättää enemmän jäännösperoksidia massaan. Peroksidin annosmäärää yritettiin katsoa koeajon ajalta, mutta selviä määriä ei saatu selville. Kuitenkaan ei voida varmasti sanoa, johtuuko suurempi jäännösperoksidin määrä rikkihapon kyvyttömyydestä hajottaa jäljelle jäävää peroksidia rikkidioksidiveden kaltaisesti, suuremmasta peroksidiannoksesta ja siihen vaikuttavista tekijöistä vai molemmista tekijöistä. Suurempi jäännösperoksidin määrä massassa voi mahdollisesti vaikuttaa myös esimerkiksi massan mikrobiologiaan. Tästäkään ei ole kuitenkaan varmaa tietoa eikä näyttöä.

Rikkihapon käyttöä CTMP-massan loppuhapotuksessa voisi tutkia enemmän ja pidemmältä aikaväliltä, jotta saataisiin selville rikkihapon mahdolliset laajemmat vaikutukset CTMP:n valmistuksessa. Rikkihappo aiotaan ottaa käyttöön Stora Enson Imatran tehtailla kuluvan vuoden aikana. Rikkihapolle suunnitellaan oma uusi linja, huomioiden kemikaalin syövyttävyys ja turvallisuusasiat.

Kuvat ja taulukot

Kuva 1 Puun rakenne, vr = vuosiluston raja, ys = ydinsäde, ph = pihkatiehyt (Kärkkäinen 2007, 18), s. 8

Kuva 2 Soluseinän rakenne ja selluloosan, hemiselluloosan sekä ligniinin jakautuminen välilamellissa (Jääskeläinen & Sundqvist 2007, 51; Salmen, Lucander & Härkönen 2009, 45), s. 11

Kuva 3 Nestepakkauskartongin rakenne, s. 14

Kuva 4 Hiokkeen ja hierteen kuidut (Prowledge Oy 2013), s. 15

Kuva 5 CTMP-valmistusprosessi, s. 17

Kuva 6 Hakkeen pesu (Prowledge Oy 2013), s. 20

Kuva 7 Imeytysliuoksen kulku välilamellissa soluhuokosten ja toisen sekundaariseinän läpi (Konn 2006), s. 21

Kuva 8 Ligniinin ja alkalin pääreaktiot imeytysliuoksessa (Konn 2006), s. 22

Kuva 9 Hierron pääperiaate (Prowledge Oy 2013), s.24

Kuva 10 Esilämmitin (Prowledge Oy 2013), s.25

Kuva 11 Hierrejauhimen jauhinterät (Prowledge Oy 2013), s. 26

Kuva 12 Energiaominaiskulutuksen ja jauhatusintensiteetin vaikutukset kuitujen ominaisuuksien kehittymiseen (Huusari 1999, 302), s.28

Kuva 13 Kuumahajotin, s. 30

Kuva 14 Pyörrepuhdistuksen toimintaperiaate (Prowledge Oy 2013), s. 31

Kuva 15 Peroksidivalkaisu (Prowledge 2013), s. 33

Kuva 16 Minolta-vaaleusmittari, s.37

Kuva 17 Freeness-laite, s. 38

Kuva 18 Veto- ja repäisyindeksi freenessin suhteen mekaanisella massalla (Nickull & Pitkänen 2009, 274), s. 40

Kuva 19 Scott Bond repäisylaitte (Kajanto 1998, 215), s. 41

Kuva 20 Rikkidioksidiveden annostelupaikka prosessissa, s. 47

Kuva 21 Rikkihapon haponkestävä ProMinent kalvoannostelupumppu ja haponkestävä Chemo- Tek 2700 BC letku, s. 48

Kuva 22 Haponkestävät suojahanskat, s. 49

Kuva 23 Rikkihapon letkuvirityksiä, s. 50

Kuva 24 Rikkihapon letku kiinnitettynä säiliöautoon, s. 51

Kuva 25 Rikkihapon syövyttämä putki, s. 52

Kuva 26 Jäännösperoksidipitoisuus (g/l), s. 54

Kuva 27 CTMP-priimamassan vaaleus (%), s. 55

Kuva 28 CTMP-priiman pH, s. 56

Kuva 29 KA4 CTMP-rungon vaaleus (%), s. 57

Kuva 30 CTMP priiman freeness (ml), s. 58

Kuva 31 CTMP priiman bulkin arvot (cm^3/g) eri loppuhapotus kemikaaleilla s. 59

Kuva 32 CTMP-priiman bonding –arvot (Jm^2/g), eri loppuhapotus kemikaaleilla s. 59

Kuva 33 CTMP-priiman vetoindeksi-arvot (Nm/g) eri pH:n säätäjillä, s. 60

Kuva 34 Bauer McNettillä eroteltujen kuitujakeiden keskiarvot (%) eri viirakankailla, s.61

Kuva 35 CTMP-priiman sileyys (ml/min), s. 62

Taulukko 1 CTMP-laitoksessa käytettävät laitteet, s. 16

Taulukko 2 Määrittelyjen standardit, s. 53

Lähteet

Boliden Oy 2011. Rikkihaponkäyttöturvallisuustiedote.

<http://chemsoft.boliden.com/BlackBoxInterface.aspx?...Rikkihappo%202011>.

Luettu 12.11.2014.

Dence, C. W. & Omori, S. 1986. A Survey of hydrogen peroxide bleaching of mechanical and chemimechanical pulps- factors affecting brightness. Tappi J. 69:10, 120-124.

Heinemann, S., Vehniäinen, A. 2009. The character and properties of mechanical pulps. Teoksessa Lönnberg, B. (toim.) Papermaking Science and Technology. Mechanical Pulping. Book 5. Jyväskylä: Paperi ja Puu Oy, 476.

Huusari, E. 1999. Refining of shives and coarse fibers. Teoksessa Sundholm, J. (toim.) Papermaking Science and Technology. Mechanical Pulping. Book 5. Jyväskylä: Paperi ja Puu Oy, 302.

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

Jääskeläinen, A.-S. & Sundqvist, H. 2007. Puun rakenne ja kemia. Helsinki: Yliopistokustannus University Press Finland Oy.

Jäkärä, J., Persson, M. & Mårtens, H. 2009. Bleaching of mechanical pulps. Teoksessa Lönnberg, B. (toim.) Papermaking Science and Technology. Mechanical Pulping. Book 5. Jyväskylä: Paperi ja Puu Oy, 367-377.

Kajanto, I. 1998. Structural mechanics of paper and board, Teoksessa Niskanen, K. (toim.) Papermaking Science and Technology. Paper-Physics. Book 16. Jyväskylä: Fapet Oy, 215.

Konn, J. 2006. Process chemistry in chemithermo-mechanical pulping. Väitöskirja. Åbo Akademi University.

Konn, J., Pranovich, A. & Holmbom, B. 2006. CTMP Process Chemistry II Aspen CTMP. Åbo Akademi University.

Kärkkäinen, M. 2007. Puun rakenne ja ominaisuudet. Hämeenlinna: Metsäkustannus Oy.

Laitinen, R. & Toivonen J. 2007. Yleinen ja epäorgaaninen kemia. 17. painos. Helsinki: Hakapaino Oy.

Lehtonen, P. & Lehtonen, P. 2008. Teknisten alojen kemia. WSOY Oppimateriaalit Oy.

Lindholm, C-A. & Kurdin, J. 1999. Chemimechanical pulping. Teoksessa Sundholm, J. (toim.) Papermaking Science and Technology. Mechanical Pulping. Book 5. Helsinki: Paperi ja Puu Oy, 223-247.

Lundin, T. & Vuorio, P. 2009. Reject refining. Teoksessa Lönnberg, B. (toim.) Papermaking Science and Technology. Mechanical Pulping. Book 5. Jyväskylä: Paperi ja Puu Oy, 328-356.

Mediq Suomi Oy 2012. Rikkihapon käyttöturvallisuustiedote. <http://www.mediq.fi/public/dokumenter/MediqSuomi/Labra/Kayttoturvatieotteet/Reagena/Mandelin%20reagenssi%20%20%5BFIN%5D.pdf>.
Luettu 12.11.2014.

Metsäteollisuuden Työnantajaliitto 1981. Hierteen valmistus. Puusta paperiin. M-302. Lappeenranta: Etelä-Saimaan Kustannus Oy.

Nickull, O. & Pitkänen, M. 2009. Chemimechanical pulping. Teoksessa Lönnberg, B. (toim.) Papermaking Science and Technology. Mechanical Pulping. Book 5. Jyväskylä: Paperi ja Puu Oy, 248-275.

ProMinent Finland Oy 2012. Moottorikäyttöinen kalvoannostelupumppu Sigma/1-ohjausmalli S1Cb.

Salmen, L., Lucander, M. & Härkönen, E. Fundamentals of mechanical pulping. Teoksessa Lönnberg, B. (toim.) Papermaking Science and Technology. Mechanical Pulping. Book 5. Jyväskylä: Paperi ja Puu Oy, 45.

Seppälä, E. 2010. Paperin optiset ominaisuudet ja optisten kirkasteiden vaikutus paperin vaaleuteen. Lappeenrannan teknillinen yliopisto. Paperi- ja kuituteknikka. Opinnäytetyö. <http://www.doria.fi/handle/10024/69359>.
Luettu 20.11.2014.

Seppälä, M. J., Klemetti, U., Kortelainen, V., Lyytikäinen, J., Siitonen, H. & Sironen, R. 2002. Kemiallinen metsäteollisuus I. Paperimassan valmistus. 2-1 painos. Opetushallitus. Saarijärvi: Gummerus Kirjapaino Oy.

Sirviö, J. & Tuovinen, O. 2009. Wood raw materials. Teoksessa Lönnberg, B. (toim.) Papermaking Science and Technology. Mechanical pulping. Book 5. Jyväskylä: Paperi ja Puu Oy, 98-108.

Stora Enso 2015. Paperboard guide. <http://assets.storaenso.com/se/renewablepackaging/DownloadDocuments/PaperboardGuide-en.pdf#search=liquid%20packaging%20board>. Luettu 28.3.2015.

Syväoja, K. 2015. Stora Enso, sähköpostikirjeenvaihto.

Tienvieri, T., Vuorio, P., Loisa, M. & Artamo, A. 2009. Termomechanical pulping. Teoksessa Lönnberg, B. (toim.) Papermaking Science and Technology. Mechanical pulping. Book 5. Jyväskylä: Paperi ja Puu Oy, 189-209.

Tienvieri, T., Huusari, E., Sundholm, J., Vuorio, P., Kortelainen, J., Nystedt, H., Artamo, A. 2009. Termomechanical pulping. Teoksessa Sundholm, J. (toim.) Papermaking Science and Technology. Mechanical pulping. Book 5. Jyväskylä: Fapet Oy, 158-221.

Työterveyslaitos 2014. Rikkidioksidin käyttöturvallisuustiedote.
<http://www.ttl.fi/ova/rikkidio.html>. Luettu 12.11.2014.

VTT Tuotteet ja tuotanto. Prowledge Oy 2013. KnowPulp 15.0 -Sellutekniikan ja automaation oppimisympäristö. Saatavissa Stora Enson Intranet.
http://insite.storaenso.com/CDAvgn/cdaMain/0,,1_-3849-16730-,00.html. Luettu 22.11.2014

| CTMP-massan peroksidipitoisuus, H ₂ SO ₄ | | | | | |
|--|-------|---------------------|------|--------------------------------------|-------------|
| pvm. | klo. | Natriumtiosulfaatin | | H ₂ O ₂ g/l | |
| | | kulutus, ml | A | | kulutus, ml |
| 2.12.2014 | 13:15 | | 2,39 | 2,38 | 0,2 |
| 3.12.2014 | 10:04 | | 2,28 | 2,31 | 0,2 |
| 6.12.2014 | 10:05 | | 2,25 | 2,23 | 0,19 |
| 7.12.2014 | 10:05 | | 2,25 | 2,25 | 0,19 |
| 8.12.2014 | 9:55 | | 2,15 | 2,16 | 0,18 |
| 12.12.2014 | 13:40 | | 2 | 2,02 | 0,17 |
| 13.12.2012 | 10:10 | | 1,39 | 1,41 | 0,12 |

Taulukko 3. CTMP priimamassan peroksidipitoisuuden (g/l) tulokset käytettäessä rikkihappoa massan loppuhapotukseen

| CTMP-massan peroksidipitoisuus, SO ₂ -vesi | | | | |
|---|-------|---------------------|------|--------------------------------------|
| pvm. | klo. | Natriumtiosulfaatin | | H ₂ O ₂ g/l |
| | | kulutus, ml | A | |
| 29.12.2014 | 9:54 | | 0,58 | 0,05 |
| 30.12.2014 | 9:52 | | 0,71 | 0,06 |
| 31.12.2015 | 9:48 | | 1,22 | 0,1 |
| 2.1.2015 | 9:50 | | 1,14 | 0,10 |
| 3.1.2015 | 10:00 | | 0,90 | 0,08 |
| 4.1.2015 | 10:00 | | 1,00 | 0,09 |
| 5.1.2015 | 9:55 | | 0,79 | 0,07 |
| 7.1.2015 | 9:50 | | 0,88 | 0,07 |
| 8.1.2015 | 10:18 | | 0,68 | 0,06 |
| 9.1.2015 | 9:53 | | 0,69 | 0,06 |
| 10.1.2015 | 10:00 | | 0,66 | 0,06 |

Taulukko 4. CTMP priimamassan peroksidipitoisuus (g/l) käytettäessä SO₂-vettä massan loppuhapotukseen

| CTMP MC4, H ₂ SO ₄ | | | | |
|--|-----------|---------|---------|---------|
| | Vaaleus % | | pH | |
| pvm. | 1.näyte | 2.näyte | 1.näyte | 2.näyte |
| 2.12.2014 | 75,73 | | 6,08 | |
| 3.12.2014 | 76,32 | 76,38 | 6,25 | 5,89 |
| 4.12.2014 | 76,97 | 76,92 | 5,95 | 6,2 |
| 5.12.2014 | 75,51 | 75,43 | 6,5 | 6,24 |
| 7.12.2014 | 75,66 | 76,02 | 6,9 | 6,8 |
| 8.12.2014 | 75,62 | 75,59 | 6,39 | 6,16 |
| 9.12.2014 | 76,24 | 76,95 | 5,94 | 5,21 |
| 12.12.2014 | 77,1 | 77,02 | 6,2 | 6,08 |

Taulukko 5. CTMP priimamassan vaaleuden (%) tulokset käytettäessä rikkihappoa massan loppuhapotukseen

| CTMP MC4, SO ₂ -vesi | | | | |
|---------------------------------|-----------|---------|---------|---------|
| | Vaaleus % | | pH | |
| pvm. | 1.näyte | 2.näyte | 1.näyte | 2.näyte |
| 29.12.2014 | 76,51 | 76,81 | 6,7 | 6,54 |
| 30.12.2014 | 75,62 | 76,04 | 6,7 | 6,6 |
| 31.12.2014 | 75,59 | 75,34 | 6,34 | 6,67 |
| 2.1.2015 | 75,57 | 75,4 | 6,8 | 6,7 |
| 5.1.2015 | 75,4 | 75,43 | 6,8 | 6,8 |
| 7.1.2015 | 75,66 | 75,51 | 6,9 | 6,8 |
| 8.1.2015 | 76,61 | 76,2 | 6,9 | 6,7 |
| 9.1.2015 | 75,4 | 75,63 | 6,8 | 6,7 |

Taulukko 6. CTMP priimamassan vaaleus (%) käytettäessä SO₂-vettä massan loppuhapotukseen

| Rikkihappo onlinen vaaleus ja pH | | |
|----------------------------------|---------|------|
| | Vaaleus | pH |
| 2.12.2014 | 75,5 | 6 |
| 3.12.2014 | 74,69 | 6 |
| 3.12.2014 | 75,69 | 6 |
| 4.12.2014 | 74,69 | 6 |
| 5.12.2014 | 75,65 | 6,19 |
| 5.12.2014 | 75,06 | 6,19 |
| 6.12.2014 | 75,4 | 6,19 |
| 7.12.2014 | 75,59 | 6,3 |
| 8.12.2014 | 73,8 | 6 |
| 8.12.2014 | 75,5 | 6,09 |
| 9.12.2014 | 75,1 | 6,1 |
| 10.12.2014 | 75,1 | 6,1 |
| 11.12.2014 | 75,1 | 6,1 |
| 12.12.2014 | 75,1 | 6,1 |
| 13.12.2014 | 74,9 | 6,1 |
| 14.12.2014 | 74,9 | 6,3 |

Taulukko 7. Rikkihapon koeajon aikaiset vaaleuden ja pH:n online –arvot

| SO ₂ -vesi online vaaleus ja pH | | |
|--|---------|------|
| | Vaaleus | pH |
| 29.12.2014 | 75,59 | 6,69 |
| 30.12.2014 | 75,59 | 7,09 |
| 31.12.2014 | 75 | 6,59 |
| 1.1.2015 | 75,1 | 6,3 |
| 1.1.2015 | 74,6 | 6,5 |
| 2.1.2015 | 75,1 | 6,3 |
| 3.1.2015 | 75,4 | 6,3 |
| 4.1.2015 | 75,4 | 6,3 |
| 5.1.2015 | 74,5 | 6,3 |
| 6.1.2015 | 75 | 6,3 |
| 7.1.2015 | 75,1 | 6,3 |
| 8.1.2015 | 75,9 | 6,3 |
| 9.1.2015 | 75,1 | 6,3 |
| 10.1.2015 | 75,3 | 6,3 |
| 11.1.2015 | 75,09 | 5,9 |
| 12.1.2015 | 74,9 | 6,1 |

Taulukko 8. Rikkidioksidiveden käytön aikaiset vaaleuden ja pH:n online-arvot

| KA4 | | CTMP- runko, H ₂ SO ₄ | | |
|------------|-----------|---|---------|---------|
| | Vaaleus % | | pH | |
| pvm. | 1.näyte | 2.näyte | 1.näyte | 2.näyte |
| 3.12.2014 | 73,67 | 73,67 | 10,06 | 10,06 |
| 4.12.2014 | 74,47 | | 9,82 | |
| 8.12.2014 | 73,29 | 73,28 | 9,77 | 9,98 |
| 12.12.2014 | 72,48 | 72,61 | 9,51 | 9,5 |

Taulukko 9. CTMP rungon vaaleuden (%) tulokset (KA4) käytettäessä rikkihappoa massan loppuhapotukseen

| KA4 | | CTMP-runko, SO ₂ -vesi | | |
|------------|-----------|-----------------------------------|---------|---------|
| | Vaaleus % | | pH | |
| pvm. | 1.näyte | 2.näyte | 1.näyte | 2.näyte |
| 29.12.2014 | 73,13 | 72,88 | 10,17 | 10,27 |
| 30.12.2014 | 73,2 | 73,12 | 10,04 | 9,77 |
| 31.12.2014 | 72,75 | 72,88 | 9,89 | 9,99 |
| 2.1.2015 | 73,74 | 73,47 | 9,9 | 10 |
| 7.1.2015 | 72,83 | 72,56 | 9,8 | 9,91 |
| 8.1.2015 | 72,65 | 72,75 | 10 | 10,02 |
| 9.1.2015 | 72,94 | 72,96 | 9,98 | 10,15 |

Taulukko 10. CTMP rungon vaaleuden (%) tulokset käytettäessä SO₂-vettä massan loppuhapotukseen.

| Rikkihappo koeajo CTMP priiman freeness 2.12.14- 14.12.14 | | |
|--|-------------|--------------------|
| pvm. | klo. | Freeness ml |
| 3.12.2014 | 6:02 | 588 |
| 3.12.2014 | 15:42 | 570 |
| 5.12.2014 | 13:57 | 535 |
| 5.12.2014 | 22:07 | 550 |
| 6.12.2014 | 22:18 | 538 |
| 7.12.2014 | 7:40 | 512 |
| 8.12.2014 | 6:57 | 540 |
| 9.12.2014 | 1:23 | 550 |
| 13.12.2014 | 16:20 | 510 |
| 14.12.2014 | 14:05 | 518 |

Taulukko 11. CTMP priimamassan freenessen (ml) tulokset rikkihapon koeajon aikana

| Rikkidioksidivesi CTMP priiman freeness 29.12.14- 11.1.15 | | |
|--|-------------|--------------------|
| pvm. | klo. | Freeness ml |
| 29.12.2015 | 7:56 | 470 |
| 30.12.2015 | 16:09 | 532 |
| 31.12.2015 | 8:10 | 540 |
| 1.1.2016 | 7:54 | 530 |
| 2.1.2016 | 7:06 | 512 |
| 3.1.2016 | 17:54 | 496 |
| 4.1.2016 | 16:16 | 496 |
| 5.1.2016 | 0:17 | 540 |
| 6.1.2016 | 0:01 | 540 |
| 7.1.2016 | 16:54 | 512 |
| 8.1.2016 | 0:06 | 525 |
| 9.1.2016 | 15:17 | 530 |
| 10.1.2016 | 6:12 | 540 |
| 11.1.2016 | 6:47 | 505 |

Taulukko 12. CTMP priimamassan freeness rikkidioksidiveden käytön aikana

| Määrittämys | Yksikkö | MC4 2.12.14 klo 15:15 | MC4 3.12.14 klo 9:20 | MC4 4.12.14 klo 13:21 | MC4 8.12.2014 klo 9:00 |
|-----------------------|----------------------|--------------------------------|----------------------------|--------------------------------|------------------------------|
| Sakeus | % | 9,92 | 9,29 | 10,92 | 10,19 |
| Freeness | ml | 582 | 558 | 472 | 544,5 |
| Bauer McNett 30 | % | 54 | 55,2 | 54,5 | 49,6 |
| Bauer McNett 50 | % | 14,8 | 14,9 | 15,7 | 15,5 |
| Bauer McNett 100 | % | 6,3 | 6,2 | 7,5 | 7,5 |
| Bauer McNett 200 | % | 4,2 | 4,3 | 4,7 | 5,5 |
| Bauer McNett häviö | % | 20,7 | 19,4 | 17,6 | 21,9 |
| m ² -paino | g/m ² | 66,83 | 66,53 | 66,69 | |
| Paksuus | µm | 1147 | 1079 | 1026 | |
| Bulkki | cm ³ /g | 3,43 | 3,22 | 3,08 | 3,149 |
| Sileys | ml/min | 2447 | 2233 | 2255 | 2498 |
| Vetolujuus | kNm | 1,26 | 1,53 | 1,67 | |
| Vetoindeksi | mNm ² /g | 18,85 | 23 | 25,04 | 21,8 |
| Repäisyjuuus | mN | 487 | 549 | 523 | |
| Repäisyindeksi | mNm ² /g | 7,29 | 8,25 | 7,84 | 6,71 |
| Puhkaisulujuus | kPa | 67 | 73 | 92 | |
| Puhkaisuindeksi | kPam ² /g | 1 | 1,1 | 1,38 | 1,14 |
| Bonding | J/m ² | 82 | 89 | 99 | 83 |
| Heksanaali | ng/g | 154,1 | 110,6 | - | |
| Styreeni | ng/g | 20,1 | - | - | |
| a-pineeni | ng/g | 26,3 | 66,4 | - | |
| Kokonaishaihtuvat | ng/g | 2277 | 1427 | - | |

Taulukko 13. CTMP priimamassan kuitu- ja lujuusominaisuudet sekä muut tulokset rikkihapon koeajon aikana

| | | Priima 1 2.12.14 | Priima 2 3.12.14 | Priima 3 4.12.14 |
|---------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Kuidun aritm. keskipituus | mm | 0,82 | 0,80 | 0,76 |
| Kuidupituus | mm | 1,85 | 1,82 | 1,70 |
| Kuidun massapaino | mm | 2,83 | 2,82 | 2,65 |
| Hienoaines aritm. | % | 20,85 | 21,19 | 21,92 |
| Hienoaines | % | 3,16 | 3,33 | 3,61 |
| Kuidun leveys | µm | 26,7 | 26,5 | 25,8 |
| Kuidun paksuus | µm | 8,1 | 8,1 | 7,9 |
| Kuidun pinta-ala | µm ² | 573,3 | 581,4 | 561,5 |
| Kuidun tilavuus | 10*6µm ³ | 0,869 | 0,875 | 0,821 |
| Kuidun kiharuuus | % | 11,5 | 11,1 | 11,4 |

Taulukko 14. Rikkihapon fiberlabtulokset

| MC4 | Kok. S | Cu | Fe | Mn |
|------------------|--------|-------|-------|-------|
| priima | mg/kg | mg/kg | mg/kg | mg/kg |
| 2.12. klo. 15:15 | 3220 | <0,25 | 2,1 | 0,88 |
| 3.12. klo. 9:20 | 1560 | <0,25 | 1,1 | 1,0 |
| 4.12 klo. 10:00 | 1661 | <0,25 | 2,13 | 0,43 |
| 8.12 klo. 10:00 | 1669 | <0,25 | 2,98 | 0,94 |

Taulukko 15. Rikkihappo koeajon vesi ja hivenaineanalyysit, Kok S kokonaisrikkipitoisuus, kupari-, rauta- ja mangaanipitoisuudet

Liite 6
1 (2)

| Määrittäminen | Yksikkö | MC4 | MC4 | MC4 | MC4 | MC4 | MC4 | MC4 | MC4 |
|-----------------------|----------------------|------------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|
| | | 3.11.2012 klo 10:00 | 10.11.14 klo 15:15 | 25.11.14 klo 9:20 | 1.12.14 klo 13:21 | 15.12.14 klo 9:00 | 22.12.14 klo 15:15 | 29.12.14 klo 9:20 | 12.1.2015 klo 9:00 |
| Sakeus | % | 10,56 | 11,46 | 10,51 | 11 | 10,96 | 11,86 | 10,75 | 10,3 |
| Freeness | ml | 529 | 560 | 517 | 604 | 470 | 478 | 470 | 560 |
| Bauer McNett 30 | % | 55,3 | 63,8 | 61,5 | 57,4 | 56,5 | 59,5 | 58,7 | 54,7 |
| Bauer McNett 50 | % | 14,3 | 15,2 | 12,9 | 13,1 | 15 | 11,7 | 15,9 | 19 |
| Bauer McNett 100 | % | 6,3 | 5,9 | 9,6 | 6,3 | 6,9 | 5,3 | 7,4 | 8,8 |
| Bauer McNett 200 | % | 4,3 | 4 | 5,3 | 4,1 | 5,1 | 4,2 | 5,5 | 5 |
| Bauer McNett häviö | % | 19,8 | 11,1 | 10,7 | 19,1 | 16,5 | 19,3 | 12,5 | 12,5 |
| m ² -paino | g/m ² | 69,4 | 65,1 | 66,7 | 66,9 | 60,9 | | 63,2 | |
| Bulkki | cm ³ /g | 3,17 | 3,19 | 3,14 | 3,36 | 2,92 | | 3,16 | |
| Sileys | ml/min | 2543 | 2580 | 2437 | 2520 | 2498 | 2116 | | 2537 |
| Vetoindeksi | mNm ² /g | 27,38 | 28,13 | 21,36 | 19,87 | 25,79 | | 25,46 | |
| Repäisyindeksi | mNm ² /g | 8,65 | 8,15 | 7,06 | 7,74 | 6,93 | | 7,83 | |
| Puhkaisuindeksi | kPam ² /g | 1,14 | 1,11 | 1,33 | 1,11 | 1,39 | | 0,8 | |
| Bonding | J/m ² | 83 | 100 | 89 | 84 | 104 | | 100 | |
| a-pineeni | ng/g | 48 | 29 | 26 | 31 | 62 | 45 | 29 | 31 |
| Kokonaishaihtuvat | ng/g | 1092 | 907 | 945 | 976 | 904 | 1628 | 731 | 1035 |

Taulukko 16. CTMP priimamassan kuitu- ja lujuusominaisuudet sekä muut tulokset rikkidioksidiveden käytön aikana

| Rikkidioksidiveden fiberlab-tulokset | | 10.11.2014 | 25.11.2014 | 1.12.2014 | 15.12.2014 | 22.12.2014 | 29.12.2014 | 12.1.2015 |
|--------------------------------------|---------------------------------|------------|------------|-----------|------------|------------|------------|-----------|
| Kuidun aritm. keskipituus | mm | 0,83 | 0,81 | 0,81 | 0,82 | 0,93 | 0,79 | 0,80 |
| Kuidun pituus | mm | 1,81 | 1,80 | 1,85 | 1,78 | 2,03 | 1,72 | 1,51 |
| Kuidun massap. | mm | 2,85 | 2,76 | 2,87 | 2,66 | 2,93 | 2,63 | 2,14 |
| Hienoaines aritm. | % | 22,1 | 20,4 | 22,1 | 19,8 | 19,1 | 20,1 | 19,0 |
| Hienoaines | % | 3,20 | 3,20 | 3,40 | 3,0 | 2,59 | 3,2 | 3,09 |
| Kuidun leveys | µm | 27,1 | 26,7 | 26,5 | 26,8 | 27 | 26,2 | 26,3 |
| Kuidun paksuus | µm | 8,3 | 8,1 | 8 | 8,1 | 8,3 | 8 | 7,3 |
| Kuidun pinta-ala | µm ² | 611 | 589,7 | | 569,5 | 595,7 | 576 | 481,3 |
| Kuidun tilavuus | 10 ⁶ µm ³ | 1 | 0,89 | 0,88 | 0,86 | 1,03 | 0,86 | 0,65 |
| Kuidun kiharus | % | 11 | 10,9 | 11,4 | 11 | 11 | 11,7 | 8,5 |

Taulukko. 17. Rikkidioksidiveden fiberlabtulokset 10.11.2014 - 12.1.2015

| MC4 priima | Kok. S mg/kg | Cu mg/kg | Fe mg/kg | Mn mg/kg |
|------------------|-----------------|-------------|-------------|-------------|
| 1.12. klo. 10:00 | 1670 | <0,25 | 2,01 | 0,81 |
| 15.12 klo. 10:00 | 1535 | <0,25 | 1,63 | 0,63 |
| 22.12 klo. 10:00 | 1768 | <0,25 | 2,09 | 0,31 |
| 29.12 klo. 10:00 | 1796 | <0,25 | 2,56 | 0,38 |

Taulukko 18. Rikkidioksidiveden vesi- ja hivenaineanalyysi, kokonaisrikkipitoisuus, kupari-, rauta- ja mangaanipitoisuudet

Määrittäykset

Vaaleuden määrittäminen

Vaaleuden mittaamiseen käytettiin Stora Enson intranetin laatupalveluiden CTMP-massan vaaleuden määrittämissuositusta, joka soveltaa SCAN-P 3:75, SCAN-6 1:61 standardeja. Ohjeen mukaan CTMP -massan vaaleus tulisi määrittää kuumahajotetusta massasta eli massasta, josta latenssi on poistettu. Latenssi poistetaan latenssinpoistolaitteella ennen näytteiden ottoa, jotta kuidun todelliset ominaisuudet saataisiin selville.

Kuitenkaan kuumahajotuksella ei ole todettu olevan suurta merkitystä vaaleuteen, koska näyte otetaan priimamassasta, jolle on jo kertaalleen tehty kuumahajotus. Vaaleutta määritettiin massasta, jolle tehtiin ensin kuumahajotus ja ilman kuumahajotusta. Tuloksissa ei ollut merkittävää eroa.

Ennen kuumahajotusta ohjeen mukaan tulisi määrittää myös massan sakeus. Sakeus pystyttiin katsomaan DNA-automaatio-ohjelmasta, joka näytti sakeuden vaihtelun prosessin mukaan online- tietona. Pienet heitot sakeuksissa ei vaikuttanut merkittävästi vaaleuteen tehtyjen koeanalyysien perusteella, joten voitiin olettaa sakeuden olevan noin 10 %. Vaaleusanalyysia varten massaa otettiin 100g ja se laimennettiin litraan vettä. Näyte imusuodatettiin Buchner-suppilossa (Kuva 26) suodatinpaperin päällä. Imusuodatettu näyte laitettiin imukartonkien väliin suodatinpapereineen Haage -alipainekuivaimeen (Kuva 26) 10 minuutiksi. Vaaleus mitattiin kuivatusta näytteestä kolmesta kohtaa Minolta-vaaleusmittarilla (Kuva 26) näytteen ollessa kahden imukartongin päällä.



Kuva 26. Buncher suppilot, Haage -alipainekuivain ja Minolta–vaaleusmittari.

Peroksidipitoisuuden määrittäminen

Peroksidijäämä tutkittiin CTMP-massasta MC4:n näytteenottopisteestä. Laboratoriohenkilöstö teki päivittäin peroksidijäämämittauksen. Peroksidijäämä mitattiin laittamalla näytteen sekaan rikkihappoliuosta ja kaliumjodidiliuosta sekä tippa ammoniummolybdaattiliuosta ja muutama tippa tärkkelysliuosta. Näyte titrattiin natriumtiosulfaattiliuoksella värittömäksi. Tulos saatiin natriumtiosulfaattiliuoksen kulutus huomioon ottaen seuraavasta kaavasta:

$$x = \frac{E \times m \times V}{a}, \text{ missä} \quad (26)$$

m = Titrausliuoksen normalisuus $0,1 \text{ N}$

V = $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:n kulutus, ml

a = Näytemäärä, ml

$$x = \frac{17 \times 0,1 \times V}{20} = \frac{1,7 \times V}{20} = 0,085 \times V \quad (27)$$

Freeneksen määrittäminen

Canadian standard-freeness-luku (CSF) on massan vesilietteen suotautumiskyvyn mitta. Freeness määritetään ISO 5267-2:2001 standardin mukaan. Freeness on massan suotautumisnopeudelle määritelty suhteellinen luku. Määritelmä on tehty mittalaitteen rakenteen kautta. Freeness mitataan suotauttamalla freeness -laitteen siivilälle 1l sulppua, jonka sakeus on 3g/l. Freeneksen suodostilavuus ilmoitetaan millilitroina ja luku on sitä pienempi mitä hitaammin massa suotautuu. Suotautumisvastukseen verrattuna freeness-luku on kääntäen verrannollinen.

Vetolujuuden ja venymän määrittäminen

Vetolujuus määrittää, kuinka hyvin kuidut ovat sitoutuneet toisiinsa sen jälkeen, kun niiden välinen vesikerros haihdutetaan pois. Vetolujuus ja venymä määritetään ISO 1924-3:2005 standardia soveltaen. Näytteen vetolujuuden (kN/m), vetojäykkyyden (kN/m) ja venymän (%) mittaamiseen käytetään joko Alwetron TH-1 tai L&W SE 064- vetolujuuslaitteita. Halutessa arvoista voidaan laskea myös kimmokerroin (MPa). Määrittäessä vakionopeus on 100mm/min ja kiinnityspituus on 100mm.

Bonding-määrittäminen

Bonding-määrittämisessä tutkitaan paperin tai kartongin palstautumislujutta, joka soveltaa Tappi 569 om-09 standardia. Palstautumislujuus (J/m^2) mitataan työmäärästä, jota tarvitaan näytteen halkaisemiseen tason suunnassa tai erottamaan kerrokset toisistaan. Määrittäminen tehdään HUYGEN-palstautumislujuuslaitteella.

Bulkin määrittäminen

Bulki kuvaa paperin jäykkyyttä ja se määritetään 0,01 tarkkuudella seuraavasta kaavasta:

$$\frac{\text{Bulki}(\text{cm}^3)}{g} = \frac{\text{Paksuus}(\mu\text{m})}{\text{neliöpaino}(\frac{g}{\text{m}^2})} \quad (28)$$

Näytteen neliöpaino määritetään leikkaamalla 100 cm² stanssilla yksi neliöpaino näyte/arkki (13 kpl). Laita-ärkeissa näyte otetaan keskeltä arkkiä, muissa arkeissa kohdalla ei ole merkitystä. Arkkit punnitaan nipussa ja lasketaan tulos seuraavan kaavan mukaan:

$$\text{neliöpaino}(\frac{g}{\text{m}^2}) = \frac{\text{näytepinon paino}(g)}{\text{näytepinon pinta-ala}(\text{m}^2)} \quad (29)$$

Näytteet voi halutessa punnita myös erikseen, jolloin kaava on:

$$\text{neliöpaino}(\frac{g}{\text{m}^2}) = 100 \times \text{kiekon paino} \quad (30)$$

Sileyden määrittäminen

Sileys määritetään joko DIN 53108- tai SCAN-P 84:01 ja SCAN-P 21 standardien mukaan. Sileys määritetään arkeista L&W Bendtsen SE 164 mittarilla, joka mittaa erityyppisten paperien ja kartonkien karheuden ja kokoonpuristuvuuden Bendtsen-menetelmällä. Menetelmä mittaa omalla painollaan muodostuvan standardin mukaisen puristuspaineen (98 kPa). Ilmanpaine mitattaessa on 1,47 kPa, joka rekisteröidään tarkkuusanturilla virtauksen kanssa yhtä aikaa. Ilmanpaine voi olla myös ei normien mukainen. Kompensoidulla mittauksella ilmanvirtaus lasketaan todellinen ilmanpaine mittapäässä huomioon ottaen seuraavalla kaavalla.

$$\text{Kompensoitu virtaus} = \frac{1,47 \times \text{mitattu virtaus}}{\text{painemittapäässä}} \quad (31)$$

Kompensoimaton mittaus lasketaan niin, että se vastaa perinteisellä Bendtsen-mittarilla saatavaa arvoa. Kokoonpuristuvuuden mittauksessa käytetään ensin normaalia puristuspainetta, jonka jälkeen laite laskee lisäpainon. Lisäpaino kohoittaa puristuspaineen arvoon 490 kPa, ja toistaa mittauksen uudella paineella. Kokoonpuristuvuus lasketaan ja tulostetaan mittaustuloksen prosentuaalisena muutoksena normaalilla puristuspainella tehtyyn mittaukseen seuraavan kaavan (32) mukaan.

$$K = 100 \times (G1 - G2)/G1 \quad (32)$$

Normaalilla ja korotetulla paineella mitattujen karheuksien suhteena kokoonpuristus lasketaan seuraavalla kaavalla (33).

$$\left[K = \frac{G1}{G2} \right] \quad (33)$$

Käytettävä menetelmä valitaan tietokoneella ja asetuksissa on alkutilanteessa prosentuaalisena muutoksena laskettu kokoonpuristuvuus.

Bauer McNett kuitujakauman määrittäminen

Bauer McNett kuitujakauma määritetään SCAN-M 6:69 standardin mukaan. Massasulppu lajitellaan jakeisiin pystysuorassa olevien viirojen avulla jatkuvasti sekoittaen. Viirakankaan numero on asteittain suureneva ja viirat on asennettu kytkettyihin astioihin sarjaan. Alkuperäisen näytteen kuivapainosta ilmoitetaan ja määritetään kuitumäärä, joka on läpäissyt ja pidätynyt kaikille viiroille. Tulos lasketaan seuraavalla kaavalla:

$$\left[\frac{(A-B)}{C} \right] \times 100 = \%, \text{ missä} \quad (34)$$

A = tikkujen + paperin paino

B = paperin paino

C = massasulpun määrä abs. kuivana, g.