

Kemitermomekaanisen massan valkaisu

Pro gradu -tutkielma

Jyväskylän yliopisto

Kemian laitos

Soveltavan kemian osasto

08.12.2017

Satu Suuronen

Tiivistelmä

Tämän pro gradu -tutkielman tarkoituksena oli perehtyä valkaistun kemitermomekaanisen massan (BCTMP) valmistukseen, sen valkaisuun sekä tuotetun massan ominaisuuksiin. Erityisesti työssä käsiteltiin erilaisia valkaisukemikaaleja sekä valkaisutapoja. BCTMP:n valmistuksessa käytetyt kemikaalit ovat avainasemassa massan valmistuksen energiankulutuksessa sekä haluttujen ominaisuuksien saavuttamisessa.

Verrattuna kemiallisen massan valmistukseen, mekaanisessa massassa siihen jätettävä ligniini teettää prosessissa haastetta. Puuainekseen jätettynä ligniini takaa massaan korkean saannon, jopa yli 90 %, mutta alentaa sen vaaleutta. Ligniinin värilliset kromoforiset ryhmät pyritään muuntamaan värittömään muotoonsa valkaisun avulla. Tällä hetkellä käytetyin menetelmä on hapettava valkaisu peroksidilla 2-vaiheisesti. Peroksidin tiedetään kuitenkin syövän bulkkia, jonka vuoksi rinnalle tai tilalle etsitään valkaisukeinoja esimerkiksi pelkistävästä kemikaaleista. Muita prosessissa oleellisia vaiheita massan ominaisuuksien kannalta ovat imeytys, jauhatus ja lajittelu.

BCTMP:a käytetään paljon monikerroksisen taivekartongin keskikerroksessa. Taivekartongin kannalta tärkeitä ja seurattuja ominaisuuksia ovat bulkki, palstautumislujuus sekä optiset ominaisuudet kuten vaaleus, valonsironta ja opasiteetti. Kaikkiin näihin vaikuttaa suuresti imeytyksessä ja valkaisussa käytettävät kemikaalit, jonka vuoksi valkaisun optimoinnin voi sanoa olevan äärimmäisen tärkeä osa-alue ajatellen koko prosessia. Kuluttajien halutessa koko ajan kevyempää ja vaaleampaa lopputuotetta pitää massan valmistuksen kehittyä rinnalla vastaamaan sille asetettuihin tavoitteisiin.

Esipuhe

Tämä pro gradu -tutkielma on tehty syksyllä 2017 Metsä Board Oy:lle Research and Product Development osastolle yhteistyössä Metsä Board Kaskisen BCTMP-tehtaan ja Kemiran kanssa. Lähteinä työssä on käytetty useita alan teoksia sekä artikkeleita, joiden pohjalta oli helppo koota kokonaisuus aiheen ympärille.

Työn ohjaajina toimivat Metsä Boardilta DI Pirkko Syrjälä ja DI Timo Rissanen sekä Kemiralta TkT Jonas Konn. Työn tarkastajana toimi Jyväskylän yliopiston professori Raimo Alén. Haluan kiittää Metsä Board Oy:tä äärimmäisen mielenkiintoisesta ja ajankohtaisesta aiheesta sekä työhön saamastani taloudellisesta tuesta. Haluan kiittää kaikkia ohjaajiani sekä Raimoa saamistani neuvoista ja tiedoista sekä sujuvasta ja innostavasta ohjauksesta työn parissa.

Lopuksi suuri kiitos perheelleni, ystäväilleni ja Juhanille kaikesta saamastani tuesta opintojeni aikana ja erityisesti tämän työn parissa.

Jyväskylässä 08.12.2017

Satu Suuronen

Sisällysluettelo

Tiivistelmä.....	i
Esipuhe.....	ii
Sisällysluettelo	iii
Käytetyt lyhenteet	v
1 Johdanto	1
2 Puuaines	2
2.1 Yleiset puun ominaisuudet	2
2.2 Kemiallinen koostumus.....	4
3 Valkaistun kemitermomekaanisen massanvalmistuksen prosessi.....	11
3.1 Esikäsitteily	12
3.1.1 Kuorinta, haketus ja seulonta	12
3.1.2 Hakkeen lämmitys ja pesu.....	15
3.1.3 Hakkeen höyrytys ja imeytys	15
3.2 Jauhatus	18
3.2.1 Esilämmitys.....	18
3.2.2 Jauhatus	18
3.2.3 Kuituseinämien käyttäytyminen.....	20
3.2.4 Jauhatusenergia ja syöttösakeus	22
3.2.5 Uuteaineiden käyttäytyminen.....	23
3.3 Jälkikäsitteily.....	24
3.3.1 Latenssin poisto.....	24
3.3.2 Lajittelu ja puhdistus	25
3.3.3 Rejektin käsittely.....	26
3.3.4 Valkaisu ja pesu	27
3.3.5 Kuivaus ja paalaus.....	29
4 Valkaisu.....	31
4.1 Ligniiniä säästävä valkaisu.....	31
4.2 Yleiskemikaalit	33
4.2.1 Natriumbisulfiitti.....	33
4.2.2 Ditioniitti	34
4.2.3 Natriumboorihydridi.....	35
4.2.4 Peroksidi.....	35
4.2.5 Peretikkahappo	36
4.2.6 Otsoni	36

4.2.7 Natriumhydroksidi	37
4.2.8 Magnesiumhydroksidi	37
4.2.9 Karbonaatti	38
4.2.10 Stabilointiaineet	38
4.2.11 Kelatointiaineet	39
4.2.12 Loppuhapotuskemikaalit	39
4.3 Ditioniittivalkaisu	40
4.3.1 Reaktiot	40
4.3.2 Muuttujat	41
4.3.3 Valkaisutavat	45
4.4 Peroksidivalkaisu	47
4.4.1 Reaktiot	47
4.4.2 Muuttujat	48
4.4.3 Valkaisutavat	55
4.5 2-vaiheinen peroksidi- ja ditioniittivalkaisu	58
5 Valkaistun kemitermomekaanisen massan ominaisuudet	60
5.1 Optiset ominaisuudet	60
5.1.1 Vaaleus	61
5.1.2 Opasiteetti	62
5.1.3 Väri/ sävyt	63
5.1.4 Valonsironta ja -absorptio	64
5.2 Lujuusominaisuudet	65
5.2.1 Palstautumisljuuus	65
5.2.2 Vetoljuuus	66
5.2.3 Repäisyljuuus	67
5.3 Muut ominaisuudet	68
5.3.1 Bulkki	68
5.3.2 Freeness	69
5.3.3 Uuteainepitoisuus	70
5.3.4 Tikut	70
5.3.5 Kuidunpituus	71
5.3.6 pH	72
5.3.7 Johtokyky	72
5.3.8 Haju ja maku	72
5.3.9 Vaaleuden pysyvyys	73
Yhteenveto	74
Kirjallisuusviitteet	75

Käytetyt lyhenteet

AAS	atomic absorption spectroscopy, atomiabsorptiospektroskopia
APMP	alkaline-peroxide mechanical pulp, alkalinen peroksidi mekaaninen massa
BCTMP	bleached chemithermomechanical pulp, valkaistu kemitermomekaaninen massa
CIE	Commission Internationale de l'Eclairage
CMP	chemimechanical pulp, kemimekaaninen hierre
CRMP	chemirefiner mechanical pulp, kemiallinen hakemassa
CSF	Canadian Standard Freeness
CTMP	chemithermomechanical pulp, kemitermomekaaninen hierre
DCS	dissolved and colloidal substances, liuennut ja kolloidinen aines
DTPA	diethylene triamine penta-acetic acid, dietyleenitriamiinipentaetikkahappo
DTPMPA	diethylene triamine pentamethylene phosphonic acid, dietyleenitriamiinipentametyleenifosfonihappo
EDTA	ethylene diamine tetra-acetic acid, etyleenidiamiinitetraetikkahappo
GC-MS	gas chromatograph-mass spectrometry, kaasukromatografi-massaspektrometri
H ₂ O ₂	hydrogen peroxide, vetyperoksidi
HVIL	hapetettu viherlipeä
ISO	International Standard Organisation
ML	middle lamella, välilamelli
Na ₂ CO ₃	sodium carbonate, natriumkarbonaatti, karbonaatti
NaHSO ₃	sodium bisulphite, natriumbisulfiitti, bisulfiitti
NaOH	sodium hydroxide, natriumhydroksidi, lipeä
NaPHA	sodium poly(α -hydroxyacrylate), poly- α -hydroksiakrylaatti

NTA	nitrilotriacetic acid, nitrilotrietikkahappo
PGW	pressure groundwood, paineistettu hioke
PHA	poly(α -hydroxyacrylic acid), poly- α -hydroksiakryylihappo
RMP	refiner mechanical pulp, hakemassa
S ₁ -S ₃	secondary fibre wall layers, sekundaarisoluseinäkerrokset
SCAN	Scandinavian Pulp and Paper and Board Testing Committee
SGW	stone-groundwood, hioke
TAPPI	Technical Association of the Pulp and Paper Industry
TMP	thermomechanical pulp, termomekaaninen hierre
TOC	total organic carbon, orgaaninen kokonaishiili
W	warty layer, kyhmykerros

1 Johdanto

Pakkausmateriaalien tuotanto on yhteiskunnan muutosten myötä lähtenyt nopeaan kasvuun, kun markkinat siirtyvät kasvavissa määrin postimyyntiin perinteisen kaupassa käynnin sijaan.¹

² Erityisesti ohut taivekartonki on kysytty pakkausmateriaali, koska keveytensä ansiosta siitä saadaan koteloita isommillekin tuotteille elintarvikkeiden, tupakan ja kosmetiikan piiristä. Taivekartongin rakenteessa suurin osa on valkaistua kemitermomekaanista massaa (BCTMP), jossa keveys haetaan massan bulkkisen rakenteen kautta. BCTMP:aa valmistavat tehtaat panostavat tällä hetkellä suuresti massan bulkin kehittämiseen säilyttämällä muut halutut ominaisuudet, kuten vaaleus ja lujuus.

Mekaanisen massan valmistus eroaa monin tavoin kemiallisen massan eli sellun tuotannosta.³

⁵ Aiemmin suurelta osin käytetty havupuu on saanut väistyä mekaanisen massan valmistuksesta lähes kokonaan, mikä on tuonut muutoksia koko massanvalmistusprosessiin. Myös puuaineksen kemiallinen koostumus vaikuttaa massan valmistukseen: mekaaninen massa hyödyntää puuaineksen ligniinin, jolloin massalla on huomattavasti parempi saanto-% verrattuna perinteiseen selluun. Massan ominaisuuksien hakemisessa valkaisu ja siihen käytettävät kemikaalit ovat oleellisessa osassa. Mekaanisen massan valkaisulle haastetta antaa massan sisältämä ligniini, jonka värilliset yhdisteryhmät pitäisi saada muutettua värittömään muotoon erilaisten valkaisutapojen kautta.

Tässä työssä tarkastellaan valkaistun BCTMP:n valmistusta, valkaisua sekä massan ominaisuuksia siitä valmistettavien lopputuotteiden kannalta. Kehittämällä prosessia on massan valkaisu mahdollista optimoida niin, että päästään toivottuun lopputulokseen jopa kustannustehokkaammin. Pakkausmateriaalien kilpailu on eri valmistajien kesken kovaa, joten tutkimus ja kehitys ovat avainasemassa massan tuotannossa.

2 Puuaines

Puuaines ja sen kemiallinen koostumus ovat olennaisia tekijöitä tuotettaessa mekaanista massaa.⁴ Kuitujen morfologia ja mekaaniset ominaisuudet vaikuttavat mekaanisen kuidutuksen energian kulutukseen sekä tuotetun massan ominaisuuksiin. Puun kemiallinen koostumus taas vaikuttaa suoraan tiettyihin massan ominaisuuksiin, kuten vaaleuteen, sekä koko prosessin stabiilisuuteen esimerkiksi pihkasta johtuvien vaikutusten takia. Puu on materiaalina hyvin heterogeenistä ja eri puulajien kesken voi kemiallisessa koostumuksessa esiintyä merkittäviäkin eroja, joilla on vaikutusta mekaanisen massan laatuun.

2.1 Yleiset puun ominaisuudet

Kuitumorfologia

Havu- ja lehtipuiden rakenne-eroilla on mekaanisen massanvalmistuksen kannalta merkitystä.⁶ ⁷ Kokonaisuutta tarkastellessa lehtipuilla on monimutkaisempi fyysinen rakenne kuin havupuilla. Havupuussa dominoivia soluja ovat trakeidit, jotka antavat havupuille niiden mekaanisen lujuuden ja huolehtivat veden kuljetuksesta. Lisäksi havupuille ominaiset pihkatiehyet muodostavat puuhun huokoisen käytäväverkoston. Lehtipuissa solut ovat suurimmaksi osaksi tukisolukon muodostamia libriformsoluja ja trakeideja, jotka ovat lehtipuilla huomattavasti lyhyempiä kuin havupuilla. Lehtipuissa tavataan myös lyhyitä ja leveitä putkilosoluja, joiden tehtävänä on vedenkuljetus. Pohjoismaisen kuusen trakeidien pituus on 2 – 4 mm, kun vastaavat pituudet koivulla on libriformsoluilla 0,8 – 1,6 mm. Putkilosolujen pituus on koivulla 0,3 – 0,6 mm ja leveys 30 – 130 µm.

Puulaji

Mekaanisen massan tuotannon ja laadun kannalta tärkein tekijä on käytetty puulaji.⁴ Vaihtelua jopa yksittäisten puiden osalta aiheuttavat puun geneettinen alkuperä, ympäristötekijät, puun ikä sekä puun kasvutapa. Mekaanisen massan valmistuksessa kuusi on aiemmin ollut käytetyin puulaji. Kuusen kohdalla toivottuja ominaisuuksia massan valmistuksessa ovat hyvät kuituominaisuudet, matala uuteainepitoisuus ja korkea raaka-aineen lähtövaaleus. Näiden lisäksi kuusi tuo lopputuotteeseen vahvuutta, optisia ominaisuuksia sekä sileyttä. Yleisesti lehtipuut eroavat havupuista monimutkaisemman kuitumorfologiansa ja kemiallisen koostumuksensa vaikutuksesta. Lehtipuista, kuten koivusta, tehdyt mekaaniset massat omaavat

hyvät valonsironta- ja arkin pintaominaisuudet, lujuuden jäädessä havupuunainekseen verrattuna huonommaksi. Lehtipuita käytettäessä on yleistä käyttää kemiallista esikäsittelyä, jotta lujuus- ja optisissa ominaisuuksissa saavutettaisiin haluttu taso.

Tiheys

Puun tiheys (kg/m^3) on tutkituimpia puun ominaisuuksia ja se vaihtelee huomattavasti eri lajien kesken.^{4, 8} Tiheys saadaan jakamalla puun kuiva-ainemassa sen tilavuudella, jolloin puun kosteuspitoisuudella on suuri merkitys. Tiheys ei itsessään ole tärkeä yksittäinen ominaisuus, mutta se vaikuttaa useisiin puun muihin ominaisuuksiin. Merkittävin hyöty tiheydellä on tarkasteltaessa taloudellista näkökulmaa. Kartonkitehtaat hankkivat materiaalina käyttämänsä puun sen tilavuuden perusteella. Korkeamman tiheyden omaavalla puuaineksella on parempi saanto tilavuusyksikköä kohden verrattuna matalamman tiheyden puuainekseen.

Kosteuspitoisuus

Puun prosentuaalinen kosteuspitoisuus saadaan jakamalla puussa olevan veden massa puun kuiva-aineen kokonaismassalla ja kertomalla tulos 100⁸. Usein puhutaan myös kuiva-aineen määrästä.⁴ Mekaanisen massan valmistuksessa puun riittävä kosteuspitoisuus on tärkeä tekijä. Yhdessä lämpötilan kanssa kosteuspitoisuudella on olennainen merkitys, kun pehmennetään puuaineksen ligniiniä. Kuidutukseen menevän puun kosteuspitoisuuteen vaikuttavat puun tiheys, sydänpuun ja uuteaineiden määrät sekä vuodenaikaisvaihtelu ja varastointi.

Puumateriaalin vaihtelu

Verratessa keskenään puuaineksen eri "olomuotoja", nähdään eroja kemiallisen rakenteen suhteen.^{4, 9} Havupuissa rungon ulkoisemmista osista löytyvä kesä- eli myöhäispuu sisältää enemmän selluloosaa ja galaktoglukomannaania kuin kevät- eli varhaispuu. Rungon ytimen läheisyydessä sijaitseva varhaispuu puolestaan sisältää enemmän arabinoglukuroniksyyliaania ja ligniiniä kuin myöhäispuu. Mekaanisen massan valmistuksessa myöhäispuuaineksen vaihtelu näkyy niin, että liikuttaessa puun ytimestä ulospäin puuaineksen tiheys, kuidudimensiot, myöhäispuun määrä ja selluloosan pitoisuus kasvavat. Samalla ligniinin määrä ja kuituseinämän mikrofibrillikulmat vähenevät.

Periaatteessa voitaisiin ajatella, että pintapuu on myöhäispuuta ja sydänpuu varhaispuuta.^{4, 9} Sydänpuussa voi kuitenkin olla kasvavia määriä myös myöhäispuuta. Nuorissa puissa taas pintapuu voi sisältää myös varhaispuuta. Varsinainen ero pintapuun ja sydänpuun välillä saadaan, kun tarkastellaan sydänpuun kuivuutta. Sen kuitujen soluontelot eivät sisällä vettä lainkaan, minkä lisäksi sydänpuu sisältää huomattavia määriä uuteaineita ja fenolisia yhdisteitä, joita ei pintapuusta löydy. Näin ollen pintapuumassaan verrattaessa sydänpuun massassa esiintyy todennäköisemmin lyhyempiä kuituja sekä alhaisempi määrä pidempiä kuituja, mikä johtaa alhaisempiin vahvuusominaisuuksiin kuin pintapuulla. Sydänpuusta tehty massa myös todennäköisesti sisältää enemmän hienoaainesta sekä omaa suuremman valonsirontakertoimen kuin pintapuun massa.

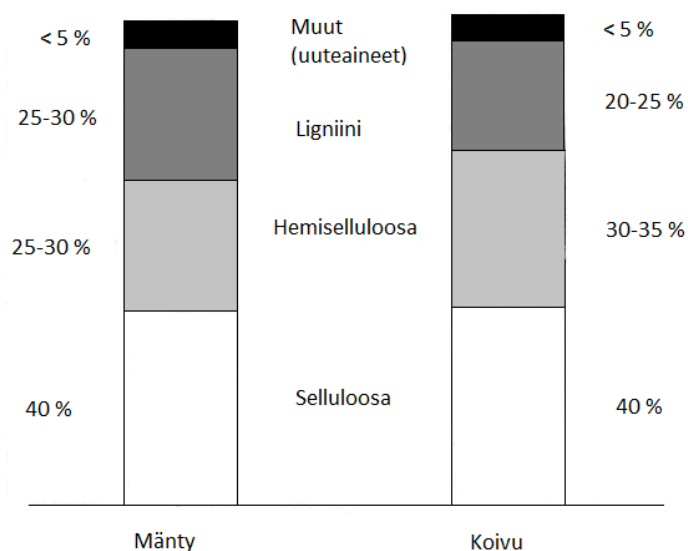
Reaktiopuu eroaa normaalista havupuuaineksesta niin, että siinä tavataan selkeästi suurempi ligniinipitoisuus (37 - 40 %).⁹ Selluloosan ja galaktoglukomannaanin pitoisuudet reaktiopuussa ovat alhaiset, kun arabinoglukuroniksytaanin määrä on suurin piirtein sama kuin normaalilla havupuuaineksella. Myös vetopuu eroaa normaalista puuaineksesta. Vetopuun solut sisältävät yhden ylimääräisen soluseinäkerroksen. Kerrosta kutsutaan gelatiinikerrokseksi ja se koostuu hyvin puhtaasta selluloosasta. Tämän kerroksen takia vetopuun selluloosapitoisuus on korkeampi ja ligniinipitoisuus alhaisempi kuin normaalin puuaineksen.

2.2 Kemiallinen koostumus

Puuaines koostuu suurimmaksi osaksi hiilihydraateista (selluloosa ja hemiselluloosat) ja ligniinistä.^{9, 10} Näiden makromolekyylien lisäksi puusta löytyy vaihtelevia määriä pektiiniä, tärkkelystä ja proteiineja sekä pienimolekyyylimassaisia komponentteja kuten uuteaineita, vesiliukoisia orgaanisia yhdisteitä sekä epäorgaanisia yhdisteitä (taulukko 1). Havu- ja lehtipuun välillä kyseisten komponenttien määrissä on eroja; kuvassa 1 on esitetty koivun ja männyn kemiallisten komponenttien välisiä eroja. Kemiallinen koostumus vaihtelee myös puun eri osissa, kun verrataan runkopuuta oksiin, latvukseen ja juuriin.

Taulukko 1. Puuaineksen tyypillinen kemiallinen koostumus¹⁰

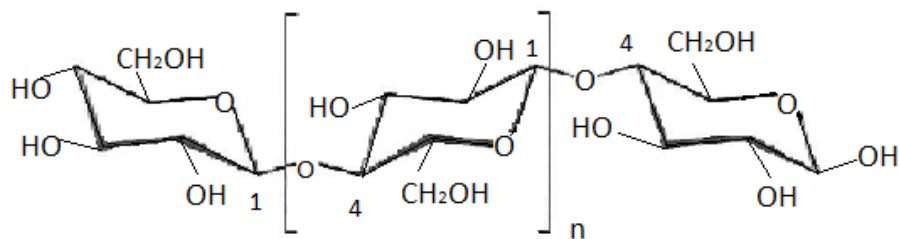
Kemiallinen komponentti	%-osuus kuiva-aineesta
Hiilihydraatit	65 – 80
<i>Selluloosa</i>	40 – 45
<i>Hemiselluloosat</i>	25 – 35
Ligniini	20 – 30
Uuteaineet	2 – 5
Proteiinit	< 0,5
Epäorgaaniset aineet	0,1 – 1
<i>SiO₂</i>	< 0,1



Kuva 1. Männyän ja koivun kemiallisten komponenttien välisiä eroja¹⁰

Selluloosa

Selluloosa on maailman yleisin biopolymeeri.^{10, 11} Se on rakenteeltaan polydispersoitunut lineaarinen homopolysakkaridi, joka koostuu (1→4) - glykosidisiin sidoksin toisiinsa liittyneistä β-D-glukopyranoosiyksiköistä (kuva 2).

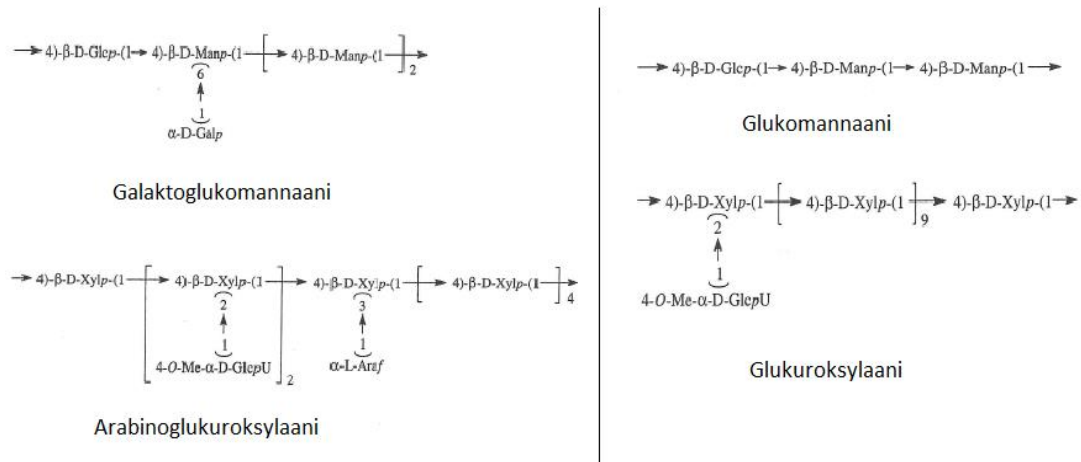


Kuva 2. Selluloosan stereokemiallinen rakenne¹⁰

Selluloosan polymeroitumisaste on luokkaa 10 000.^{9, 10} Jokainen glukopyranoosiyksikkö sisältää kolme hydroksyyliiryhmää (-OH), joiden kautta polymeerillä on vahva taipumus muodostaa molekyylin sisäisiä ja ulkoisia vetysidoksia. Sitoutumisen johdosta selluloosamolekyylikimput aggregoituvat mikrofibrilleiksi, joihin voi muodostua sekä kiteisiä että amorfisia alueita. Mikrofibrillien edelleen yhdistyessä fibrilleiksi ja selluloosakuiduiksi muodostuu selluloosalle ominainen suuri kiteisyysaste (60 - 75 %), joka tekee polymeeristä kemiallisesti hyvin pysyvän aineksen sekä lisää massan vetolujuutta.

Hemiselluloosat

Hemiselluloosat ovat alhaisen polymeroitumisasteen (100 - 200) omaavia heteropolysakkarideja, joiden rakenneosina ovat heksoosit (D-glukoosi, D-mannoosi ja D-galaktoosi), pentoosit (D-ksyloosi, L-arabinoosi ja D-arabinoosi) tai deoksiheksoosit (L-rhamnoosi, 6-deoksi-L-mannoosi, L-fukoosi ja 6-deoksi-L-galaktoosi).^{9, 10} Rakenteissa voi olla läsnä myös pieniä määriä uronihappoja, kuten 4-O-metyyli-D-glukuronihappoa, D-galakturonihappoa ja D-glukuronihappoa. Yksiköistä muodostuu hemiselluloosien komponentteja, kuten havupuiden galaktoglukomannaanit ja arabinoglukuroksylaanit sekä lehtipuiden glukomannaanit ja glukuroniksyylaanit. Galaktoglukomannaanissa ja glukomannaanissa rakenteen lineaarisena rankana on (1→4) - glykosidosin sidoksin toisiinsa liittyneet β-D-glukopyranoosi- ja β-D-mannopyranoosiyksiköt. Galaktoglukomannaanissa pääketjuun on lisäksi liittynyt (1→6) - sidoksin α-D-galaktopyranoosiyksiköitä. Arabinoglukuroniksyylaanissa ja glukuroniksyylaanissa pääketju muodostuu (1→4)-linkittyneistä β-D-ksylopyranoosiyksiköistä, joihin havupuiden ja lehtipuiden rakenteessa on liittynyt (1→2) - sidoksin 4-O-metyyli-α-D-glukuronihappoyksiköitä sekä lisäksi lehtipuihin (1→3) - sidoksin α-L-arabinofuranoosiyksiköitä. Kuvassa 3 on esitettyä havu- ja lehtipuiden hemiselluloosien rakenteet.

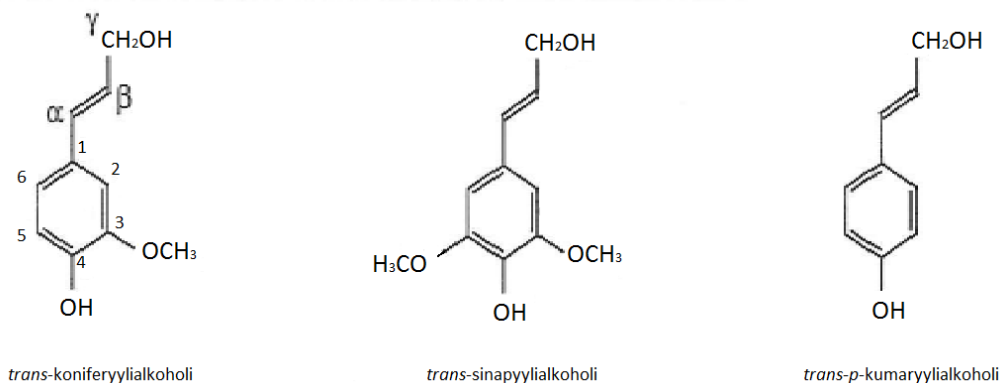


Kuva 3. Havu- (vasen) ja lehtipuiden (oikea) hemiselluloosien rakenteet¹⁰

Hemiselluloosien haaroittunut ja amorfinen rakenne sekä alhainen polymeroitumisaste tekevät hemisellulooseista kemiallisesti ja termisesti epästabiiilimpia kuin selluloosa¹⁰. Hemiselluloosat sijaitsevat kuitujen soluseinissä, joissa ne toimivat seinän tukimateriaaleina.¹¹ Hemiselluloosat muodostavat puuaineksessa sisäisiä sidoksia selluloosan sekä ligniinin kanssa, minkä lisäksi niitä voidaan eristää puusta uuttamalla neutraaleilla tai alkalisilla liuottimella. Lisäksi hemiselluloosat hydrolysoituvat helposti happojen vaikutuksesta.

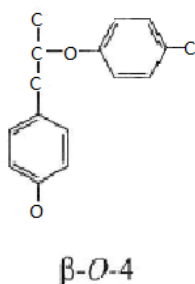
Ligniini

Ligniini on amorfinen polymeeri, joka eroaa rakenteeltaan huomattavasti muista puun makromolekyyleistä.⁶ Sen tehtävänä on tukea puun rakennetta täyttäen hiilihydraattitukirangan välilamellin tyhjiöt. Ligniinin haaroittunut ja verkkomainen rakenne koostuu kolmesta erilaisesta aromaattisesta fenyylipropaaniyksiköstä.^{9, 10} Yksiköitä ovat koniferyylialkoholi, sinapyylialkoholi ja *p*-kumaryylialkoholi (kuva 4).



Kuva 4. Ligniinin rakenteessa esiintyvät rakenneyksiköt¹⁰

Rakenneyksiköt ovat liittyneet toisiinsa eetterisidoksilla (C-O-C) tai hiili-hiilidoksilla (C-C), joista erityisesti β -O-4-rakenne (kuva 5) on vallitseva sidostyyppi.^{10, 11} Sidoksia esiintyy myös ligniiniyksiköiden ja hemiselluloosien välillä. Tieto sidostyyppin tarkasta rakenteesta on olennaista, kun tarkastellaan ligniinin hajoamisreaktioita esimerkiksi puumassan valmistuksessa tai sen valkaisussa. Polymeerinä ligniinin kemiallinen rakenne on hyvin epäsäännöllinen, koska rakenneyksiköt sitoutuvat toisiinsa monilla vaihtoehtoisilla tavoilla. Suurin osa ligniinistä sijoittuu soluseinien sekundaarikerrokseen, mutta sen pitoisuus on suurin välilamellissa. Ligniini liukenee niukasti yleisiin liuottimiin, mikä tekee sen tutkimisesta vaikeaa. Lisäksi ligniinin eristäminen puusta ilman sen hajoamista on hankalaa. Hiilihydraattien hapan hydrolyysi on osoittautunut parhaaksi tavaksi saada ligniini erotettua puuaineen jäännöksestä⁷.



Kuva 5. Ligniinin rakenneosasten yleisin sidostyyppi β -O-4¹⁰

Uuteaineet

Uuteaineet ovat puussa olevia heterogeenisiä pienen molekyyli­massan omaavia yhdisteitä, jotka ovat yleensä liukoisia neutraaleihin orgaanisiin liuottimiin ja veteen.¹⁰ Suurimmat uuteainepitoisuudet puussa tavataan yleensä kuoressa ja sydänpuussa. Uuteaineet voidaan jakaa alifaattisiin, fenolisiin ja muihin yhdisteisiin. Yhdisteryhmien koostumus on esitetty taulukossa 2.

Taulukko 2. Uuteaineryhmien jakautuminen¹⁰

Alifaattiset yhdisteet	Fenoliset yhdisteet	Muut yhdisteet
Terpeenit ja terpenoidit (sis. hartsihapot ja steroidit)	Yksinkertaiset fenolit	Sokerit
	Stilbeenit	Syklitolit
Rasvahappoesterit (rasvat ja vahat)	Lignaanit	Tropolonit
	Isoflavonoidit	Aminohapot
Rasvahapot ja alkoholit	Kondensoituneet tanniinit	Alkaloidit
	Flavonoidit	Kumariinit
Alkaanit	Hydrolysoituvat tanniinit	Kinonit

Yhdisteet voivat olla lipofiilisiä ja/tai hydrofiilisiä ja niitä pidetään puun ei-rakenteellisina aineina.⁹⁻¹¹ Havupuissa esiintyy pihkayhdisteitä, jotka ovat pelkästään lipofiilisiä yhdisteitä ja ne saadaan erotettua puuaineksesta vain ei-polaarisilla orgaanisilla liuottimilla. Puussa uuteaineet vaikuttavat puun väriin, hajuun sekä makuun ja osa niistä voi toimia puun solujen toiminnan energianlähteenä. Pihkayhdisteet suojaavat puuta myös mikrobiologisilta vaurioilta sekä hyönteisiltä. Massan valmistuksessa uuteaineet eivät ole toivottuja yhdisteitä, koska ne voivat aiheuttaa saostumia ja epäpuhtauksia massaan johtaen lopputuotteen laatuongelmiin¹².

Epäorgaaniset yhdisteet

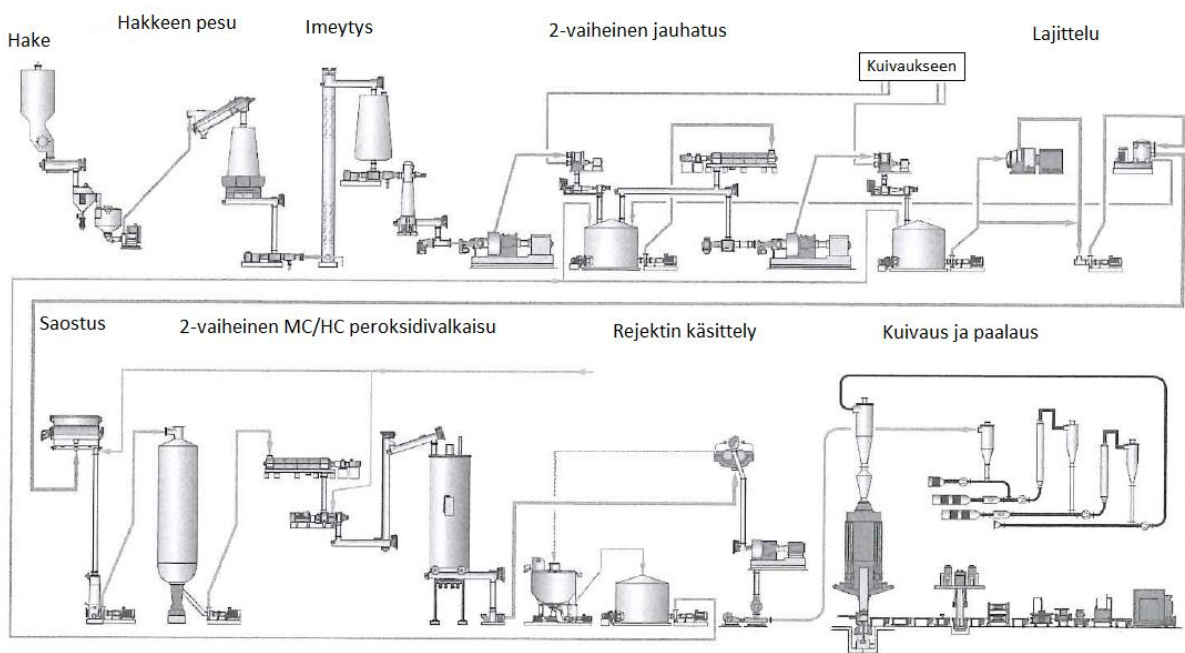
Puusta löytyvien epäorgaanisten aineiden määrät ovat melko alhaisia, yleensä 0,3 - 1,5 % puun kokonaiskuiva-aineesta riippuen puun kasvupaikasta ja ilmasto-olosuhteista.^{9, 10} Epäorgaaniset aineet ovat tärkeitä puun kasvun kannalta; niitä löytyy eniten lehdistä ja neulasista, mutta niitä esiintyy myös puun kuoressa. Epäorgaaniset aineet määritellään puutuhkasta käyttäen atomiabsorptiospektroskopiaa (AAS). Tuhkassa runsaimpina aineina tavataan kalsiumia, kaliumia ja magnesiumia, jotka kattavat lähes 80 % havu- ja lehtipuiden epäorgaanisesta aineksesta. Yhteensä puusta löytyy kymmeniä erilaisia epäorgaanisia yhdisteitä, joiden määriä on esitetty taulukossa 3. Valmistettaessa puumassaa epäorgaaniset aineet ja varsinkin metallit aiheuttavat hiilihydraattien hajoamista sekä ongelmia vaaleuden suhteen. Tämän vuoksi metallit pyritään erottamaan massasta prosessissa kelatointiaineilla käyttämällä tarkoitukseen esimerkiksi etyleenidiamiinitetraetikkahappoa (EDTA) tai dietyleenitriamiinipentaetikkahappoa (DTPA).

Taulukko 3. Puun epäorgaanisten aineiden pitoisuuksia¹⁰

Pitoisuus, ppm	Alkuaine
400 - 1000	K, Ca
100 - 400	Mg, P
10 - 100	F, Na, Si, S, Mn, Fe, Zn, Ba
1 - 10	B, Al, Ti, Cu, Ge, Se, Rb, Sr, Y, Nb, Ru, Pd, Cd, Te, Pt
0,1 - 1	Cr, Ni, Br, Rh, Ag, Sn, Cs, Ta, Os
< 0,1	Li, Sc, V, Co, Ga, As, Zr, Mo, In, Sb, I, Hf, W, Re, Ir, Au, Hg, Pb, Bi

3 Valkaistun kemitermomekaanisen massanvalmistuksen prosessi

Valkaistun kemitermomekaanisessa massan (BCTMP) valmistuksessa yhdistetään puuaineksen kemiallinen esikäsittely mekaaniseen kuidutukseen.¹³ Kemikaaleilla saadaan tehostettua välilamellin ligniinin pehmenemistä ja puuaineksen kuituuntumista, jolloin saadaan massaan enemmän haluttuja ominaisuuksia paperin ja kartongin valmistusta ajatellen. Muita kemiallisen käsittelyn omaavia mekaanisia massoja ovat esimerkiksi kemimekaaninen massa CMP, kemimekaaninen hakemassa CRMP ja alkalinen peroksidimekaaninen massa APMP. BCTMP:n korkea bulkki mahdollistaa jäykemmän, mutta kevyemmän kartongin valmistuksen kuin mitä on mahdollista saada aikaan kemiallisella massalla.^{14, 15} Muita etuja kemialliseen massan verratessa ovat hyvät absorptio-ominaisuudet sekä alhaiset valmistuskustannukset. Kuvassa 6 on esitetty BCTMP valmistuksen perus prosessikaavio.



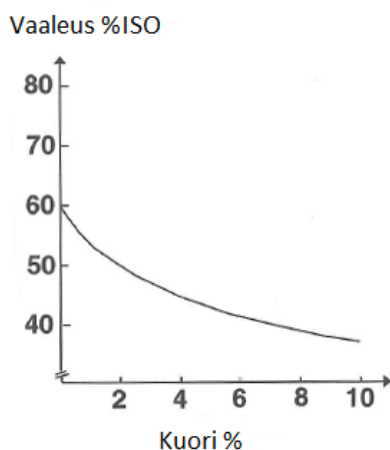
Kuva 6. BCTMP:n valmistuksen prosessikaavio¹³

3.1 Esikäsittely

Esikäsitellyssä massan valmistukseen käytetyt puut kuoritaan, haketetaan ja seulotaan. Hyväksytyin kokoinen hake jatkaa lämmityksen ja pesun kautta imeytysvaiheeseen, jossa tapahtuu BCTMP-prosessille ominainen kemikaalien lisäys.

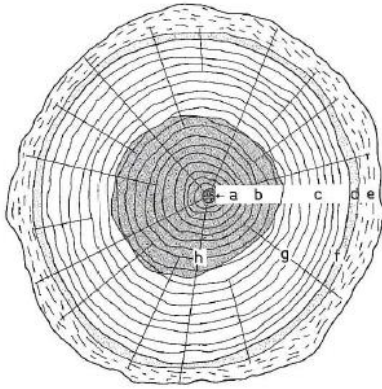
3.1.1 Kuorinta, haketus ja seulonta

BCTMP-valmistuksessa puun kuorikerros ei ole haluttu prosessin raaka-aine.¹⁶ Kuoren joutuminen prosessin kiertoon vähentää massan vaaleutta huomattavasti. Tällöin vaaleudessa on mitattu 5 – 10 % ISO pudotus, jos prosessiin on joutunut 0,5 – 1,5 % kuorta (kuva 7). Kuori ei myöskään edistä massan lujuusominaisuuksia ja sen suuren uuteainepitoisuuden takia massan saannot voivat kärsiä kuoren olemassaolosta.



Kuva 7. Kuoren määrän vaikutus BCTMP:n valmistuksessa massan vaaleuteen¹⁶

Puuainees jakautuu tasomaisesti eri kerroksiin, kuten sisäosista päin tarkasteltuna ydin, sydänpuu, pintapuu, jälsi, nila ja kuori (kuva 8).^{7, 16} Puun kuori muodostuu, kun puun jälsiosan solut kasvavat ja kehittyvät. Jäljen sisemmän kerroksen solut alkavat kasvaa uudeksi puuaineeksi, kun ulkokerroksen jälsisolut muodostavat toiseen suuntaan puun kuoriosaa. Kuoren paksuus voi vaihdella välillä 2 – 40 mm riippuen puun lajista, iästä ja korkeudesta.



Kuva 8. Männyn poikkileikkaus, jossa näkyvät ydin (a), sydänpuu (b), pintapuu (c), nila (d), kuori (e) ja jälsi (f)¹⁰

Prosessissa kuljetin ohjaa halutun mittaiset puut kuorimarumpuihin, joiden halkaisija on 4,0 – 5,5 m ja pituus 20 – 38 m.^{2, 16} Rummussa puut pyörivät seiniä ja toisiaan vasten, jolloin kuori saadaan irtoamaan puun pinnalta. Kuorinta pyritään suorittamaan tehokkaasti niin, että saavutetaan riittävä hakepuhtaus samalla minimoiden kuoren mukana poistuvan puun määrä. Kuorimisen jälkeen runkopuu ohjataan haketukseen. Haketuksessa tärkeintä on valmistaa mahdollisimman hyvälaatuista ja kokojakaumaltaan tasalaatuista haketta. Nykyaikaisella haketuksella tikkujen ja hienoaineksen muodostuminen on vähäistä. Hyväksytyyn hakkeen määrään voidaan vaikuttaa eniten hakkuugeometrialla sekä leikkuuterän mitoilla.

Viemällä hake eri dimensioita omaavien seulojen läpi päästään haluttuun kokojakaumaan (taulukko 4).^{4, 16} Hyväksytty hake ei voi olla kooltaan suurempi kuin 45 mm mistään suunnasta, minkä lisäksi hakkeen tulee olla ohuempaa kuin 7 mm. Liian hieno hake voi aiheuttaa menetyksiä saannossa sekä huonontaa massan laatua. Massassa hienoaines vaikuttaa erityisesti massan lujuusominaisuuksiin, vaaleuteen ja valonsirontakertoimeen niitä huonontaan. Samalla tikkujen määrä lisääntyy. Liian suurilla hakepaloilla energian kulutus puolestaan kasvaa, jotta pystytään saavuttamaan sama freeness (Canadian Standard Freeness, CSF) -taso kuin hyväksytyillä hakepaloilla. Lisäksi ylisuurilla hakepaloilla kuitujen pituus lyhenee, minkä lisäksi massan lujuus sekä vaaleus kärsivät. Kuvassa 9 on esitetty hakkeen erilaisia muotoja.

Taulukko 4. Hakeseulojen dimensiot¹⁶

Seula	Seulalle jäävä hake
> 45 mm reiät	Ylisuuri hake
45 mm reiät – 7 mm raot	Ylipaksu hake
7 mm raot – 7 mm reiät	Hyväksytty hake
7 mm reiät – 3 mm reiät	Tikkuhake
< 3 mm reiät	Hienoaines

Yleensä hake varastoidaan, jolloin BCTMP:aa valmistettaessa sen säilytysajan tulisi olla mahdollisimman lyhyt.^{4, 16, 17} Liian pitkä varastointiaika voi johtaa häviöihin puuaineksessa biologisen hajoamisen myötä sekä heikompaan massan laatuun erityisesti vaaleuden suhteen. Pidemmällä varastoinnilla on kuitenkin edullinen vaikutus puiden uuteaineiden määrään, koska ne vähenevät huomattavasti varastointiajan kasvaessa. Varastointi voidaan tehdä hakekasoissa ulkoilmassa tai erillisissä siiloissa. Siilovarastoinnilla saadaan vähennettyä varastoinnin haitallisia vaikutuksia massan laatuun.



Kuva 9. Erilaisia hakekokoja²

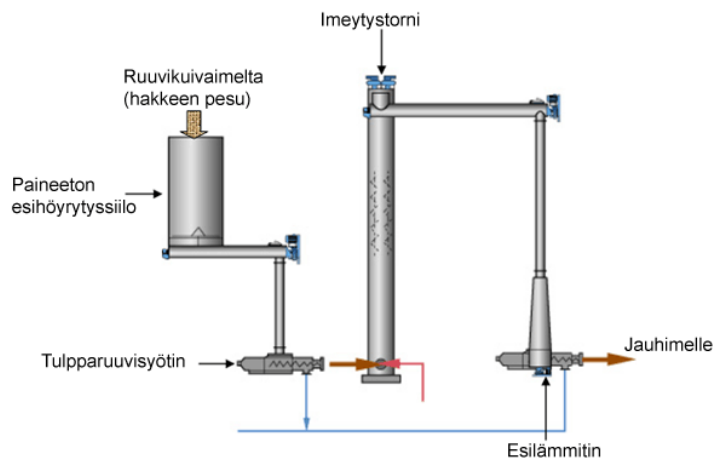
3.1.2 Hakkeen lämmitys ja pesu

Varastosiloista hake kuljetetaan liukuhihnaa pitkin kohti itse prosessia.¹⁷ Liukuhihnalle voidaan ohjata lämmintä höyryä erityisesti talvisin, jotta hakepalat lämpenevät ennen pesua. Lämmitys tässä vaiheessa voi myös helpottaa hakkeen vettymistä sekä nostaa lämpötilaa itse pesuvaiheessa.

Liukuhihnalta hake jatkaa pesuvaiheeseen, joka käsittää samassa vesikierrossa sekä hakepesurin että vedenerottimen.^{2, 16, 17} Pesurissa oleva siipipyörä syöttää puhtaat ja kelluvat hakepalat hakepumpun syöttökouruun. Suuri ja raskas materiaali tippuu hakepesurin pohjalle, josta se viedään jätteenkäsittelyyn. Hakkeen ja kuuman veden (70 – 85 °C) seos virtaa tasatassa sakeudessa ulos pesurilta, josta hakepumppu kuljettaa sen vedenerotusruuville. Kuivausosio voi sisältää useamman vedenerotusruuvien kuivauksen tehostamiseksi. Hakkeen pesulla poistetaan hakkeesta hiekkaa, metalleja, sahanpurua ja kuorta. Pesulla saadaan myös lisättyä hakkeen kosteuspitoisuutta sekä nostettua hakkeen lämpötilaa. Pesurissa käytetty vesi poistetaan hakkeen seasta pesuvesisäiliöön, josta se puhdistukseen jälkeen voidaan käyttää prosessissa uudelleen. Pesuvesi voi olla kierron jälkeen hyvinkin likaista ja siitä on löydetty merkittävästi lipofiilisiä uuteaineita, lignaaneja, ligniiniä sekä orgaanista kokonaishiiltä (TOC).

3.1.3 Hakkeen höyrytys ja imeytys

Hake viedään ruuvikuljettimella paineettomaan tai paineelliseen esilämmittimeen, jossa hakkeen sekaan ohjataan 100 – 120 °C höyryä.^{2, 6, 16, 17} Paineellisessa höyrytyksessä haketta lämmitetään 1 - 10 minuuttia 100 – 200 kPa paineessa. Höyrytyksen tarkoituksena on poistaa suurin osa hakkeesta olevasta ilmasta veden ja höyryn avulla, jolloin imeytysliuoksen penetraatio olisi mahdollisimman täydellinen. Höyrytyksellä nostetaan ja tasoitetaan hakkeen kosteuspitoisuutta sekä pehmenetään haketta. Höyrytyksestä hake jatkaa imeytykseen tulpparuuvien avulla (kuva 10).



Kuva 10. Hakkeen höyrytys ja imeytys²

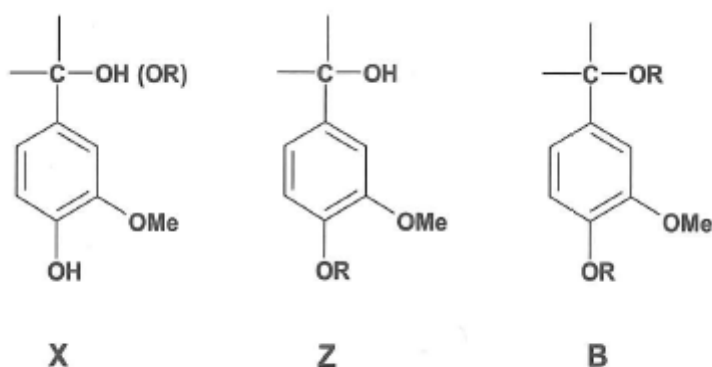
Kemikaalien lisäys hakkeeseen voidaan tehdä useassa eri prosessin kohdassa.¹⁸ On havaittu, että lisäyksillä pystytään vaikuttamaan mekaanisen massan valmistuksen tehokkuuteen, saadaan massaan paremmat lujuusominaisuudet sekä vähennetään prosessin energian tarvetta. BCTMP:n valmistuksessa yleisin lisäysvaihe on ennen hakkeen jauhatusta, pesun jäljiltä.^{13, 16} Imeytyksessä voidaan käyttää useita erilaisia kemikaaleja, joiden määrät BCTMP:n valmistuksessa ovat suhteellisen alhaisia. Yleisin havupuun imeytyksessä käytetty kemikaali on natriumsulfiitti (Na_2SO_3). Lehtipuulle käytetyimpiä kemikaaleja ovat natriumhydroksidi (NaOH) ja/tai Na_2SO_3 . Muita imeytyskemikaaleja edellisten kanssa seoksina käytettynä voivat olla hapetettu viherlipeä (HIVL) ja hapetettu valkolipeä. Tietyissä prosesseissa vetyperoksidia (H_2O_2) on myös käytetty imeytysvaiheessa, jolloin saavutetaan entistä korkeampi vaaleus jo ennen jauhatusvaihetta. Lisäksi imeytysliuos sisältää vettä, jota liuoksessa on usein 0,5 – 1,0 m^3 /tonni massaa¹⁷.

BCTMP-prosessissa havupuun imeytyksen Na_2SO_3 -annos on tyypillisesti 2 – 4 % puun kuiva-aineesta.⁶ NaOH :a annostellaan 0 – 0,5 % k.a:sta säätämään hakkeen pH:ta. Esikäsitelty lämmin hake imeytetään imeytysnesteeseen erillisessä imeytystankissa 2 – 30 min aikana lämpötilassa 80 – 120 °C ja ylipaineessa. Lehtipuun tapauksessa Na_2SO_3 -annos pysyy hyvin samanlaisena, mutta NaOH :a lisätään pH:n säätöön hieman reilummin (1 – 5 %). Hakepaloissa oleva höyry tiivistyy viileän imeytysnesteen vaikutuksesta, jolloin hakepaloihin muodostuu vakuuolot ja imeytysneste virtaa hakkeen sisään.^{2, 13, 16, 19} Imeytys on mahdollista toteuttaa myös niin, että esikäsitelty hake puristetaan mekaanisesti tulpparuuvilla kasaan ennen imeytysliuoksen lisäystä. Huokosista poistunut vesi korvautuu tällöin imeytysliuoksella ja imeytys tapahtuu

tasaisemmin. Muita mahdollisia imeytystapoja ovat kemikaalien ruiskutus suoraan hakkeen sekaan sekä kemikaalien lisäys suoraan jauhimeen. Imeytyksen penetraation ja diffuusion olisi hyvä toteutua mahdollisimman täydellisesti, jotta saavutettaisiin halutut kemialliset reaktiot käsitellyssä puumassassa.⁶ Penetraatiossa imeytyskemikaali virtaa puuainekseen ulkoisen paineen vaikutuksesta, kun diffuusio on ionien liikettä hakkeeseen ja hakkeesta pois konsentraatioerojen vaikutuksesta. Termomekaaniseen massaan (TMP) verrattuna saadaan imeytyksen avulla massaan pidempiä kuituja sekä vähemmän hienoainesta ja tikkuja samalla jauhatukseen käytetyllä energiamäärällä¹⁴.

Sulfonointi

Sulfonoinnin avulla ligniini saadaan turpoamaan ja pehmenemään, minkä ansiosta puun rakenne pystytään mekaanisesti hajottamaan kuitumuotoon.^{6, 13} Heikosti alkalisissa olosuhteissa, kuten käsitellessä haketta alkalisella sulfiitilla, hallitsevia reaktioita BCTMP:n valmistuksessa ovat hiilihydraateilla esterisidosten hydrolyyttinen lohkeaminen pektiineissä, galaktoglukomannaanissa ja ksylaanissa. Puun rakenteessa tapahtuu kemiallisia muutoksia myös ligniinin tapauksessa, jolloin puhutaan sulfonoitumisesta. Sulfonointi hajottaa ligniinin rakenteessa eetterisidoksia. Östberg ja Salmén²⁰ ovat selvittäneet, että CTMP:n sulfonointi vaikuttaa myös ligniinirakenteen pehmenemislämpötilaan. Sulfonointi alentaa välilamellin sekä nostaa primaariseinän pehmenemislämpötilaa. Yleisesti on ajateltu, että puun käsittely Na₂SO₃:lla aikaansaisi sulfonoitumista ligniiniyksiköiden α -hiileen. Ligniinin reaktiiviset ryhmät voisi tällöin jakaa kolmeen eri tyyppiin riippuen siitä, miten ne ovat sitoutuneet muihin fenyylipropaaniyksiköihin. Puhutaan yleisesti tyypeistä X, Z ja B (kuva 11).



Kuva 11. Ligniinin reaktiivisia ryhmiä sisältävät fenyylipropaaniyksiköt⁵

B-tyyppin rakenteet sulfonoituvat pH-alueella 1 – 2, kun X- ja Z-tyyppin rakenteet voivat sulfonoitua pH-alueella 4 – 9.^{2, 6, 13} Normaalisti BCTMP-prosesseissa pH on selkeästi korkeampi kuin 1 tai 2, joten rakenteista X- ja Z-tyyppin sulfonoituminen on todennäköisempää. Reaktioiden kinetiikkaa tutkittaessa on havaittu, että X-tyyppin rakenne reagoi nopeammin kuin Z-tyyppin rakenne. Tämän seurauksena voidaan ajatella, että BCTMP:n valmistuksen miedommissa oloissa pääreaktiot ovat tyyppiä X. Edellistä rankemmissa oloissa tehtävässä CMP:ssä taas reaktiot voivat tapahtua sekä tyyppillä X että Z. Lehtipuissa ligniinipitoisuus on pienempi kuin havupuissa, minkä lisäksi myös ligniinin rakenne on erilainen. Tämä rajoittaa sulfonointireaktioita, minkä takia lehtipuilla on hyvä ottaa huomioon myös hiilihydraatit.

3.2 Jauhatus

Jauhatuksessa hakepaloista saadaan aikaiseksi jo tietyt ominaisuudet omaavaa mekaanista massaa jälkikäsittelyä varten. Jauhatuksen aikana kuidut altistuvat jauhinterien mekaanisille voimille, jotka vaikuttavat suuresti syntyvän massan ominaisuuksiin. Tärkeitä tekijöitä ovat jauhatusergia, terätyyppi ja hakkeen syöttösakeus.

3.2.1 Esilämmitys

Hake jatkaa imeytyksestä matkaansa paineettomaan esilämmittimeen, jossa se viipyy 20 – 30 minuuttia lämpötilassa 90 °C.^{2, 19} Esilämmitin voi toimia myös viipymätankkina ilman erillistä lämmitystä. Esilämmittimessä kemikaaleille annetaan lisäaikaa, jotta niiden leviäminen ja halutut reaktiot hakkeessa olisivat mahdollisimman täydellisiä. Esilämmittimeltä hake siirtyy jauhatukseen tulpparuuvisyöttimen/syöttöruuvien avulla.

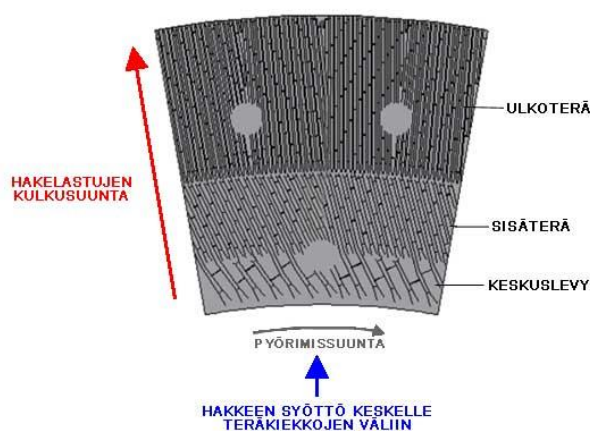
3.2.2 Jauhatus

Jauhatuksen periaatteena on irrottaa kuidut pehmenetystä puuaineksesta mahdollisimman ehjinä ilman, että ne katkeilevat tai vahingoittuvat muulla tavoin.⁶ Kuituja lyhennetään, niiden paksuutta pienennetään ja kuitujen pinta fibrilloidaan eli niiden sileä pinta rikotaan. BCTMP-jauhatuksessa välilamelli pehmenee lämpötilan ja kemikaalien vaikutuksesta, minkä takia kuidut katkeavat havupuulla lähes aina välilamellin kohdalta ja tikkujen määrä on vähäinen.

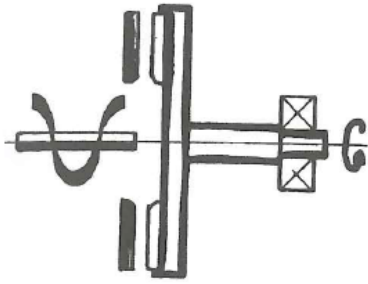
Lehtipuun tapauksessa alkalinen imeytys saa kuidut irtoamaan toisistaan enemmän primaariseinämän kohdalta pektiinien demetyloinnin takia verrattuna havupuun happamaan sulfiittikäsittelyyn. Jauhatusta voidaan suorittaa yhdessä tai useammassa vaiheessa riippuen halutusta CSF-tasosta.^{2, 16, 17} Yhden vaiheen jauhatuksella kehitetään massan lujuusominaisuuksia ja päästään korkeampaan bulkkiin korkeammalla freneksellä (400 – 500 mL). Useammalla kuitujen jauhatusvaiheella jauhatuksella halutaan saavuttaa paremmat optiset ja pintaominaisuudet, jolloin CSF-taso on matalampi (100 – 150 mL).

Kemikaaleilla käsitelty esilämmitetty hake johdetaan korkeassa sakeudessa (noin 20-40 %) ruuvisyöttäjän avulla paineistetulle HC-jauhimelle, joka toimii pyörivän roottorin ja kiinteän staattorin avulla.^{2, 16, 17, 21} Ruuvikuljetin syöttää käsitellyn hakkeen staattorin keskiön kautta terien väliin, josta korkean pyörimisnopeuden vaikutuksesta (1500 – 1800 rpm) keskipakoisvoima työntää hakemassaa reunoja kohti (kuva 12). Jauhimeen syötetään myös laimennusvettä. Terien välistä etäisyyttä muuttamalla voidaan säädellä jauhimen kuormitusta, tyypillinen teräväli on välillä 0,1 – 1,0 mm. Jauhimen terävälän suuruus onkin tärkeimpiä muuttujia, jotka vaikuttavat massan jauhatustulokseen. Terien suunnitteluparametreilla pystytään vaikuttamaan jauhimen ajettavuuteen, massan laatuun ja jauhatuksen energiankulutukseen. Massan laadussa pyritään pieneen tikkupitoisuuteen, pitkään kuidunpituuteen, hyviin optisiin ominaisuuksiin sekä korkeisiin lujuuksiin. Jauhimet voivat olla yksikielko- tai kaksikielkojauhimia ja muodoltaan suorita tai kartionmuotoisia (kuva 13), joista kartionmallisella jauhimella etuna on suuri jauhatuspinta-ala.

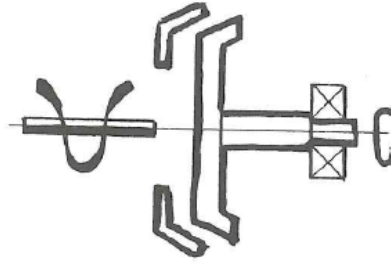
JAUHINTERÄ



Kuva 12. Jauhinterän poikkileikkaus sekä hakkeen kulkusuunta jauhatuksessa²



Suora yksikielkkojauhin



Kartio-yksikielkkojauhin

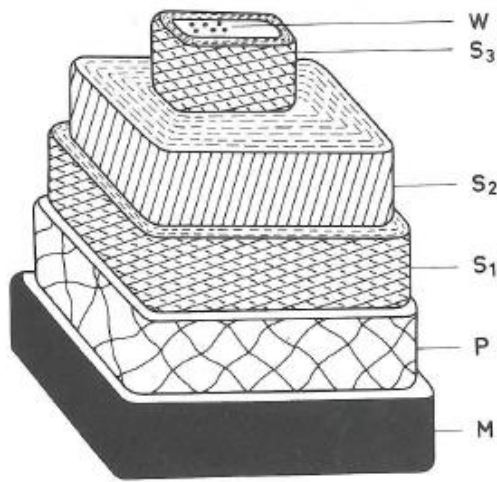
Kuva 13. Suoran ja kartionmuotoiset yksikielkkojauhinterät¹⁶

LC-jauhin

Joillakin BCTMP-tehtailla on käytössä matalan sakeuden (LC) jauhin/jauhimia, joita voi olla useammassa eri vaiheessa prosessissa.^{17, 22} Näissä jauhimissa jauhatusta tehdään sakeudessa 3 – 5 %. Ideana LC jauhatuksessa on parantaa massan paperin- ja kartongin valmistusominaisuuksia etenkin painatusta ajatellen. Erityisesti mekaanisen massan valmistuksessa tällä LC-jauhatuksella tähdätään kuitujen sisäisten sidosten parempaan muodostumiseen. Jauhatuksessa tuotetaan mekaanisia voimia, jotka muuttavat ja hajottavat kuiturakennetta, jolloin tapahtuu ulkoista ja sisäistä kuituuntumista sekä vapautuu hienoainesta. Jauhatuksella tikkupitoisuus ja karkeiden kuitujen määrä vähenee, tapahtuu latenssin poistoa ja kuidut pysyvät pidempinä. Käsitellyt kuidut antavat tasaisempaa lopputuotetta ja vahvistavat lopulta paperin/kartongin pintalujuusominaisuuksia.

3.2.3 Kuituseinämien käyttäytyminen

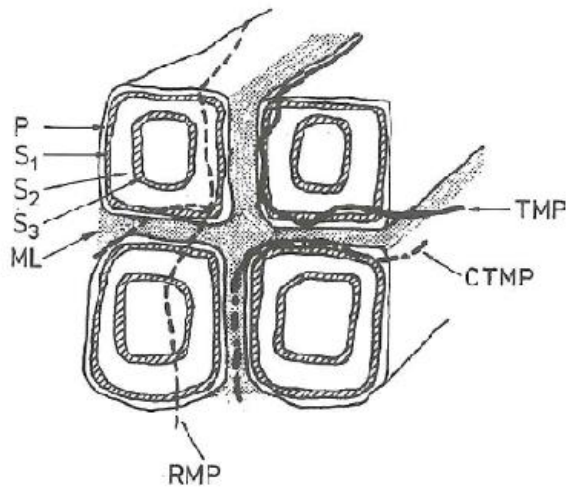
Kuituseinämiä koostuu kerroksista, joita ovat välilamelli (ML), primaariseinä (P), sekundaariseinän ulko-, keski- ja sisäkerrokset (S₁ – S₃) sekä kyhmykerros (W).²³ Välilamellissa on suurin ligniinipitoisuus ja kyseinen kerros liittyy vierekkäiset kuidut toisiinsa (kuva 14) .



Kuva 14. Kaavio puukuidun soluseinän rakenteesta²³

Jauhatuksessa kuituseinämän rakenteen monimutkaisuuden takia jauhatus johtaa useisiin rakennemuutoksiin.²⁴ Jauhatuksen alkuvaiheessa kuidun ulkoisista kerroksista poistuu primaarikalvo, joka estää kuitua turpoamasta, eikä muodosta sidoksia lähellä olevien kuitujen kanssa. Primaarikalvon poistuessa alta tulee esille kuidun sekundaariseinämä, jonka uloin kerros S_1 alkaa nopeasti irrota. Jauhatuksen edetessä alkaa irrota osia myös S_2 -seinämästä. Kerrokset irtoavat levymäisesti aiheuttamatta vielä seinämän ulkoista fibrillaatiota mikrofibrillien poikkisuuntaisen järjestäytymisen vaikutuksesta.

Jauhatuksen seurauksena tapahtuvaa kuidun sisäisen rakenteen löyhtymistä kutsutaan sisäiseksi fibrillaatioksi.²⁴ Siinä ketjumolekyyliden hydroksyyliyhymien väliset vetysillat aukeavat ja korvautuvat ketjumolekyyliden ja vesimolekyyliden välisillä vetysilloilla, minkä johdosta kuitu turpoaa vedessä. Sisäinen fibrillaatio tekee kuidusta taipuisan, jolloin muokatut kuidut mukautuvat toistensa muotoihin, kuitujen väliset kosketuspinnat ovat suuria ja kuitujen välinen sidosten muodostuminen on hyvä. Kuidun pintakerroksen rakenteen löyhtymistä ja särkymistä kutsutaan taas ulkoiseksi fibrillaatioksi. Löyhtyminen pääsee tapahtumaan vasta kuidun päällimmäisten kerrosten irtaannuttua. Ulkoisessa fibrillaatiossa pintakerroksen mikrofibrillikimput irtoavat osittain ja kuitupinta muodostuu ikään kuin karvaiseksi. Tämän johdosta kuidun ulkoinen pinta suurenee ja mahdollistaa kuitujen välisten sidosten syntymisen.



Kuva 15. Kuitujen katkeamislinjat valmistettaessa eri mekaanisia massoja²⁵

Jauhatuksen vaikutuksesta tapahtuu aina myös jonkin verran kuitujen katkeilemista.^{6, 16, 24} Suuri katkenneiden kuitujen määrä vaikuttaa massasta tehdyn kartongin lujuusominaisuuksiin niitä huonontavasti. Yleisesti, mitä rajumpi jauhatus on, sitä enemmän kuituja katkeilee. BCTMP:n kemiallisella käsittelyllä on katkeilu pystytty minimoimaan heikentämällä kuitujen välisiä sidoksia välilamellissa. BCTMP:n valmistuksessa kuidut irtoavatkin lähes aina välilamellin kohdalta (kuva 15), jolloin hienoaineen määrä jää alhaiseksi. On kuitenkin tärkeää, että kemikaalit ehtivät vaikuttaa hakkeessa riittävästi ennen jauhatusta esimerkiksi primaariseinän ja välilamellin alueilla. Muuten toivotut reaktiot eivät tapahdu ja pehmeneminen jää saavuttamatta. Jauhetun mekaanisen massan (RMP) tapauksessa ligniini on hyvin jäykkää, jolloin kuidut katkeilevat hallitsemattomasti ja jauhetussa massassa esiintyy paljon lyhyitä kuituja ja hienoainesta. TMP:aa valmistettaessa pehmenetään välilamellin ligniiniä lämpötilan avulla, jolloin kuitujen irtoaminen tapahtuu pääasiassa välilamellin kohdalta. Näin saadaan pitkiä kuituja ja hyvin vähän hienoainesta.

3.2.4 Jauhatusergia ja syöttösakeus

Jauhimeen menevän massan syöttösakeudella on suuri vaikutus jauhatuksessa syntyvän höyryn muodostumiseen: mitä suurempi sakeus, sitä enemmän höyryä.¹⁷ Jauhatus voidaan tehdä korkeasakeudessa (HC), jolloin sakeuden nosto esimerkiksi sakeudesta 35 % sakeuteen 50 % nostaisi höyryn muodostumista jopa 25 %. Nykyisin tähdätään alhaisempaan energiankulutukseen, jonka vuoksi sakeutta on laskettu. Syöttösakeus vaikuttaa myös siihen,

millä etäisyydellä jauhimien levyt voivat olla toisistaan. Tällä on suuri vaikutus taas jauhetun massan laatuun. Syöttösakeuden olisikin hyvä pysyä mahdollisimman tasalaatuisena ja siihen pystytään vaikuttamaan lisäämällä jauhatukseen vettä laimentamaan liian sakeaa massaa.

Suurista jauhimista muodostuu jauhatuksessa höyryä jopa 20 tonnia/tunti.^{16, 17} Höyry toimii jauhettua massaa eteenpäin työntävänä voimana, jonka avulla yhteisfaasi etenee höyrynerotuskartioihin, joissa höyry ja massa erotetaan toisistaan. Tehokas erottelu takaa vakaan ja ongelmattoman jauhatusprosessin. Suuressa höyrymuodostuksessa paineet saattavat kohota korkeiksi, jolloin on mahdollista, että paine työntää höyryä myös takaisinpäin jauhimeen. Tämän takia jauhimien ja höyrynerotuskartion välissä on oltava tulppapurkain, joka estää höyryn pääsyn takaisin. Syntyvä höyry otetaan talteen jatkokäyttöä varten, kuten ohjattavaksi höyryksi jauhimeen tai käytettäväksi kuivausosiossa lämpönä.

3.2.5 Uuteaineiden käyttäytyminen

Uuteaineiden pitoisuudet puussa ovat yleensä alle 5 %, mutta pitoisuudet vaihtelevat suuresti puun eri osien, puulajien, kasvupaikkojen ja puuyksilöiden välillä.^{7, 10} Havupuussa uuteaineita löytyy lähinnä pihkatiehyistä, ydinsäteiden parenkyymisoluiista ja sydänpuusta. Lehtipuissa uuteaineet löytyvät pääosin ydinsäteiden parenkyymisoluiista. Jauhatuksella pystytään vaikuttamaan ligniinin pehmenemisen lisäksi uuteaineiden määrään. Silloin massasta poistetaan puuaineksen parenkyymisolut, joissa uuteaineet suurilta osin sijaitsevat. Jauhatuksen aikana 2 – 5 % puuaineksesta liukenee tai dispergoituu prosessiveteen kolloidisina partikkeleina.²⁶ Kaksiosaisessa jauhatuksessa suurin osa liukenevasta ja dispergoituvasta aineksesta poistuu heti ensimmäisen jauhatuksen aikana. Lisäjauhatuksilla vapautuneiden uuteaineiden ja ligniinin määrät kasvavat prosessissa nopeasti. Myös jauhatuksessa käytettävän veden määrällä voidaan vaikuttaa liuenneiden ja kolloidisten aineiden vapautumiseen. Vapautuneita uuteaineita voidaan pestä pois prosessista, jolloin pesutehokkuuteen vaikuttaa laimennos/saostumis-aste sekä olosuhteet, kuten pH ja lämpötila. Vaikutusta on myös aineiden liukenemiskyvyllä sekä niiden vaihtelevalla retentiokyvyllä kuitumattoon. Konn et al.¹⁵ selvittivät, että tutkimiensa tehtaiden prosesseissa 50 % lipofiilistä uuteaineista hävisi massasta sen käsittelyn aikana. Pestyssä massassa hallitseva uuteaineryhmä oli triglyseridit.

3.3 Jälkikäsitteily

Jälkikäsitteilyyn kuuluvat jauhatuksen jälkeinen latenssinpoisto, massan lajittelu ja puhdistus, rejektivirtojen käsittely, massan valkaisu sekä kuivaus ja paalaus. Käsittelyjen jäljiltä BCTMP on valmiina kuljetettavaksi asiakkaalle lopputuotteen valmistusta varten.

3.3.1 Latenssin poisto

Ilmiönä latenssia voi esiintyä kaikissa mekaanisissa massoissa johtuen raaka-aineen korkeasta ligniinipitoisuudesta.¹⁶ Korkeassa lämpötilassa ligniini pehmenee ja jauhatuksen jälkeen kuidut kihartuvat. Massan jäähtyessä kiharuudesta tulee pysyvää (kuva 16).



Kuva 16. Latenssia kihartuneita kuituja sekä ei-kihartuneita kuituja¹⁶

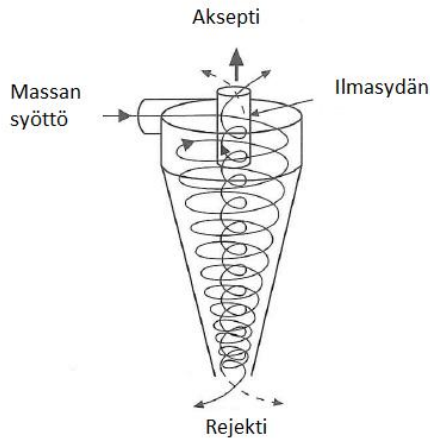
Kihartuneet kuidut vaikuttavat massan ominaisuuksiin lisäten CSF:tä, vähentäen lujuusominaisuuksia ja heikentäen kuitujen lajittelutehokkuutta.^{2, 16, 17} Tästä syystä ennen lajittelua tehdään latenssin poisto, jossa kuitukihartumat aukeavat ja tikkujen sekä karkeakuitujen erotustehokkuus paranee. Latenssi poistetaan latenssinpoistosäiliössä, jossa massaa sekoitetaan alhaisessa sakeudessa (2 – 4 %) ja korkeassa lämpötilassa (70 - 80 °C). Latenssinpoistosäiliössä massaa sekoitetaan voimakkaasti, jolloin tehoa sekoitukselle saadaan säiliössä olevasta potkurisekoittimesta. Latenssinpoistosäiliössä kihartuminen poistuu kuidoista, jolloin myös aiemmin muuttuneet massan ominaisuudet palaavat.

3.3.2 Lajittelu ja puhdistus

BCTMP ei lajitteluvaiheessa sisällä enää suuria määriä lastuja ja tikkuja.^{16, 27} TMP:aan verrattuna BCTMP sisältää 30 – 80 % vähemmän tikkuja kemikaalivaiheensa ansiosta. Massa sisältää kuitenkin enemmän pitkiä ja karkeita kuituja, mistä syystä ei-hyväksytyin jakeen määrät ja käsittely on suurempaa kuin hiokkeen valmistuksessa.

Lajittelun päämääränä on poistaa BCTMP:sta ei-halutut partikkelit, jotta massa pysyy hyvälaatuisena, eikä koneen ajettavuus kärsi.^{2, 16, 28} Massa ohjataan päälinjalajittelussa läpi painesihdeistä paineella ~200 kPa, ja hyväksyttävä jae (aksepti) jatkaa matkaansa prosessissa eteenpäin. Sihdin sihtirummussa voi olla reiät tai raot, joista raollista mallia käytetään nykyään enemmän sen lajittelutehokkuuteen perustuen. Lajittimessa täytyy olla myös roottori, joka pitää sihtipintaa puhtaana tukkeutumisen estämiseksi. Tikut ja hajoamattomat kuitukimput (rejekti) ohjataan roottorin avulla sihdin pinnalta rejektikiertoon. Rejektit aiheuttaisivat lopputuotteeseen joutuessaan laatuongelmia, joten ne käsitellään ja ohjataan lopulta samaan kiertoon akseptien kanssa (kohta 3.3.3).

Lajittelun jälkeiseen massan puhdistukseen on BCTMP:lla jo pitkään käytetty pyörrepuhdistusta ja sykloneja, joiden puhdistustehokkuus perustuu partikkelien erotteluun painovoiman ansiosta.^{2, 16, 28} Prosessista poistetaan tikkuja, karkeita kuituja sekä mahdollisia hiekan ja metallien jäämiä, jotka BCTMP:n tapauksessa ovat hyvin pieniä. Matalan sakeuden massa (0,5 – 1 %) syötetään sykloniin, jossa massa joutuu voimakkaaseen pyörimisliikkeeseen (kuva 17). Pyörimisliike muodostaa syklonin keskelle niin kutsutun ilmasydämen, jota pitkin kevyet kuidut (akseptit) pääsevät prosessissa eteenpäin. Massan painavammat jakeet laskeutuvat syklonin seinämiä pitkin alas päätyen rejektiin. Lajittimesta massa ohjataan puhdistuksen kautta massan saostukseen kiekkosaostajalle, pesupuristimelle tai kaksoisviirapuristimelle, jossa tarkoituksena on kasvattaa tietyssä tilavuudessa olevan massan määrää. Saostettu massa ohjataan massatorniin, josta se jatkaa massan valkaisuun.



Kuva 17. BCTMP:n puhdistus pyörrepuhdistussyklonissa²⁸

3.3.3 Rejektin käsittely

Lajittelussa eroteltu rejekti sisältää ei-haluttuja tikkuja sekä pitkiä kuituja, jotka eivät ole vielä täysin akseptikelpoisia jauhatuksen jäljiltä.^{16,29} Rejektien käsittelyyn käytetään yleensä tiettyjä metodeja, kuten rejektin jauhaminen erillisessä jauhimessa, lisäämällä rejekti päämassaan ja jauhamalla molemmat yhdessä tai lisäämällä rejektin sekaan kemikaalia. Käsittelyn tarkoituksena on poistaa karkeat partikkelit, parantaa kuitujen ominaisuuksia, ylläpitää hienoaineksen osuus, säilyttää kuidun pituus ja kontrolloida massan vedenpoist ominaisuuksia.

Yleisimmin rejekti käsitellään omassa kierrossaan, jossa rejekti kerätään päälinjajauhauksesta erilliseen säiliöön, minkä jälkeen siitä poistetaan vettä.²⁹ Korkean CSF:n omaavasta rejektistä vesi poistetaan yleensä ruuvipuristimilla ilmakehän paineessa. Ruuvipuristimia voi olla useampia peräkkäin, jotta päästään haluttuun sakeuteen ennen jauhatusta. Rejekti jatkaa rejektinjauhatukseen, jossa käytetään hyvin samanlaisia jauhimia kuin päälinjajauhatuksessakin. Yksilevyjauhin staattorilla ja roottorilla on paljon käytetty menetelmä. Jauhatusta voidaan tehdä matalassa sakeudessa (LC, 3 – 5 %), keskisakeudessa (MC, 10 – 15 %) tai korkeassa sakeudessa (HC, 30 – 50 %). Varsinkin CTMP:n kanssa käytetään useasti LC-jauhatusta. Uudemmassa valkaistun kemitermomekaanisen massan (BCTMP) valmistuksessa LC-jauhatuksen matalat käyttökustannukset, hyvä tikkujen poisto tehokkuus ja alhainen energiankulutus ovat tehneet siitä mieluisan vaihtoehdon. Joissakin tehtaissa on käytetty rejektin kemiallista käsittelyä esimerkiksi sulfonoinnilla tai alkalisella peroksidilla,

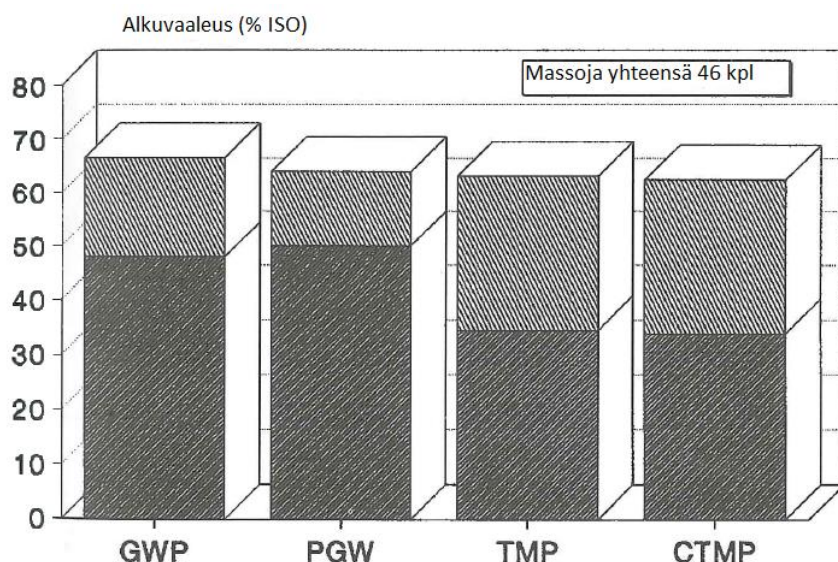
jotta saataisiin parempi kuitujen käsittely sekä energiasäästöjä jauhatuksesta. Kemiallisella käsittelyllä on kuitenkin jatkovaikutuksia, kuten lopputuotteen bulkin ja opasiteetin häviöt, joiden takia käyttö ei ole lisääntynyt.

Jauhettu massa jatkaa höyrynerotukseen, joka tehdään syklonissa tai mekaanisessa höyrynerottimessa.^{16, 28, 29} Jauhetussa rejektissä on myös latenssia, joten jauhimelta tullut aines olisi hyvä ohjata säiliöön, jossa latenssinpoisto tapahtuu. Säiliössä olosuhteissa yli 70 °C ja 10 – 20 minuuttia latenssi poistuu kuiduista hyvin. Tästä jauhettu rejektimassa jatkaa taas lajitteluun ja pyörrepuhdistukseen, jonka avulla saadaan edelleen eroteltua nyt mahdollinen syntynyt aksepti pääkiertoon ja jäljelle jäänyt rejekti uuteen rejektikiertoon.

3.3.4 Valkaisu ja pesu

Valkaisun tarkoituksena on lisätä massan vaaleutta.⁵ Kemiallista massaa valmistettaessa valkaisu tehdään poistamalla massasta jäännösligniiniä, kun taas mekaanisen massan tapauksessa keskitytään muuttamaan ligniinin kromoforisia eli värillisiä ryhmiä värittömään muotoonsa, jolloin saavutetaan haluttu vaaleustaso. Korkean saannon massoissa valkaisuun tarkoituksena voi vaalentamisen lisäksi olla uuteainemäärien pienentäminen sekä joskus massan lujuuden ja kuitusidosten lisääminen.

Käytetystä raaka-aineesta riippuu missä vaaleudessa käsitelty massa on kuidutuksen jäljiltä; normaali vaaleustaso hiokkeella (GWP) on ISO 50 – 68 %.¹⁶ CTMP:lla on huomattavasti alhaisempi vaaleustaso (ISO 35 – 63 %) johtuen imeytykseen käytetystä NaOH:sta (kuva 18).



Kuva 18. Raaka-aineesta ja prosessista riippuvainen eri mekaanisten massojen alkuvaaleus¹⁶

Käytetyin valkaisu-kemikaali mekaanisilla massoilla on vetyperoksidi (H_2O_2).¹⁶ Se hapettaa ligniinin kromoforiset ryhmät poistaen niistä samalla niiden värin. Peroksidin kanssa on kuitenkin käytettävä ainakin NaOH:a, jotta valkaisusta tulee riittävä. Peroksidi tarvitsee epästabiilina aineena reaktioihinsa myös stabilisaattorin, usein käytetään silikaatteja. Valkaisu voidaan tehdä matala- tai korkeasakeudessa, joskin nykyään usein on käytössä näiden yhdistelmä. Valkaisuun liittyviä tärkeitä parametrejä ovat myös lämpötila, vaikutusaika ja pH.

BCTMP:n prosessissa valkaisu tapahtuu erillisissä torneissa ja on yleensä kaksivaiheinen (MC+HC).^{2, 5, 16} Tornivalkaisu vaatii veden ja metallien poiston ennen valkaisua, ettei peroksidi pääse hajoamaan ennen valkaisu-reaktioita. Tornivalkaisuun tarvitaan myös mikseri kemikaalien sekoitukseen massan sekaan sekä torni, jossa kemikaaleille annetaan tarvittava vaikutusaika. Yleinen valkaisu-sakeus on 30 – 35 %. Jokaisen valkaisu-tornin jälkeen on myös pesuvaihe, jossa pestään massasta pois liuennut ja kolloidinen aines (DCS) ja anioninen materiaali, jota on syntynyt valkaisussa alkalisten olosuhteiden vaikutuksesta. Pesuvaiheet mahdollistavat samalla jäännösperoksidin kierrätyksen ja uudelleenkäytön prosessissa. Osassa valkaisu-prosesseista käytetään kaksivaiheista MC+HC-valkaisua, jota seuraa vielä käsittely ditioniitilla. Tornivalkaisun lisäksi voidaan käyttää jauhin- tai hiutalekuivainvalkaisua. Valkaisujen ja massatornien välillä on ruuvi- ja viirapuristimia, joiden avulla pystytään säätämään massan sakeutta jokaista valkaisu-vaihetta ajatellen. Viimeiseltä valkaistun massan

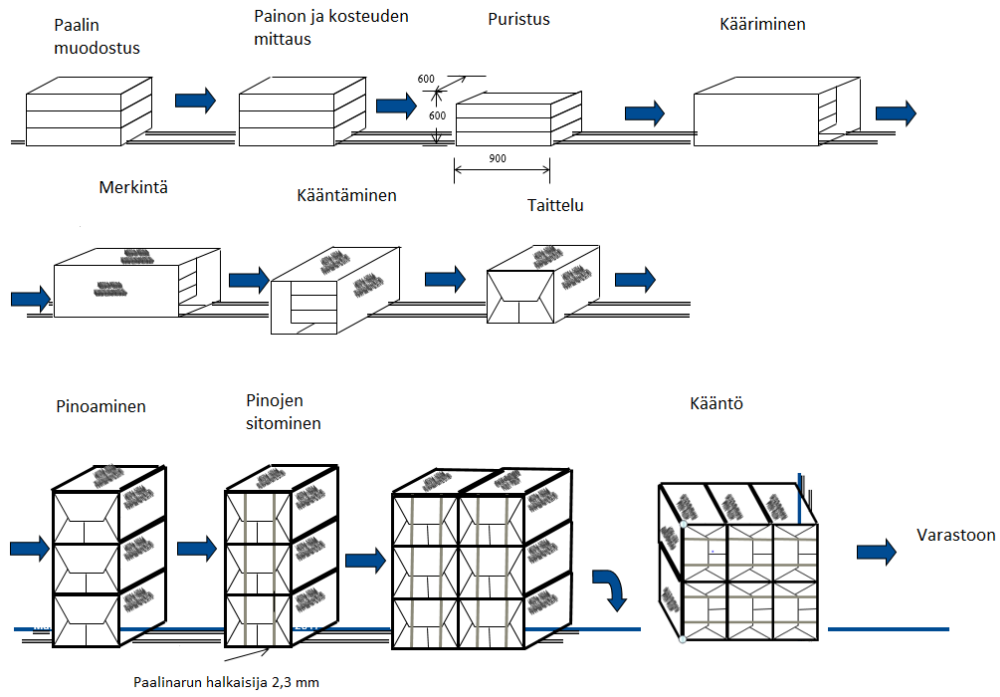
tornilta massa jatkaa viirapuristimien kautta kuivaukseen. BCTMP voidaan käyttökohteesta riippuen valkaista yli 80 % ISO.

Käytettäessä peroksidia massalle voidaan tehdä valkaisun jälkeen loppuhapotus, jossa pH säädetään sopivaksi.² Hapotukseen käytetään yleensä rikkihappoa (H₂SO₄) tai rikkidioksidivettä. Kemikaali poistaa massan alkalijäännöksen ja estää massaa tummumasta valkaisun jälkeen. Massan vaalentamisen lisäksi peroksidivalkaisu vähentää massan uuteainepitoisuutta, jolloin massa on puhtaampaa. Massan alkalisuus lisää kuitujen taipuisuutta sekä parantaa niiden jauhatus- ja lujuusominaisuuksia. Vaaleuden nosto kuitenkin alentaa opasiteettia ja valonsirontakertoimen arvoa.

3.3.5 Kuivaus ja paalaus

Usein mekaanista massaa valmistavat tehtaat sijaitsevat lähietäisyydellä kartonki- ja paperitehtaiden kanssa ja toimivat integraattina.¹⁶ Integraatissa pesty massa syötetään kartonkitehtaalle putkea pitkin eikä vettä poisteta massan seasta. Korkealaatuista BCTMP:aa valmistettaessa massan kuivaaminen on kuitenkin edellistä yleisempi tapa, jolloin myös massan varastointi ja kuljettaminen onnistuvat helpommin.

BCTMP-tehtaissa kuivaaminen suoritetaan normaalisti hiutalekuivauksena, jossa viirapuristimilta tullut vedetön massa puristetaan kuiva-ainepitoisuudeltaan 40 – 50 % paksuksi matoksi.^{2, 13, 16} Matto hajotetaan hiutaleiksi, minkä jälkeen se ohjataan kuuman höyryn joukkoon hiutalekuivattimeen ja jäljellä oleva kosteus haihtuu muutamissa sekunneissa. Kuivattu massa ohjataan sykloniin, jossa kuidut ja ilma erotetaan toisistaan. Lopulta kuivattu massa putoaa paalinmuodostajalle, jossa siitä puristetaan levyjä ja levyistä muodostetaan massapaaleja. Paalit punnitaan, puristetaan vielä uudestaan, kääritään paperiin ja merkitään. BCTMP:n tapauksessa yksittäiset paalit kootaan vielä suuriksi yksiköiksi ja langoitetaan yhteen odottamaan kuljetusta eteenpäin (kuva 19).



Kuva 19. Paalien kasaaminen BCTMP:sta³⁰

4 Valkaisu

Valkaisu on kemiallinen prosessi, jolla pyritään lisäämään selluloosapitoisen materiaalin vaaleutta.³¹⁻³⁴ Vaaleus määritellään näkyvän valon heijastumana valmistetun lopputuotteen, kuten kartongin, pinnasta. Valkaisulla lisätään paperin/kartongin vaaleutta, puhdistetaan massaa sekä saadaan poistettua massasta ei toivottuja partikkeleita. Olemassa on kaksi selluloosamassan valkaisu tapaa, ligniiniä poistava ja ligniiniä säästävä valkaisu. Kemiallista massaa valmistettaessa suurin osa ligniinistä poistetaan jo keiton aikana ja valkaisu jatkaa ligniinin erottamista. Tällöin valkaisuun käytetään lähinnä klooridioksidia ja alkali- tai happialkalikäsittelyjä. Aiemmin käytetty klooraus on poistunut valkaisu tapana sen tuottamien ympäristövahinkojen takia. Mekaanisen ja kemimekaanisen massan valkaisu perustuu ligniinin kromoforien ryhmien muuttamiseen värittömään muotoonsa, jolloin massan saanto pysyy korkeampana, mutta vaaleus on huomattavasti kemiallista massaa alhaisempi. Ligniiniä säästävissä valkaisussa käytetään pelkistävinä kemikaaleina natriumbisulfiittia (NaHSO_3) ja natriumditioniittia ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), kun taas hapettavina kemikaaleina käytetään lähinnä peroksidia (H_2O_2). Lisäksi otsonin, peretikkahapon ja tiettyjen hydroperoksidien käyttöä on tutkittu tähän tarkoitukseen.

4.1 Ligniiniä säästävä valkaisu

Käytetystä raaka-ainepuusta riippumatta mekaanisen massan vaaleus on kuidutuksen jälkeen välillä 50-68 % ISO.^{5, 16, 35, 36} Taulukossa 5 on erilaisten mekaanisten massojen lähtövaaleuksia. Lähtövaaleuteen vaikuttaa myös puulaji, jonka vaikutus vaaleuteen näkyy taulukossa 6. Koivun kohdalla lähtövaaleuksia on tutkittu hyvin vähän, jonka lisäksi koivun vaaleuteen vaikuttaa huomattavasti puun kuiva-ainepitoisuus³⁷. Lähtövaaleuteen vaikuttaa paljon myös puun varastointi ennen kuidutusta. Varastoinnissa puuaineksen tummumisen syytä ei vielä täysin ymmärretä, mutta ainakin mikro-organismeilla, ilmalla, valolla, lämmöllä ja metalleilla on vaikutusta prosessissa. Esimerkiksi yhden vuoden varastointiajalla on laskettu 7 %:n vaaleuden väheneminen puuaineksessa. Nilsson et al.³⁸ ovat selvittäneet eri tekijöiden varasto-olosuhteiden vaikutusta TMP:n vaaleuteen. Vaalentamattomaan TMP:an vaikutti eniten kosteus, lämpötila ja valo, mutta myös varastointiajalla oli vaikutusta tummumiseen. Valkaisukemikaaleista H_2O_2 :lla vaaleus oli ensimmäisten 6 viikon aikana riippuvainen lähinnä kosteudesta ja lämpötilasta. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$:lla ei saada varasto-olosuhteissa poistettua tummumista

sen enempää, ainoastaan lämpötilan suhteen tapahtuva tummuminen eroaa peroksidilla käsitellystä massasta.

Taulukko 5. Tyypillisiä valkaisuamattoman massan vaaleuksia metsäkuusesta (*Picea abies*)⁵

Massatyyppi	Vaaleus % ISO
Hioke (SGW)	60 – 65
Paineistettu hioke (PGW)	60 – 63
Termomekaaninen massa (TMP)	57 – 60
Kemitermomekaaninen massa (CTMP)	60 - 67

Taulukko 6. Valkaisuamattoman hiokkeen vaaleuksia eri puulajeista^{5, 37}

Puulaji	Vaaleus % ISO
Mänty (Scots pine)	65
Kuusi (Norway spruce)	65
Haapa (Aspen)	70
Koivu (Birch)	32 – 50

Mekaaninen massa sisältää lähes kaiken puussa olevan ligniinin.^{11, 39} Ligniinin karbonyyliryhmät, kaksoissidokset ja muut aromaattiset rakenteet ovat pääryhmiä, jotka vaikuttavat ligniinin värillisyyteen. Kyseisiä ryhmiä syntyy, kun erilaiset fenolit, katekolit ja kinonit yhdistyvät styreenien, difenyyylimetaanien ja butadieenien kanssa. Rakennelmat muodostavat kromoforisia systeemejä, jotka lisäävät valonabsorption aallonpituutta UV-alueelta koko näkyvän valon alueelle, ja aiheuttavat näin puulle sen kellertävän-ruskean värin. Kromoforien muodostumista ei pysty välttämään massan valmistuksessa, koska yhdistelmien muodostumista tapahtuu sekä kemikaalien lisäyksen että kuidutuksen yhteydessä. Rakenteita voidaan kuitenkin eliminoida hapettavalla tai pelkistävällä ligniiniä säästävällä valkaisulla. Valkaisu on mahdollista suorittaa yhdessä tai kahdessa erässä ja hapettava valkaisu voi olla ensimmäisenä tai toisena vaiheena.

Pelkistävässä valkaisussa valkaisuamikaaleina on käytetty bisulfiittia, ditioniittia tai boorihydriidiä.^{11, 35} Näistä eniten hyödynnetty kemikaali on ditioniitti, jota käytetään yleensä natriumditioniittina (Na₂S₂O₄). On olemassa myös sinkki-, kalsium- ja alumiiniditioniittia, joita

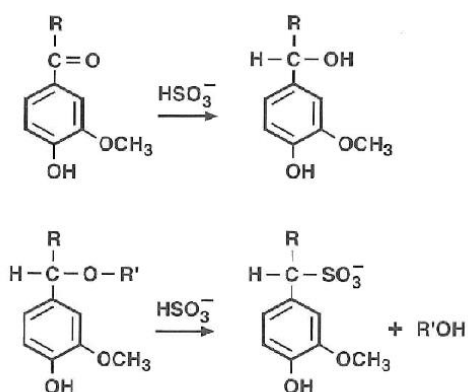
ei juurikaan enää käytetä valkaisuun. Hapettavassa valkaisussa ainoa käytännössä toimiva kemikaali on vetyperoksidi tai sen natriumsuola (Na_2O_2). Peroksidivalkaisun teho on huomattavasti pelkistävää ditioniittivalkaisua suurempi, minkä takia se on yleinen käytössä oleva valkaisutapa. Muita hapettavia kemikaaleja ovat peretikkahappo ja otsoni. Valkaisussa voidaan myös yhdistää hapettava ja pelkistävä vaihe molemmissa järjestyksissä.

4.2 Yleiskemikaalit

Mekaanisen ja kemimekaanisen massan valkaisussa kemikaaleina on käytetty natriumbisulfiittia, peroksidia, ditioniittia, natriumboorihydriidiä, peretikkahappoa ja happikemikaaleja, kuten otsonia. Valkaisukemikaalien lisäksi valkaisussa tarvitaan natriumhydroksidia tai natriumkarbonaattia, stabilointiaineita ja kelatointiaineita varmistamaan valkaisun onnistuminen ja tehokkuus.

4.2.1 Natriumbisulfiitti

Yleensä bisulfiittivalkaisussa käytetty kemikaali on natriumbisulfiitti NaHSO_3 .^{5, 31} Valkaisutapa on vanha, mutta vähän käytetty. Valkaisu perustuu pelkistysreaktioihin alhaisessa pH:ssa, minkä lisäksi se voi reagoida konjugoituneiden karbonyyliryhmien kanssa muodostaen sulfonihappoja (kuva 20).

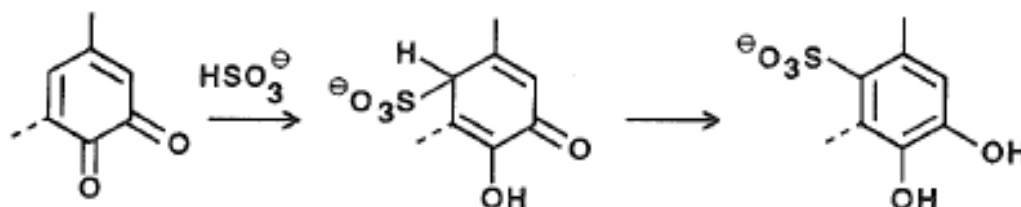


Kuva 20. Valkaisureaktioita bisulfiittivalkaisussa⁵

Suurin vaaleuden lisäys bisulfiitilla on saatu annoksella 1 %, jolloin ISO-vaaleus on lisääntynyt 3 – 4 %. Suuremmilla annoksilla on päästy ISO-vaaleuden 6 – 7 % lisäykseen, mutta valkaisu näin ei ole taloudellisesti kannattavaa. Natriumbisulfiittia käytetään ehkä lähinnä kemiallisen massan esikäsitteilyvaiheessa, jolloin se reagoi ligniinin väriä aiheuttavien kromoforien kanssa tuhoten niitä jo massan valmistuksen alkuvaiheessa. Kromoforien tuhoutuminen pienentää valonsirontakerrointa, joka puolestaan pienentää valon absorptiokykyä ja voi lisätä massan vaaleutta jopa 3 – 4 % ISO.

4.2.2 Ditioniitti

Ditioniitti- tai hydrosulfiitivalkaisussa käytetään yleensä natriumhydrosulfiittia ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$).^{33,40,41} Yhdiste on pysymätöntä ainetta, joka hajoaa helposti vedessä sekä hapettuu välittömästi hapen läsnäollessa. Ditioniitti reagoi ligniinin tai ligniini-johdannaisten karbonyylirakenteiden kanssa, joita löytyy orto- ja parakinoneista sekä koniferyyialdehydyksiköiden sivuketjuista. Kinonit pelkistyvät hydrokinoneiksi (kuva 21) ja α -karbonyyliryhmät hydroksyyliiryhmiksi. Ditioniitti voi pelkistää myös atsoryhmiä hydroatsoryhmiksi tai amiineiksi. Pelkistymisreaktioiden tuloksena syntyy värillisten kromoforien värittömiä leukomuotoja.



Kuva 21. O-kinonirakenteen pelkistyminen värittömäksi hydrokinoniksi¹¹

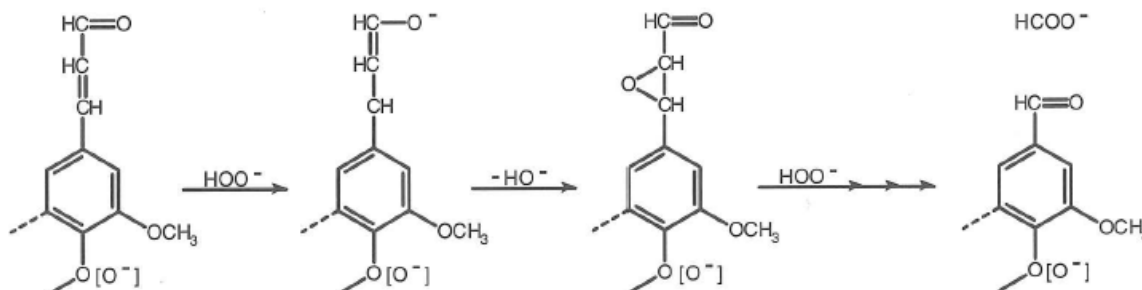
Natriumditioniittia voidaan käyttää tehtaalla suoraan nesteinä tai pulverina.^{5,41} Yleisimmin ditioniitti valmistetaan tehtaalla on-site veden sekaan natriumbisulfiitin (Na_2HSO_3) ja natriumboorihydridin (NaBH_4) avulla. Natriumbisulfiitin tilalla voi jossain tilanteissa käyttää rikkidioksidia (SO_2) ja NaOH :a. Prosessiin pumpattava kemikaaliseos sisältää tällöin 5 – 10 % ditioniittia, < 1 % natriumboraattia (NaBO_2) ja vettä. Yleisimmin ditioniitin lisäyksellä 0,5 – 1,0 % k.a:sta voidaan saada vaaleutta lisää 6 – 10 % ISO.

4.2.3 Natriumboorihydridi

Natriumboorihydridi (NaBH_4) on toinen voimakas pelkistävä valkaisukemikaali.^{5, 33} Se muuntaa alkalille herkät karbonyyliryhmät alkalistabiileiksi hydroksyyliiryhmiksi. Boorihydridin päätehtävä on uudistaa fenoliset ryhmät sekä ylläpitää happi-hydroperoksidi-kiertoa ($\text{O}_2 \rightarrow \text{HOO}^-$). Natriumboorihydridien ja substituoitujen boorihydridien on huomattu olevan hyvin stabiileja reaktio-oloissa, vaikka muitakin pelkistäviä kemikaaleja voitaisiin käyttää. Lisäksi boorihydridit edistävät valkaisua pelkistämällä massassa olevia radikaaleja, orgaanisia peroksiedeja ja karbonyyliyhdisteitä. Boorihydridin käyttö on tehdasmaailmassa lähinnä ditioniittivalkaisussa, jossa sitä käytetään emäksisenä boorihydridiliuoksena ditioniitin valmistamiseen, kuten edellä on kuvattu.

4.2.4 Peroksidi

Peroksidivalkaisussa käytetään yleensä vetyperoksidia, H_2O_2 .^{5, 33, 42} Valkaisussa merkittävänä osana on perhydroksyyli-anioni (HOO^-), jota syntyy alkalisisissa olosuhteissa. Anioni on vahva nukleofiili, joka valkaisun aikana muuntaa elektronipitoiset kromoforit α - β -tyydyttymättömiksi aldehydeiksi ja ketoneiksi sekä fenoliset rengaskonjugoidut etyleeni- ja karbonyyliryhmät niiden ei-kromoforisiksi vastarakenteiksi. Ligniinin reaktio peroksidin kanssa ei ole palautuva ja se johtaa ligniinimolekyyleissä olevien kromoforiryhmien pysyvään poistoon. Kuvassa 22 on esitetty perhydroksyyli-radikaalin nukleofiilinen liittyminen ligniinin kromoforiseen ryhmään valkaisun aikana.



Kuva 22. Perhydroksyyli-radikaalin nukleofiilinen liittyminen ligniinin rakenteeseen⁴²

Peroksidin lisäyksessä jo 1 %:n annoksella massan kuiva-ainemäärään verrattuna saadaan merkittävä lisäys vaaleuteen. Nostamalla annosta 3 – 4 %:n kuiva-aineesta, voi vaaleus kasvaa jopa 15 – 20 % ISO.

4.2.5 Peretikkahappo

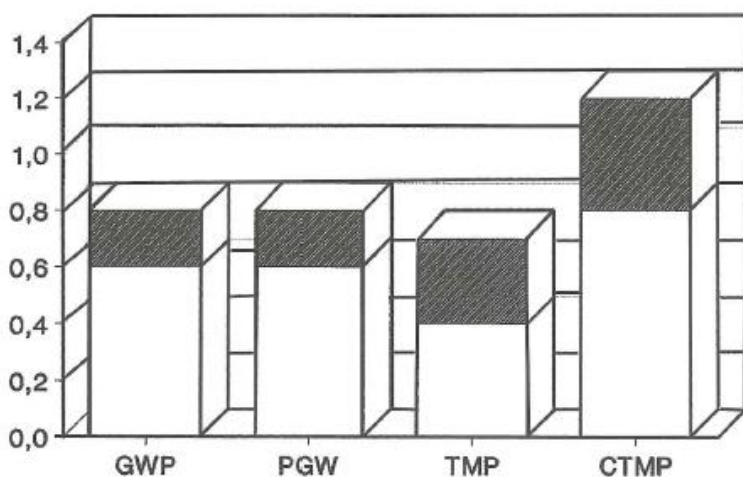
Peretikkahappo (CH_3COOOH) on elektrofiilinen hapettava yhdiste, joka hyvin selektiivisenä vaikuttaa puun ligniinin rakenteeseen, mutta ei hiilihydraatteihin.^{5, 43} Tärkein tekijä peretikkahapolla valkaistaessa on pH. Matalassa pH:ssa elektrofiiliset reaktiot ovat vallitsevia, kun taas neutraaleissa ja emäksisissä olosuhteissa peretikkahapon nukleofiiliset ominaisuudet hallitsevat. Esikäsitelyvaiheessa tai jauhatuksessa lisätty peretikkahappo muuttaa uuteaineet vesiliukoisiksi, jolloin uuteainepitoisuudet puuaineksessa pienenevät. Elektrofiilisenä kemikaalina peretikkahapon vaikutus vaaleuteen on hyvin vähäinen, joten sen ei voi yksinään ajatella korvaavan peroksidi- tai ditioniittivalkaisua mekaaniselle massalle. Kang et al.⁴⁴ ovat tutkineet peretikkahapon valkaisuvaikutusta, kun kemikaalia syntyy peroksidivalkaisussa prosessiin vetyperoksidin reagoitessa hemiselluloosien asetyyliryhmien kanssa. Työssä kävi ilmi, että näin syntynyt peretikkahappo edistää massan vaaleuden nousua kuitenkin kuluttaen enemmän peroksidia. Verrattuna perinteiseen peroksidivalkaisuun, prosessissa syntynyt peretikkahappo ei vaikuttanut massan lopulliseen vaaleuteen. Tekstiilivalkaisussa peretikkahapolla on tiettyjä etuja verrattuna valkaisuun.

4.2.6 Otsoni

Otsoni (O_3) on hapettava valkaisu-kemikaali, jota on käytetty enemmän kemiallisen massan valkaisussa, mutta sen käyttöä mekaanisen massan kohdalla on myös tutkittu.^{5, 16, 32, 45} Yhdisteellä on ligniinin väriä häivyttävä ja liukoisuutta lisäävä vaikutus massassa. Otsoni lisätään massan sekaan yleensä valkaisun alussa, jolloin sillä on saatu paras teho lopullisen tuotteen vaaleuteen. Sillä on peretikkahapon tapaan uuteaineita liuottava vaikutus. Haittapuolena otsonilla on sen hinta, tuotteen vahvuutta vähentävä vaikutus sekä sen valmistus juuri ennen käyttöä. Valkaistun kemiallisen massan kohdalla vaaleuteen on saatu parannusta 3–5 % ISO otsoniannoksilla 0,08 – 0,14 %. Massan lujutta otsoni puolestaan pystyy lisäämään jopa 20 – 40 % ISO.

4.2.7 Natriumhydroksidi

Natriumhydroksidi (NaOH) ei itsessään ole valkaisukemikaali, mutta sitä tarvitaan valkaisureaktiota varten peroksidivalkaisussa.¹⁶ NaOH:n määrä riippuu BCTMP-valkaisussa käytetyn peroksidin annoksesta: mitä suurempi peroksidi annos, sitä enemmän NaOH:a tarvitaan. Yhdiste saa myös orgaanisen aineksen liukenemaan ja jos jäännösperoksidin määrä on liian alhainen, NaOH aiheuttaa pysyvän kellertymisen. NaOH:n määrä tulee valita niin, että saavutetaan paras tasapaino valkaisun, hajoamisen ja kellertymisen välillä. BCTMP vaatii yleensä enemmän NaOH:a kuin muut mekaaniset massat, TMP:n tapauksessa NaOH:a tarvitaan vähiten (kuva 23).



Kuva 23. Optimisuhde NaOH / H₂O₂ eri mekaanisilla massoilla¹⁶

4.2.8 Magnesiumhydroksidi

Massan alkalisessa peroksidivalkaisussa on huomattu Na-pohjaisten kemikaalien tuomat haitat prosessissa.⁴⁶ Paperi- ja kartonkitehtaissa nämä alkalit johtavat korkeisiin COD-päästöihin tehtaiden jätevesissä, massan korkeisiin kationisiin vaatimuksiin sekä oksalaatin saostumisongelmiin. Tähän ongelmaan on tutkittu ratkaisua Mg-pohjaisista alkaleista, kuten magnesiumhydroksidista, Mg(OH)₂.

Verrattuna Na-pohjaisiin alkaleihin $Mg(OH)_2$:lla suoritettu peroksidivalkaisun alkalointi hidastaa valkaisun nopeutta ja nostaa valkaisulämpötilaa.⁴⁶⁻⁴⁸ Mg-pohjainen valkaisu on vähemmän herkkä pH:n vaihteluille, mutta sen toimintaan vaikuttaa enemmän peroksidin pitoisuus kuin NaOH:n tapauksessa. Etuina $Mg(OH)_2$:n käytössä ovat alhaisemmat kemikaalikustannukset, massan saannon lisääntyminen sekä päästöjen väheneminen. Kuitenkin Mg-pohjaisen alkalien sisältämät metallit, erityisesti Mn ja Fe, vaikuttivat metallioksideina pieninäkin määrinä massan valkaisun lopputulokseen. Mekaanisella massalla $Mg(OH)_2$:lla suoritettu peroksidivalkaisu nostaa hyvin vaaleutta, vetolujuutta, bulkkia ja valonsirontaa.

4.2.9 Karbonaatti

Heimburger et al.⁴⁹ tutkivat vaihtoehtoisia tapoja NaOH:lle tuottaa tarvittava peroksidivalkaisun alkalisuus. Lopputuloksena todettiin, että natriumkarbonaatin ja natriumsilikaatin avulla matalilla peroksidiannoksilla (1 -2 %) NaOH:n ja silikaatin korvaaminen olisi mahdollista. Suuremmilla peroksidiannoksilla massan vaaleus jäi 1 % ISO alhaisemmaksi karbonaatilla kuin jos olisi käytetty NaOH:a. Natriumkarbonaatin hinta ja saatavuus tekevät siitä kuitenkin taloudellisesti ja ympäristöä ajatellen houkuttelevan vaihtoehdon alkalisuuden tarpeeseen.

Natriumkarbonaattia (Na_2CO_3) on ensisijaisesti käytetty tekstiilien valkaisussa NaOH:n tapaan pH:n säätöön.^{50, 51} Puuvillaa valkaistaessa natriumkarbonaatti on osoittautunut tehokkaammaksi kuin NaOH, vaikka erot eivät ole olleet suuria.

4.2.10 Stabilointiaineet

Peroksidivalkaisussa peroksidi pääsee hajoamaan metallien katalysoimana ennen valkaisureaktiota, mikä aiheuttaa prosessissa lisääntyvää peroksidin käyttöä sekä kustannusten nousua.^{5, 16, 42} Peroksidin hajoamista voidaan estää stabiloimalla valkaisunestettä. Käytetyimpiä stabilaattoreita ovat silikaatit, erityisesti natriumsilikaatti (Na_2SiO_3). Na_2SiO_3 vähentää tehokkaasti peroksidin hajoamista valkaisun aikana, parantaa valkaisunesteen stabiilisuutta ja on taloudellinen vaihtoehto. Silikaatit toimivat massan pH-puskureina, minkä takia niiden korvaaminen ei-puskuriominaisuuksia omaavalla kemikaalilla voisi nostaa massan pH:ta

merkittävästi vähentäen samalla peroksidin stabiilisuutta. Silikaateilla on myös valkaisuutusta parantava vaikutus, mutta annosta ei kannata lisätä yli arvon 3 %, jolloin prosessin vesikiertoon voi muodostua likaa häiritsemään muuta prosessia. Muita mahdollisia stabilointiaineita ovat fosfonaatit, kuten dietyleenitriamiinipentametyleenifosfonihappo (DTPMPA). Kemikaalilla on voimakas metalleja kelatoiva ja stabiloiva vaikutus, minkä lisäksi se estää hyvin lian syntymistä. DTPMPA on kuitenkin suhteellisen kallista, ollen sen vuoksi epätodennäköinen silikaattien syrjäyttäjäksi. Stabilointiaineiksi on ehdotettu myös silikaatti- ja fosforivapaita akrylaattipohjaisia polymeerejä, joilla on hyvin samanlainen massan vaaleutta lisäävä vaikutus kuin silikaateilla ilman likaa keräävää ominaisuutta. Eräs tällainen kemikaali on biohajoava poly- α -hydroksiakryylihappo (PHA) tai sen natriumsuola poly- α -hydroksiakrylaatti (NaPHA).

4.2.11 Kelatointiaineet

Massassa löydettävien metallien määrät riippuvat paljon puulajista sekä maaperästä, jossa puut ovat kasvaneet.^{16, 35, 42} Muita lähteitä ovat valkaisuun käytetyt yhdisteet, prosessivesi, puuaineksen saastuminen kuljetuksen aikana tai massan valmistukseen käytettyjen laitteiden korrosio. Yleisiä puuaineksessa esiintyviä metalleja ovat rauta, mangaani ja kupari. BCTMP-valkaisussa suuret metallien pitoisuudet aiheuttavat merkittävää peroksidin hajoamista ennen kuin kemikaali ehtii vaikuttamaan massaan, mikä johtaa suoraan huonompaan vaaleustulokseen. Kelatointiaineita käytetään massan valmistuksessa poistamaan tai deaktivoimaan häiriötä aiheuttavat metallit ennen valkaisua.^{9, 42, 52} Käytetyimpiä kelatointiaineita ovat EDTA, DTPA ja nitrilotrietikkahappo (NTA). Aineet muodostavat vapaan metalli-ionin kanssa organometallisen kompleksin, joka voidaan pestä pois massan seasta saostuksen aikana. Kelatointi suoritetaan yleensä matalassa sakeudessa (3 – 5 %) ja pH:ssa (4,0 – 6,0) kuidutuksen tai jauhatuksen jälkeen.

4.2.12 Loppuhapotuskemikaalit

Massan käsittely alalisella NaOH:lla nostaa massan pH:ta, joka taas aiheuttaa kellertymistä.¹⁶ Tämän takia peroksidivalkaisun jälkeen suoritetaan yleensä loppuhapotus, jossa kemikaaleina käytetään rikkihappoa (H_2SO_4), rikkihapoketta (H_2SO_3) tai natriumbisulfiittia ($NaHSO_3$). Rikkihappo alentaa pH-arvoa ilman, että se reagoi jäännösperoksidin kanssa. Rikkihapoke reagoi spontaanisti jäännösperoksidin kanssa muodostaen rikkihappoa. Tällöin

jäännösperoksidin määrä vaikuttaa lopulliseen pH:n laskuun. Myös natriumbisulfiitti reagoi jäännösperoksidin kanssa muodostaen nyt natriumsulfaattia ja rikkihappoa. pH-arvon lasku riippuu myös tässä jäännösperoksidin määrästä.

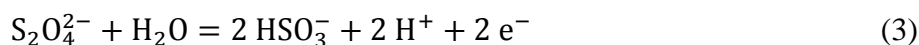
4.3 Ditioniittivalkaisu

4.3.1 Reaktiot

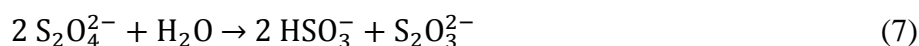
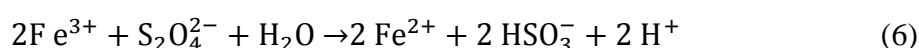
Ditioniitin aktiivinen pelkistävä osa on ditioniittianioni, $S_2O_4^{2-}$.⁴¹ Anioni dissosioituu rikkidioksidiradikaaleiksi, kun heikko rikki-rikki-sidos katkeaa homolyttisesti (1). Radikaalien syntyminen edistää rikkidioksidin ja sulfoksylaattidianionin muodostumista, ja niistä molemmat toimivat pelkistävinä yhdisteinä (2).



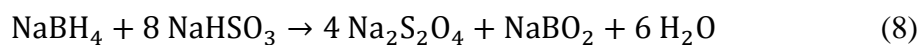
Pelkistävän valkaisuksen pääreaktio on:³⁵



Ditioniitin hajotessa valkaisuksen edetessä (3) syntyy myös muita rikkiä sisältäviä yhdisteitä.^{5, 11, 41} Hajoaminen tapahtuu ditioniitin reagoidessa massan kanssa (4), hajotessa ilman tai metallien vaikutuksesta (5 ja 6) tai anaerobisissa oloissa, jolloin syntyy bisulfiittia ja tiosulfaattia (7). Syntyneistä yhdisteistä vain bisulfiitti-ionilla (HSO_3^-), on valkaisu edistävä vaikutus. Yhdessä rikkidioksidin kanssa ne muuntavat värillisiä kromoforeja värittömiksi yhdisteiksi.



Kaupallisessa on-site-tehdyissä ditioniitissa pelkistetään natriumbisulfiittia natriumboorihydridillä suoraan prosessiin, jolloin muodostuu sivutuotteena yhdistettä NaBO₂ (8).^{5, 41} Se ei osallistu itse valkaisuun, mutta stabiloi valkaisun pH:ta.



Tehokkaan valkaisun mahdollistamiseksi on olennaista, että ditioniitin hajoaminen pysyisi hyvin vähäisenä ennen sen reaktiota valkaistavan massan kanssa. Tällöin reaktio-olosuhteiden optimoiminen on tärkeää.

4.3.2 Muuttujat

Tärkeitä tekijöitä valkaisutuloksen kannalta pelkistävässä ditioniittivalkaisussa ovat ditioniitin annos, pH, sakeus, lämpötila ja vaikutusaika sekä reaktioon tarvittavat lisäkemikaalit, kuten metalleja kelatoivat yhdisteet. Yleisiä ditioniittivalkaisun muuttujia tornivalkaisussa on esitetty taulukossa 7.

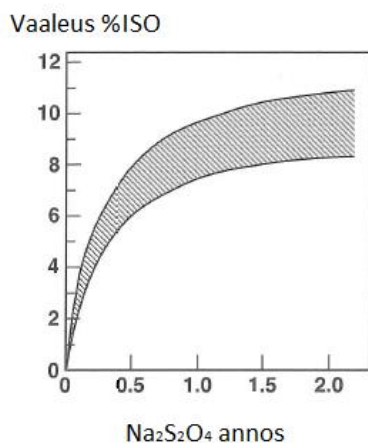
Taulukko 7. Ditioniittivalkaisun olosuhteet tornivalkaisussa⁵

Annosmäärä	0,1 – 1,0 % k.a.:sta
pH	5 – 6,5
Sakeus	3 – 5 % tai 8 – 12 %
Lämpötila	50 – 70 °C
Vaikutusaika	30 – 60 min
Lisäkemikaali	Kelatoivat aineet (jos metallien pitoisuudet massassa suuria)

4.3.2.1 Annos

Ditioniittivalkaisussa kemikaalin annosteltava määrä valkaisua varten on prosessin tärkein muuttuja.^{5, 34, 40, 41, 53} Käytettäessä Na₂S₂O₄, yleinen annos on 0,5 – 1,0 % massan kuiva-ainemäärään nähden. Määrä voi kuitenkin vaihdella välillä 0,1 – 1,5 % johtuen tehtaasta, puulajista ja välineistöstä. Kuvan 24 mukaan optimaalisin vaaleuden lisäys saadaan annoksella

1,0 % kuiva-aineesta, jolloin massan vaaleutta saadaan nostettua 6 – 10 % ISO. Yli 1,0 %:n lisäyksillä on enää hyvin vähäinen vaikutus valkaisutehokkuuteen. Reaktiosta yli jäänyt $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ hajoaa reaktion 7 kaltaisella tavalla.



Kuva 24. Vaaleuden muutos natriumditioniitin vaikutuksesta, kun annos on kuvassa % massasta⁵

4.3.2.2 pH

Optimi pH-alue natriumditioniitille on 4,5 – 6,5, jolloin saavutetaan korkeimmat massan vaaleudet.^{5, 41} Neutraaleissa tai heikosti alkalisissa oloissa $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ toimii myös, mutta annoksen tarvitsee olla suurempi, jos halutaan saavuttaa sama vaaleustaso kuin optimi pH-alueella. Lisäksi suurempi alkalisuus vaikuttaa yleensä valkaistun massan vaaleuteen negatiivisesti. Kuitenkin pH:ssa 11 ditioniitti on hyvin stabiili ja voi säilyä viikkoja oikeissa olosuhteissa. Jos pH taas laskee alle arvon 4, ditioniitti hajoaa nopeasti johtaen kemikaalihäviöihin.

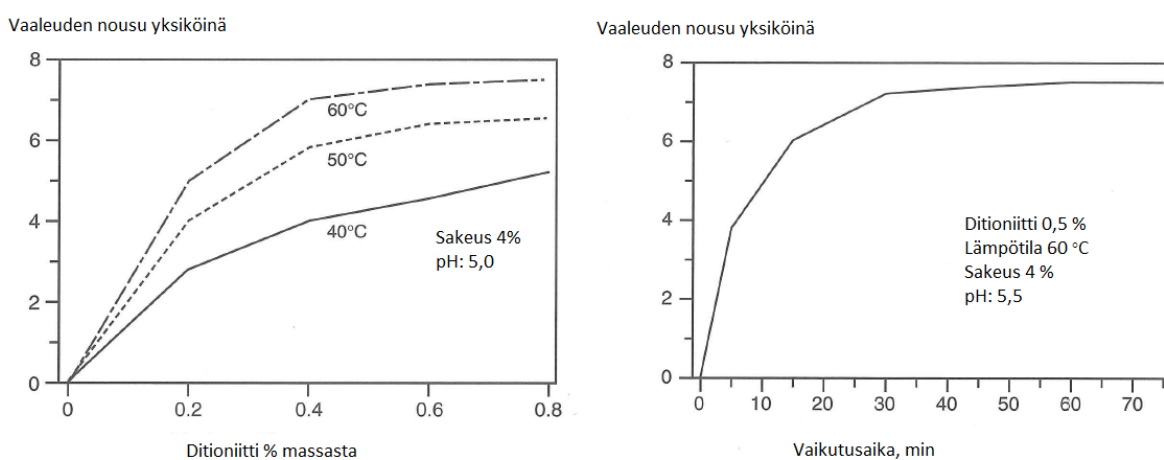
Valkaisun aikana ditioniitin pH laskee hieman (0,3 – 1,0 yksikköä) johtuen happamien yhdisteiden syntymisestä hajoamisreaktioiden seurauksena. pH:n lasku vaikuttaa massan vaaleuteen vähentäen sitä, minkä vuoksi pH:ta säännöstellään puskuriaineella, kuten Na_2CO_3 :lla.

4.3.2.3 Sakeus

Ditioniitin käytössä massa on yleensä matalassa sakeudessa, jolloin sillä on vähiten vaikutusta valkaisuun saavutetun massan vaaleuteen.^{5, 35, 41, 53} Sakeus voi vaihdella välillä 3 – 5 %. Alhaisemmassa sakeudessa massan vesi ja korkeammassa sakeudessa massan ilma sisältävät erityisesti happea, joka aiheuttaa ditioniitin nopeaa hajoamista ennen valkaisureaktiota. Ilman happi voi myös hapettaa jo pelkistyneitä kromoforiryhmiä, jolloin saavutettu vaaleus vähenee. Myöhemmin on kehitetty valkaisu menetelmä keskisakeudessa (8 – 12 %), jolla on saatu parannettua massan vaaleutta 1 – 2 % ISO-yksikön verran. Etuna korkeammalla sakeudella on se, että saadaan vaaleampaa massaa pienemmällä kemikaalin vaikutusajalla ja pienemmillä valkaisuainemäärillä.

4.3.2.4 Lämpötila ja vaikutusaika

Ditioniittivalkaisussa voi käyttää lämpötila-alueena 45 – 80 °C, josta 3 – 5 % sakeudella yleinen käytetty lämpötila on 50 – 70 °C.^{5, 35, 41, 53} Parhain ja nopein lopullinen valkaisu tulos saavutetaan korkeassa lämpötilassa, mutta samalla jälkikellertymisen nopeutuu. Alhaisemmissa lämpötiloissa massa sisältää liikaa happea, joka vaikuttaa vaaleuteen negatiivisesti. Lämpötilassa 60 °C tehty valkaisu on optimaalisin, kun ajatellaan valkaisu tulosta ja energiakustannuksia. Kuvassa 25 on esitetty männyn TMP:n vaaleuden käyttäytyminen eri lämpötiloissa olosuhteissa sakeus 4 % ja pH 5.

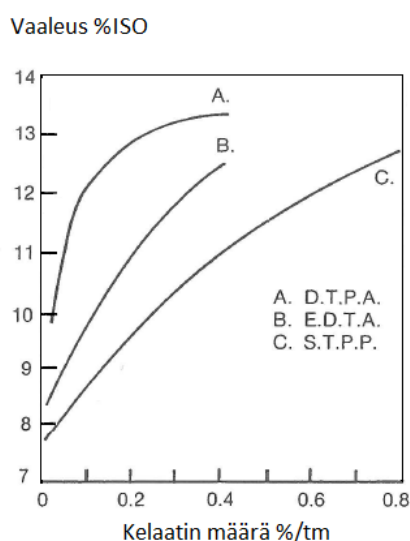


Kuva 25. Lämpötilan (vasen) ja reaktioajan (oikea) vaikutus ditioniittivalkaisussa⁴¹

Vaikutusaika ei ole ditioniitivalkaisussa niinkään kriittinen muuttuja.^{5, 41, 53} Valkaisuun tarvittava vaikutusaika riippuu valkaisuun lämpötilasta, ditioniitin annostelusta ja massan sekoituksesta. Suurin osa ditioniitista reagoi yleensä ensimmäisten 10 – 20 minuutin aikana, kun olosuhteet ovat taulukon 7 mukaiset. Yleensä vaikutusaika on kuitenkin 30 – 60 minuuttia, jotta varmistetaan valkaisureaktion täydellistyminen korkeammilla ditioniittiannoksilla (kuva 25).

4.3.2.5 Lisäkemikaalit

Ditioniitilla valkaistaessa tarvitaan kelatointiaineita poistamaan metalli-ionien aiheuttamat häiriöt.^{5, 16, 41, 52} Usein prosessissa tavattu rauta (Fe) aiheuttaa massassa ditioniitin hajoamista reaktion 6 mukaan, jolloin vaaleus voi pudota 1 – 2 % ISO-yksikköä. Rautaa löytyy prosessista ditioniitivalkaisuun alhaisen pH:n vaikutuksesta, jolloin esimerkiksi prosessivälineistö saattaa kärsiä ruostevaurioista. Eniten käytettyjä kelatointiaineita ovat alkalisissa oloissa dietyleenitriamiinipentaetikkahappo (DTPA) ja neutraaleissa olosuhteissa etyleenidiamiinitetraetikkahappo (EDTA), joista EDTA toimii parhaiten raudan kompleksoinnissa. Muita käytettyjä aineita ditioniitin kanssa ovat nitrilotrietikkahappo (NTA) ja natriumtripolyfosfaatti (STPP). Riittävä annos on yleensä 0,1 – 1,0 % kelatointiainetta massatonna kohden (kuva 26). Liiallinen kelatointiaineidenkin käyttö voi johtaa vaaleuden vähenemiseen.



Kuva 26. Eri kelatointiaineiden vaikutus massan vaaleuteen¹⁶

4.3.3 Valkaisutavat

Ditioniitin lisäyspiste prosessiin riippuu siitä, mitä vaaleustasoa halutaan. Eri valkaisuavoilla saavutetaan eri tuloksia (taulukko 8).

Taulukko 8. Valkaisutavasta riippuva vaaleustason nousu⁴¹

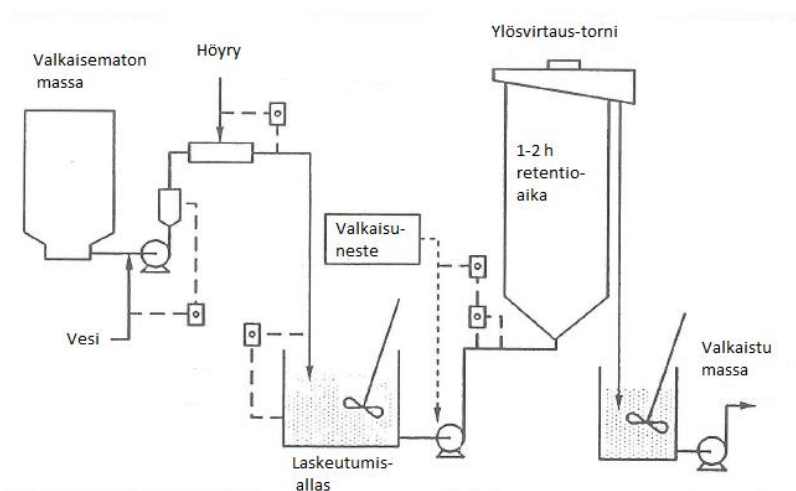
Saavutettu vaaleuden nousu % ISO	Lisäyspiste
4 – 6	Jauhin
8 – 10	Torni
2 – 6	Massakyyppi
9 - 14	Jauhin ja torni

4.3.3.1 Jauhinvalkaisu

Jauhinvalkaisussa ideana on suorittaa valkaisu jauhimessa, jossa se voidaan tehdä melko yksinkertaisesti.^{5, 35, 41} Valkaisuneste syötetään erillistä linjaa pitkin jauhimeen menevän massan laimennusveden sekaan. Tärkeää on saada ditioniitti jauhimeen mahdollisimman lähellä jauhimen teriä, ettei se pääse hajoamaan kuituuntuneen puun vaikutuksesta. Jauhimen korkeassa sakeudessa ja korkeassa lämpötilassa valkaisu tapahtuu hyvin nopeasti ja on yleensä valmis, kun massa tulee ulos jauhimesta. Jauhimeen menevästä massasta 50 – 95 % saavuttaa tällä valkaisuavalla halutun vaaleuden. Valkaisussa kriittisiä muuttujia ovat massan lämpötila, pH, alkalisuus, valkaisu kemikaalin annoskoko sekä tehokas kelatointiaine. Ongelmana valkaisuavassa on se, että valkaistun massan pitää vielä kulkea lajittelun läpi. Lajittelussa massasta voi hävitä jo saavutettua vaaleutta, jos ilman happi pääsee hapettamaan värittömäksi muunnetut kromoforit takaisin värilliseen muotoonsa. Jauhinvalkaisuun voi liittää vielä tornivalkaisun, jolloin tällä 2-vaiheisella ditioniittivalkaisulla voidaan saada massaan jopa 12 – 14 % ISO-vaaleutta ditioniitin kokonaisannoksen ollessa 1,3 – 1,4 % /tn.

4.3.3.2 Tornivalkaisu

Tavanomaisin ditioniittivalkaisu suoritetaan valkaisu-tornissa, jossa massan ja ilman välinen vuorovaikutus on estetty hapettumisreaktioiden estämiseksi.^{5, 35, 41, 53} Veteen liuotettu ditioniitti lisätään massan sekaan ennen kuin massa, jonka sakeus on 2 – 5 %, syötetään torniin alakautta pumpun avulla. Torni toimii yleensä ylösvirtaus-periaatteella kuvan 27 mukaisesti, jolloin valkaistu massa poistuu tornista yläkautta. Valkaisunesteen ominaisuuksia seurataan tarkasti ennen sen lisäystä, kun taas massan ominaisuuksia seurataan tornissa sekoituksen ja vaikutusajan (30 – 60 min) aikana. Hyvä sekoitus on tärkeää, jotta saavutetaan maksimaalinen valkaisu-teho. Tornivalkaisun jäljiltä massaa ei ole välttämätöntä pestä, koska kemikaaliannos on pieni, eikä kuitumateriaalia pääse liukenemaan suuria määriä.



Kuva 27. Kaavio ditioniittivalkaisusta tornimenetelmällä⁵

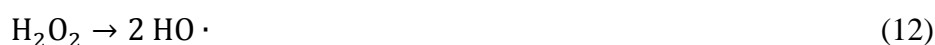
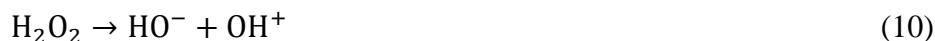
4.3.3.3 Massakyyppivalkaisu

Massakyyppivalkaisu ditioniitilla on hyvin samankaltainen tornivalkaisun kanssa.^{35, 41, 53} Ditioniitti syötetään massan sekaan samoin kuin tornivalkaisussa. Massakyypeissä ei pystytä säännöstelemään yhtä hyvin vaikutusaikaa ja varmistamaan kemikaalin reagoitua kuin tornivalkaisussa. Massakyypeissä ei myöskään pystytä estämään ilman sekoittumista massaan, minkä seurauksena valkaistu massa on lähes aina 10 – 20 % tummempaa kuin tornivalkaisusta tullut massa. Massakyyppiä voi käyttää 2-vaiheisen valkaisu toisena osina, jolloin ditioniitti lisättäisiin kyyppiin virtaavan massan sekaan.

4.4 Peroksidivalkaisu

4.4.1 Reaktiot

Vetyperoksidin tiedetään hajoavan ionisaatio- ja radikaalireaktioiden kautta reaktioiden 9 – 12 mukaisesti.⁴²



Alkalisissa valkaisuoloissa aktiivinen valkaiseva komponentti on perhydroksyylianioni HOO^- , joka muodostuu reaktion 13 mukaisesti säätämällä systeemin pH:ta ja lämpötilaa.^{35, 42, 54} Reaktio tasapaino on parhaiten perhydroksyylianionin puolella pH-arvoilla 10 – 11 ja korkeammilla lämpötiloilla (70 - 80 °C).



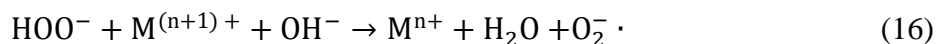
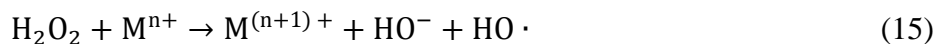
Muita reaktiivisia komponentteja, joita on läsnä alkalisessa peroksidivalkaisussa, muodostuu peroksidin hajoamisen ja ligniinin itsestään hapettumisen johdosta valkaisuksen aikana.⁴² Tällaisia komponentteja ovat molekulaarinen happi (O_2), hydroksyyli-radikaalit ($\text{HO} \cdot$) ja superoksidianionit ($\text{O}_2^- \cdot$), joilla kaikilla on vain vähäinen valkaisu edistävä vaikutus.

Vetyperoksidi on valkaisuoloissa melko epästabiili yhdiste, joka hajoaa helposti reaktion 14 mukaan.^{5, 42}



Hajoamista edistää myös metallien, kuten raudan ja mangaanin läsnäolo, minkä vuoksi valkaisuissa käytetään stabilisaattoria estämään hajoaminen. Metallit toimivat peroksidin

hajoamisen katalyyttinä ja aikaansaavat radikaalireaktioiden kautta tapahtuvan ketjureaktion, kuten reaktioissa 15 – 18, joissa M on metalli, kuten rauta, mangaani tai kupari.



Metalli-ionien vaikutuksesta tapahtuva vetyperoksidin hajoaminen johtaa perhydroksyyli-ionien vähenemiseen, jolloin myös värillisten kromoforiryhmien muuntaminen värittömiksi vähenee.⁴² Kuitenkin tällöin muodostuvien hydroksyyli-radikaalien ja superoksidi-ionien muodostumisella on huomattu olevan vaaleutta lisäävä vaikutus kemimekaanisia massoja valkaistaessa.

4.4.2 Muuttujat

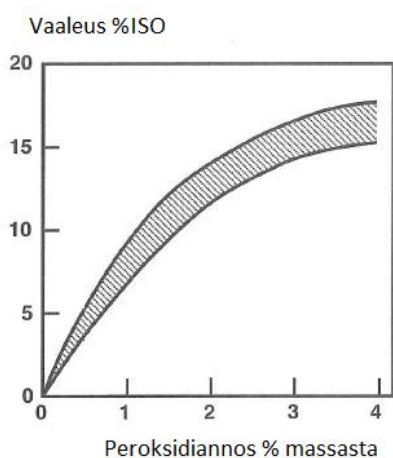
Peroksidivalkaisussa tärkeitä muuttujia ovat peroksidin annostelu, kokonaisalkalisuus, valkaisu-esteen stabiilisuus, sakeus, lämpötila, vaikutusaika sekä metalleja sitovat kelatoivat yhdisteet. Yleisiä peroksidivalkaisun olosuhteita on esitetty taulukossa 9.

Taulukko 9. Peroksidivalkaisun normaaliolosuhteet⁵

Annosmäärä	1 – 4 % k.a.:sta
pH	10,5 – 11,5
Sakeus	30 – 35 %
Lämpötila	70 – 80 °C
Vaikutusaika	2 – 4 h
Lisäkemikaali	Alkali, stabiilaattori, kelatoivat aineet

4.4.2.1 Annos

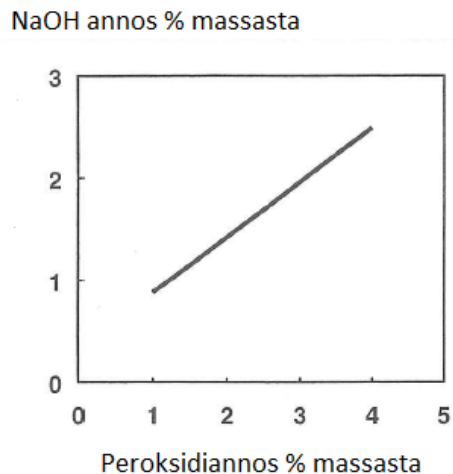
Halutun vaaleuden saavuttaminen on suoraan kiinni peroksidin annostelun määrästä valkaisussa.^{5, 35, 42} Jo peroksidiannos 1 % massan kuiva-ainetta kohti voi nostaa vaaleutta 6 – 8 % ISO. Annosta nostattaessa vaaleus lisääntyy yhtäaikaaisesti, 4 %:n annoksella on mahdollista saada massaan jopa 15 – 20 % ISO-lisäys vaaleuteen (kuva 28). Peroksidiannoksen kanssa on tärkeää seurata myös muita muuttujia, kuten alkalisuutta, sakeutta, lämpötilaa ja vaikutusaikaa. Näillä on merkittävä vaikutus annostelun tehokkuuteen.



Kuva 28. Peroksidiannoksen vaikutus massan vaaleuteen⁵

4.4.2.2 pH/alkalisuus

Peroksidivalkaisu suoritetaan alkalisissa olosuhteissa, koska hydroksyyli-ionien (HO^-) läsnäolo mahdollistaa pääasiallisen valkaisijan, perhydroksyylianionin muodostumisen.^{5, 16, 42} Alkalin määrä on olennainen muuttuja, koska liian alhainen alkalisuus johtaa tehottomaan valkaisuun, kun taas liika alkalisuus aiheuttaa massan tummumista tai kellertymistä. Yleisesti hyväksi todettu alku-pH on välillä 10,5 – 11,5. Optimaalisen pH:n saavuttamiseksi on mietittävä myös tekijää, mitä suurempi peroksidiannos on, sitä enemmän alkalia tarvitaan. Kuvassa 29 on esitetty peroksidin ja alkalin suhdetta massassa.



Kuva 29. Peroksidin ja alkalien suhde massassa⁵

Valkaisussa on tärkeää myös kokonaisalkalin (T.A.) määrä.^{5, 42} Se on kaikkien alkalisten aineiden summa valkaisuunesteessä NaOH:na ilmaistuna. Lisättäessä yleisesti peroksidivalkaisussa käytettyä natriumsilikaattia (Na_2SiO_3) esimerkiksi 41° Be liuoksena, saadaan kokonaisalkalin laskukaavaksi:

$$\% \text{ Kokonaisalkalisuus} = \% \text{ NaOH} + 0,115 \% \text{ Na}_2\text{SiO}_3$$

Toimiva tapa ilmaista peroksidin ja kokonaisalkalin määriä onkin suhde T.A./ H_2O_2 . Optimisuhde näillä vähenee sitä mukaa, kun peroksidin määrä lisääntyy.

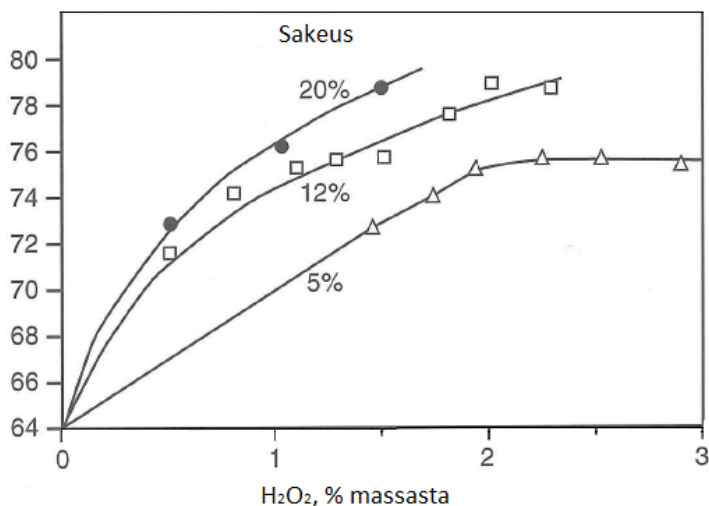
Alkalisuuden aikaansaamiseksi hydroksyyli-ioni voi olla peräisin muistakin yhdisteistä kuin NaOH:sta.^{5, 47} NaOH on yleisimmin käytetty alkali peroksidin kanssa, mutta vaihtoehtoisia alkaleja korvaamaan NaOH osittain tai kokonaan ovat magnesiumhydroksidi, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ja kalsiumhydroksidi, $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Erityisesti $\text{Mg}(\text{OH})_2$:a on jo käytössä tehdastasolla.

4.4.2.3 Sakeus

Peroxidivalkaisu voidaan suorittaa laajalla sakeusalueella (4 – 35 %), mutta yleissääntönä on se, että valkaisu on sitä tehokkaampaa, mitä korkeampi massan sakeus on.^{5, 16, 42} Aiemmin sakeus on pidetty matalana välineistörajotusten takia (15 – 20 %), mutta nykyään on jo

käytössä korkeassa sakeudessa (30 – 35 %) tehtävä valkaisu. Korkeamman sakeuden edut tulevat korkeamman pitoisuuden omaavasta valkaisunesteestä sekä vesiliukoisten epäpuhtauksien vähentyneestä määrästä, joiden ansiosta valkaisureaktiot tapahtuvat nopeammin. Rajoitukset sakeuden suhteen johtuvat lähinnä prosessin lämpötilasta ja vaikeudesta saada valkaisukemikaalit sekoittumaan massan sekaan, kun sakeus on korkea. Kuvassa 30 on esitetty massan vaaleuden käyttäytymistä peroksidiannoksen ja massan sakeuden suhteen. On kuitenkin huomattu, että alhaisempi sakeus vaatii enemmän peroksidia päästäkseen samaan vaaleuteen kuin korkeamman sakeuden massalla. Alhaisemman sakeuden massa saavuttaa myös nopeammin ylärajansa, jossa peroksidiannoksen lisäämisestä ei ole enää hyötyä vaaleuden suhteen.

Vaaleus, % Elrepho



Kuva 30. Vaaleuden muutos eri peroksidiannoksien ja sakeuksien vaikutuksesta⁴²

4.4.2.4 Lämpötila ja vaikutusaika

Lämpötila ja vaikutusaika ovat peroksidivalkaisussa eniten riippuvaisia toisistaan.^{5, 16, 34, 35, 42} Lämpötilan noustessa valkaisun reaktiot kiihtyvät, jolloin myös valkaisunesteen vaikutusaika lyhenee. Valkaisureaktioiden ohella lämpötilan noustessa myös peroksidin hajoaminen sekä alkalien ja massan väliset reaktiot nopeutuvat, mikä aiheuttaa massan tummumista. Lisäksi on huomattu, että vaikka korkeammalla lämpötilalla vaaleus saavutetaan nopeammin, ei vaaleus silti ole niin korkea kuin mihin päästään samalla peroksidin annostelulla alhaisemmassa lämpötilassa. Valkaisun muuttujat onkin valittava niin, että saavutetaan haluttu vaaleus

järkevilla annoksilla ilman, että kemikaalia menee hukkaan ja massa tummuu. Lämpötilan, vaikutusajan ja alkalisuuden suhteita on esitetty taulukossa 10. Yleisimmin lämpötila on välillä 70 – 80 °C ja vaikutusaika 2 – 4 tuntia., kun valkaisu tehdään korkeassa sakeudessa.

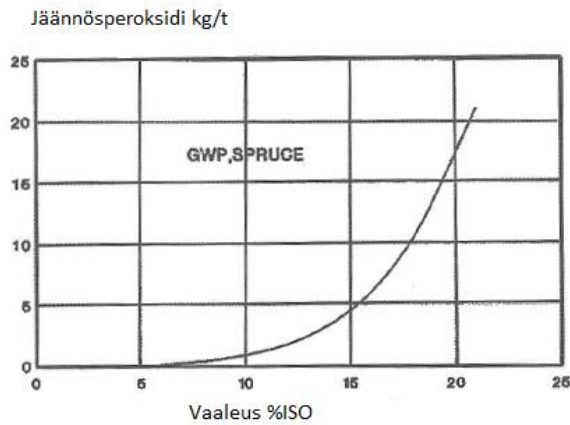
Taulukko 10. Lämpötilan, vaikutusajan ja alkalisuuden suhteet peroksidivalkaisussa⁴²

Lämpötila (°C)	Vaikutusaika	Alkalisuus
35 - 44	4 – 6 h	Keski / korkea
60 - 79	2 – 3 h	Keski
93 - 98	5 – 20 min	Matala

Myös annoksen määrällä on väliä, koska suurempi peroksidiannos vaatii enemmän alkalia, jolloin korkea lämpötila kiihdyttää reaktiota.^{5, 35, 42} Tällöin massan sakeutta joudutaan laskemaan tai alkalin määrää vähentämään. Alkalin vähentäminen taas lisää jäännösperoksidin syntymistä massaan. Jäännösperoksidia on hyvä jäädä massaan pieni pitoisuus (1/10 lisätystä peroksidista) estämään alkalia tummentamasta massaa, mutta liian suurina määrinä kemikaalia menee hukkaan. Tässä vaikutusajalla on tärkeä tehtävä ja riittävä aika valitaan riippuen peroksidiannoksesta. Pidemmällä vaikutusajalla saavutetaan yleensä 1 – 2 % ISO-yksikköä suurempi vaaleus.

Jäännösperoksidi

Haluttaessa lisää vaaleutta massaan, joudutaan peroksidiannoksia nostamaan melko korkeiksi, jopa 4 %:n.¹⁶ Tällöin kaikella peroksidilla ei ole mahdollisuuksia reagoida massan kanssa, vaikka reaktioaikaa olisi ylimäärin. Näin myös jäännösperoksidin määrä suodosvesissä on runsaampaa, kuten kuvassa 31 esitetään.



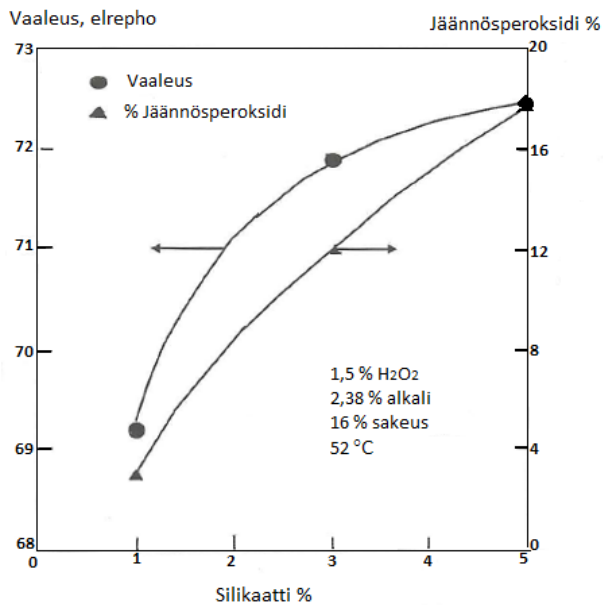
Kuva 31. Jäännösperoksidin määrän kasvu verrattuna vaaleuden kehitykseen¹⁶

Kun jäännösperoksidin määrä on 5 – 10 kg/metrisen tonni, peroksidi on jo kannattavaa pestä pois valkaisuista. Suodos voidaan tällöin käyttää esimerkiksi 2-vaiheisen peroksidivalkaisun keskisakeusvalkaisussa, jolloin saadaan säästöjä kokonaisperoksidin kulutukseen. Suodosta voi käyttää myös 1-vaiheisen peroksidivalkaisun esikäsitteilynä, jolla on saatu noin 2 % ISO-yksikön vaaleuden nousu verrattuna vain yhdessä vaiheessa peroksidilla käsiteltyyn massaan.

4.4.2.5 Lisäkemikaalit

Kuten aiemmin on mainittu, pelkkä peroksidin ja alkalien seos valkaisuissa ei johda parhaaseen lopputulokseen vaaleuden suhteen.³⁵ Haluttuun vaaleuteen pääsemiseksi seokseen lisätään erilaisia lisäkemikaaleja, kuten silikaatteja, kelatoivia aineita ja magnesiumsulfaattia Epsom-suolan muodossa ($\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$).

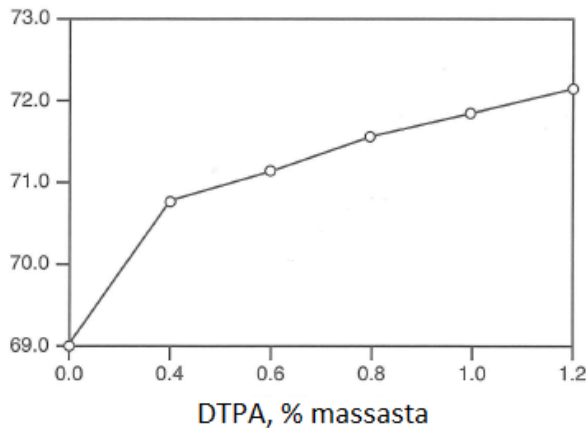
Natriumsilikaattia ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 3 - 4 \text{SiO}_2$) käytetään valkaisuunesteessä peroksidin stabiloijana, alkalien lähteenä sekä puskurina pH:n suhteen.^{5, 35, 54} Kemikaalin tiedetään myös sitovan haittaa aiheuttavia metalli-ioneja. Valkaisuunesteessä natriumsilikaatti parantaa valkaisu tulosta huomattavasti (kuva 32), vaikka tarkkaa mekanismia kemikaalin toiminnalle ei olekaan vielä löydetty. Annostelu on yleensä alle 3 % peroksidin määrästä valkaisuunesteessä.



Kuva 32. Natriumsilikaatin vaikutus valkaisuissa vaaleudelle ja jäännösperoksidille¹⁶

Kelatointiaineita käytetään siirtymämetalli-ionien, kuten raudan, mangaanin ja kuparin, poistamiseen massasta ennen valkaisua.^{5, 16, 42} Mikäli metalli-ioneja ei poistettaisi, ne voisivat yhdessä korkean pH:n ja lämpötilan kanssa aktivoitua johtaen peroksidihäviöihin ja COD:n muodostumiseen. Lisäksi peroksidin hajotessa rauta ja mangaani muodostavat massassa värillisiä komplekseja radikaalireaktioiden kautta tummentaen massaa. Metallionit on yleensä poistettu kemikaaleilla EDTA ja DTPA, jolloin kelatoiva aine irrottaa ionin kuidun pinnasta ja kompleksoituu sen ympärille. DTPA kompleksoi hyvin erityisesti mangaania, kun EDTA on hyvä raudan kompleksoija. Kompleksoituneet ionit pestään helposti pois massan seasta. Kelatointiaineita voi lisätä myös peroksidivalkaisun vaiheessa, jossa kemikaali parantaa vaaleuden stabiilisuutta (kuva 33) sekä vähentää massan metallipitoisuutta entisestään. Normaali kelatointiaineen annostelu koko prosessiin on 0,1 – 0,6 % massatonna kohti.

Vaaleus, % Elrepho



Valkaisuolot:

2 % H₂O₂ ja 1,4 % NaOH

3 % silikaatti

68 °C, 120 min

20 % sakeus

Kuva 33. Kelatointiaineen DTPA vaikutus peroksidivalkaisussa massan vaaleuteen⁴²

Magnesium toimii myös peroksidin stabiloijana yhdessä natriumsilikaatin kanssa.^{5, 35, 54} Magnesiumsulfaattina kemikaali stabiloi varastoitua valkaisuainetta muodostamalla liukenemattomia flokkeja, jotka saostavat ei-halutut metalli-ionit prosessista. Magnesiumsilikaatti toimii myös hyvin, jos prosessiveden kovuus on liian matala. Nykyään kemikaalin käyttö on entistä vähäisempää, koska magnesium saadaan prosessiin puuaineksesta sekä prosessiveden mukana. Käytettynä annostelu on 0,05 – 0,2 % massan mukaan.

4.4.3 Valkaisutavat

Valkaistaessa mekaanista korkean saannon massaa peroksidilla tarvitaan tasaisesti valkaisuainetta sekoitettuun massa, jonka olosuhteet pystytään pitämään sellaisina, että valkaisu on haluttua.^{5, 54} Tarkoitukseen on olemassa muutamia erilaisia valkaisuotapoja, kuten 1- ja 2-vaiheinen peroksidivalkaisu eri sakeuksissa, ja ne yleensä suoritetaan tornivalkaisuna. Tornin lisäksi valkaisu voidaan suorittaa myös jauhin- tai hiutalekuivatinvalkaisuina.

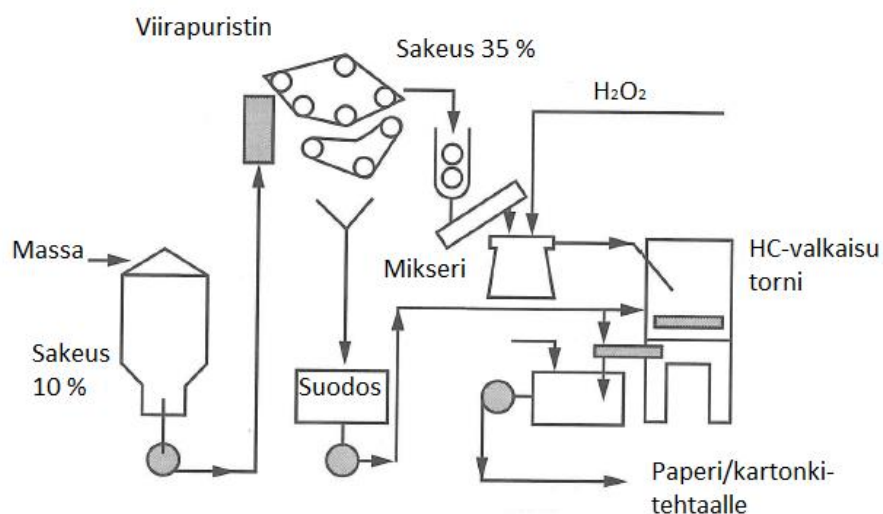
4.4.3.1 Keskisakeus (MC) valkaisu

Peroksidilla valkaisu on nykyään harvinainen valkaisuotapa 1-vaiheisessa MC-valkaisuotassa sakeudessa 10 – 20 %.^{5, 35, 42} Valkaisuotavassa massan saostus ennen kemikaalien lisäämistä tehdään sakeuttimessa tai kiekkosuotimessa, jossa pesuteho on rajallista. Tätä ennen massaan

voi lisätä kelatointiaineita, joilla saadaan sidottua vielä mahdollisesti mukana olevat ei-halutut metalli-ionit suodoksena pois massan seasta saostuksen yhteydessä. Saostetun, tornissa olevan massan sekaan lisätään valkaisu-kemikaalit, minkä jälkeen massaa sekoitetaan ja annetaan reaktiolle aikaa tapahtua noin 2 tuntia. MC-valkaisu-vesikierto on hyvin suljettu, minkä takia metallit jäävät prosessikiertoon ja yhdessä melko matalan sakeuden kanssa tämä huonontaa massan valkaisu-tehoa ja vaalentumista.

4.4.3.2 Korkeasakeus (HC) valkaisu

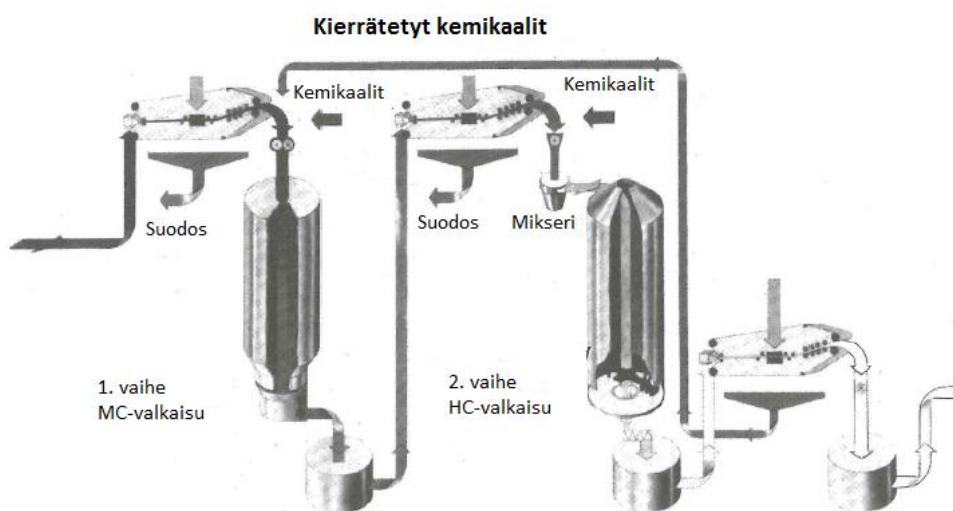
Mekaanisten massojen vaaleus halutaan yhä vaaleammaksi, minkä takia on kehitetty HC-valkaisu.^{5, 16, 35, 42} Tässä 1-vaiheisessa valkaisu-sa-ssa massa valkaistaan sakeudessa 30 – 40 %, joka saavutetaan saostamalla massaa viira- tai ruuvipuristimilla ennen valkaisu-kemikaalien lisäystä (kuva 34). Ennen saostusta massa esikäsitellään yleensä kelatointiaineiden avulla, kuten MC-valkaisu-sa-ssa. Valkaisu-tavassa tasainen sekoitus ja reaktioaika ovat tärkeitä tekijöitä, joten siinä on panostettu toimivien valkaisu-kemikaaleja sekoittavien mikserien kehittämiseen. Mikseriltä massa jatkaa valkaisu-torniin, jossa reaktioaika on taas 1 – 3 tuntia. Valkaisu-a seura-aa vielä pesuvaihe, jolla estetään COD:n ja anionisen materiaalin pääsy tuotteen mukana asiakkaalle. Valkaisu-lla on mahdollista saada jopa 14 % ISO-yksikön lisäys vaaleuteen.



Kuva 34. Kaavio korkeasakeus (HC) valkaisu-prosessista⁴²

4.4.3.3 MC/HC -valkaisu

Yleisimmin kemimekaanista massaa tuottavilla tehtailla käytössä oleva valkaisu on 2-vaiheinen MC/HC-valkaisu.^{5, 16, 42} Siinä saostettu massa valkaistaan ensin MC-valkaisussa, jonka jälkeen massa pestään ja saostetaan uudelleen ennen HC-valkaisua. HC-valkaisun jälkeen massa vielä pestään ja kuivataan/saostetaan ennen kuin se jatkaa eteenpäin. Korkeita peroksidiannoksia lisättäessä jää massan suodokseen aina enemmän jäännösperoksidia, joka ei ole reagoinut massan kanssa vaikka reaktioaika on riittävä. Esimerkkinä 1 %:n peroksidiannos reagoi yleensä kokonaan, mutta lisättäessä annosta 4 %:n jää jopa 30 – 40 % peroksidista reagoimatta massan kanssa. Ennen massan pesua HC-tornin jälkeen jäännösperoksidisuodos voidaan ottaa talteen puristimilta ja kierrättää valkaisuun ensimmäiseen vaiheeseen (kuva 35). Jäännösperoksidin kierrätyksestä johtuen MC-vaiheen valkaisuun sakeus ei nouse keskisakeutta korkeammalle, mutta valkaisuutavalla päästään silti BCTMP:ltä vaadittuihin maksimi vaaleuksiin käyttämällä hyväksi kaikki mahdollinen peroksidi, mitä prosessiin syötetään. Lisäksi erityisen suljettu vesikierto tekee valkaisuutavasta paljon käytetyn.



Kuva 35. Peroksidin kierto valkaisuutavassa¹⁶

4.4.3.4 Jauhinvalkaisu

Jos peroksidivalkaisulta ei vaadita maksimivaaleuksia, pystytään käyttämään esimerkiksi jauhinvalkaisua.^{5, 54} Siinä peroksidi lisätään massan sekaan jauhimessa, kun massa on

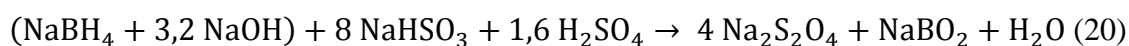
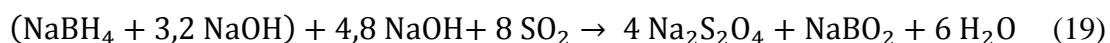
esikäsitelty stabilaattorilla, kuten silikaatilla. Jauhinvalkaisun lyhyt reaktioaika huonontaa peroksidin reagoitua massan kanssa, mutta valkaisuavalla on päästy jopa 10 % ISO-vaaleuden lisäykseen. Etuna jauhinvalkaisulla on se, että se ei vaadi suurten ja kalliiden valkaisuaineköjen rakentamista. On myös esitetty, että jauhinvalkaisu vähentää prosessin energiankulutusta sekä parantaa massan lujuusominaisuuksia.

4.4.3.5 Hiutalekuivainvalkaisu

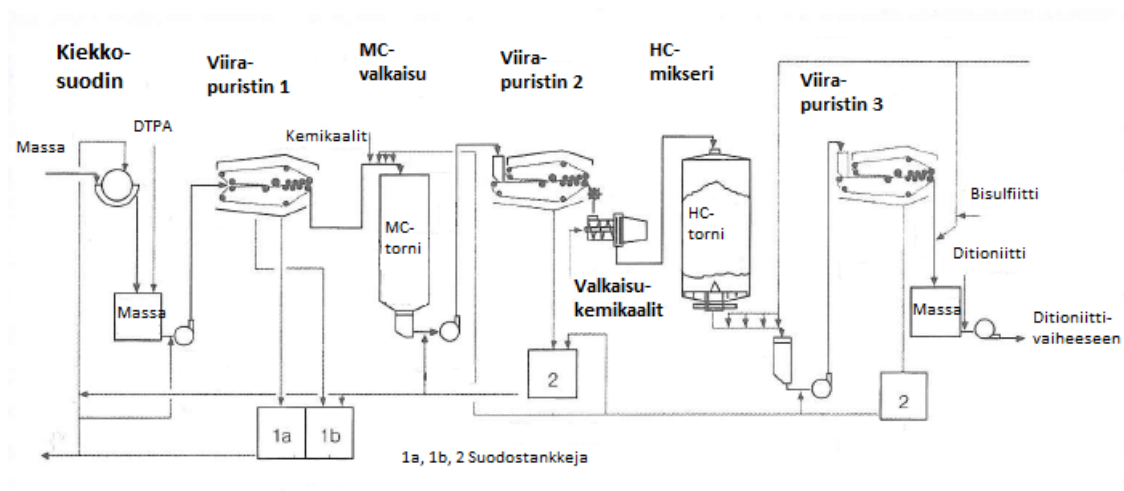
Hiutalekuivainvalkaisu on kiinnostava vaihtoehto sen alhaisten kustannusten takia.^{5, 54} Siinä valkaisuainete suihkutetaan massaan, joka syötetään hiutalekuivaimelle. Kuivauksen jälkeen massa paalataan ja valkaisureaktio tapahtuu paalissa. Prosessissa massaa ei pysty saamaan happamaksi samoin kuin tornivalkaisun yhteydessä, joten on tärkeää säätää alkaliannos niin, että massa olisi neutraalia tai hieman hapanta siinä vaiheessa, kun kaikki peroksidi on reagoanut. Näin vältytään alkalien aiheuttamalta tummumiselta. Myös tässä valkaisuavassa massa kannattaa esikäsitellä kelatointiaineilla, kuten DTPA.

4.5 2-vaiheinen peroksidi- ja ditioniittivalkaisu

Mikäli pelkällä peroksidilla ei saavuteta taloudellisesti haluttua vaaleutta, valkaisuun voidaan lisätä pelkistävä ditioniittivaihe.^{5, 16} Caron et al.⁵⁵ tutkivat tähän liittyen useita erilaisia valkaisuaineköjä pelkistävillä kemikaaleilla parhaan lopputuloksen saavuttamiseksi. Tutkimuksessa käytettyjä valkaisuaineköjeja olivat natriumboorihydridi, yhdistelmä natriumbisulfiittia ja natriumboorihydridiä, yhdistelmä natriumboorihydridiä ja vetyperoksidia sekä formamidisulfonihappo. Yleisimmin valkaisuavassa suoritetaan ensin peroksidivalkaisu. Tämän jälkeen on tärkeää tuhota massasta kaikki siinä oleva jäännösperoksidi joko viimeisen puristimen tai pesun jäljiltä, jotta estetään peroksidin reagoiminen ditioniitin kanssa. Tuhoaminen tehdään lisäämällä massaan rikkidioksidia (19) tai natriumbisulfiittia ennen ditioniitin lisäystä. Natriumbisulfiitilla voidaan tuottaa ditioniittia suoraan on-site, jolloin tarvitaan rikkihappoa neutraloimaan liiallinen alkali boorihydridi-liuoksesta (20).



Tällä valkaisuavaruksella päästään 15 – 20 % ISO-yksikön vaaleuden nousuun. Jos halutaan vielä korkeampiin vaaleuksiin, ennen ditioniittia voidaan lisätä 2-vaiheinen MC/HC-peroksidivalkaus (kuva 36).



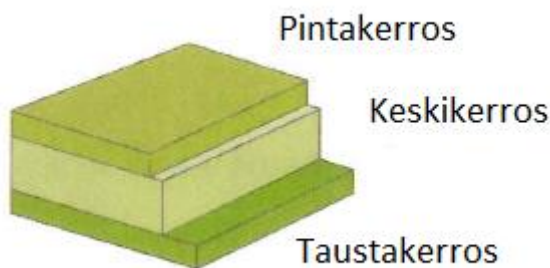
Kuva 36. 2-vaiheinen MC/HC-valkaisu, jota seuraa ditioniittivalkaus⁵

Molemmilla valkaisukemikaaleilla tehtävä valkaisu suoritetaan yleensä aina niin, että ensin tulee peroksidivaihe, jota seuraa ditioniittivaihe.^{5, 16, 18} Näin saavutetaan paremmat vaaleudet johtuen siitä, että päästään paremmin käsiksi helposti peroksidilla ja ditioniitilla vaaleneviin kromoforeihin. Valkaisujärjestys takaa myös sen, että ditioniitti reagoi lähinnä natriumbisulfiitiksi. Jos ditioniitilla valkaistaisiin ennen peroksidivaihetta, natriumbisulfiitti hapettuisi saman tien natriumsulfaatiksi, mikä lisäisi tarvittavan peroksidin kulutusta huomattavasti. Järjestyksessä peroksidi-ditioniitti tehtävää valkaisua varten tarvitaan erityistä huolenpitoa siitä, ettei peroksidivaiheen jälkeinen kierrätykseen lähtevä suodos sisällä sulfiittia. Tällöin sulfiitti päätyisi lopulta valkaisu vaiheeseen, jossa se todennäköisesti taas lisäisi peroksidin kulutusta.

El-Sakhawy¹⁸ on tutkinut erilaisia valkaisu sekvenssejä nimenomaan peroksidin ja ditioniitin kesken. Hän on työssään huomannut, että vaikka ennen peroksidivalkaisua suoritettu ditioniittivalkaisu ei välttämättä tuota niin suuria vaaleuksia, parantaa kyseinen sekvenssi tuotetun paperin ikääntymisen (thermal ageing) stabiilisuutta. Tämä voi johtua karbonyyliryhmien pelkistymisestä hydroksyyliiryhmiksi, mikä taas estäisi selluloosan hajoamista peroksidivalkaisussa.

5 Valkaistun kemitermomekaanisen massan ominaisuudet

BCTMP:tä käytetään suurelta osin taivekartongin valmistukseen, jossa massaa käytetään monikerroskartongin keskikerrokseen (kuva 37).² Yleisimmin BCTMP:aa hyödynnetään nestepakkauskartongeissa, joissa se ei puhtautensa ansiosta aiheuta pakattavaan tuotteeseen haju- ja makuhaittoja. Monikerroskartongissa kerrostuksellisuuden tavoitteena on taivekartongin valmistus saavuttamalla tavoitellut ominaisuudet minimikustannuksin. Keskikerros pyritään tekemään mahdollisimman paksuksi ja alhaisen tiheyden omaavaksi, jolloin saadaan tuotteeseen haluttu jäykkyys. BCTMP:aa käytetään myös pehmopapereissa, paino- ja kirjoituspapereissa sekä imuominaisuuksiensa ansiosta hygienia tuotteissa.



Kuva 37. Tyypillinen taivekartongin rakenne⁵⁶

Päätavoitteena on tuottaa kartonkilaatuista massaa, jossa saavutetaan hyvä tasapaino bulkin ja palstautumislujuuden kesken.²⁷ Suurimpina haasteina nähdään tikkujen minimoiminen ja kuitujen hyvän sitoutumisen takaaminen, jolloin estetään kartongin kerrosten erottumista sekä delaminoitumista. BCTMP:n ominaisuudet voidaan jakaa optisiin, lujuus- ja muihin ominaisuuksiin.

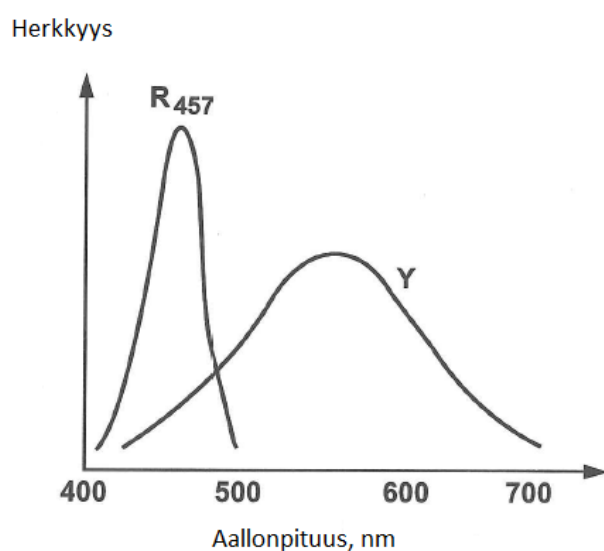
5.1 Optiset ominaisuudet

Vaaleuden ja värin vaikutelma materiaalissa riippuu siihen osuvan valon tyypistä, pinnan heijastusominaisuuksista sekä silmän herkkyydestä valon eri aallonpituuksille. BCTMP:n

kohdalla selvyttä näistä asioista saadaan tarkastellessa massan vaaleutta, opasiteettia, väriä ja sävyjä sekä valonsironta- ja valonabsorptiokertoimia.

5.1.1 Vaaleus

Massan ominaisuuksiin liittyen vaaleuden mittaaminen kehitettiin seuraamaan massan valkaisun tehokkuutta.⁵⁷⁻⁵⁹ Vaaleus määritellään sinisen valon heijastuksen mittana massa-arkin pinnasta tai läpinäkyvyytenä paperi- tai kartonkipinosta. Valkaistun paperin ja kartongin sävy on vaaleampi kuin valkaisemattomalla, koska ne heijastavat enemmän valospektrin sinistä valoa. Heijastumisen kasvu johtuu värillisten kromoforien pitoisuuden vähentymisestä massassa valkaisun vaikutuksesta. Tällöin kromoforit eivät ime valoa itseensä. Yleisimmin mittauksissa käytetään standardisoitua ISO-vaaleutta R_{457} , jossa spektrin herkkyysjakauman maksimi on aallonpituudella 457 nm (kuva 38). Massan valkaisulla on tapana lisätä heijastumista juuri spektrin sinisessä päässä, jonne ISO-vaaleuden mittaaminen keskittyy. Tästä syystä määrittäminen on hyvin herkkä valkaisusta aiheutuneille vaaleuden muutoksille, minkä takia mittaus on erittäin toimiva tarkkailemaan vaaleuden kehittymistä valkaistussa massassa.



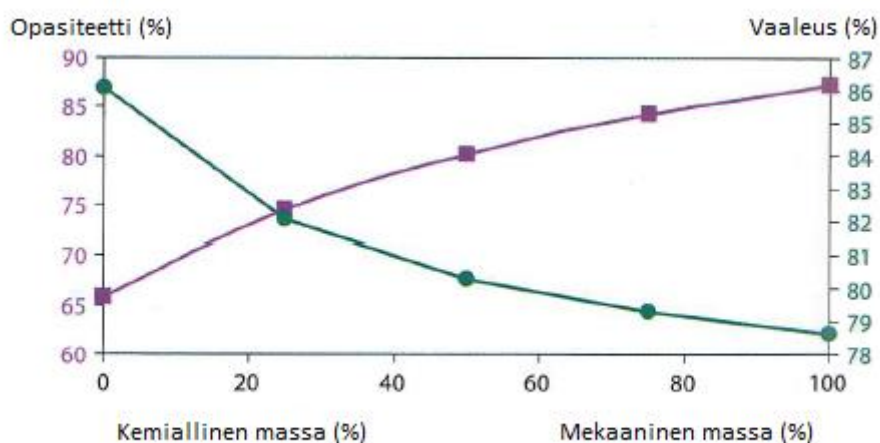
Kuva 38. Vaaleuden R_{457} herkkyysjakauma verrattuna Y-jakaumaan⁵⁸

5.1.2 Opasiteetti

Opasiteettina puhutaan materiaalin kyvystä estää valon pääseminen sen lävitse, toisin sanoen läpinäkymättömyyden asteesta.^{2, 58, 59} Opasiteetti ilmaistaan prosentteina mustaa pintaa vasten mitatun heijastusluvun ja rajaheijastusluvun suhteena. Siihen liittyy oleellisesti Y-arvo, joka indikoi laitteen herkkyuden valon eri aallonpituuksille siten, kun se vastaisi terveen silmän herkkyysjakaumaa. Opasiteetti saadaan kaavalla 21.

$$\text{Opasiteetti} = \left(\frac{Y_0}{Y} \right) \cdot 100 \% , \quad (21)$$

missä Y on Y:n arvo arkissa mitattuna oloissa C/2° ja Y₀ on Y:n arvo mitattuna yhdestä arkista samoissa oloissa vasten mustaa taustaa. C/2° merkintä kertoo standardoidusta menetelmästä, jossa mittauksessa käytetään C valoa ja 2° standardiobservaattoria. TAPPI on määritellyt opasiteetin pakkausmateriaaleille, joilla 89 % olisi toivottava arvo. Mitä suurempi opasiteetin arvo on, sitä paremmin materiaali kestää painatusta ilman, että muste häiritsee esimerkiksi kartongin toisella puolella. Opasiteetin suuruuteen vaikuttaa olennaisesti valonsirontakerroin. Kun valonsirontakerrointa parannetaan esimerkiksi alentamalla massan CSF-arvoa tai käyttämällä täyteaineita, opasiteettia saadaan myös nostettua. Mekaanisella massalla on aina parempi opasiteetti verrattuna kemialliseen massaan johtuen sen suuresta valonsironnasta (kuva 39).

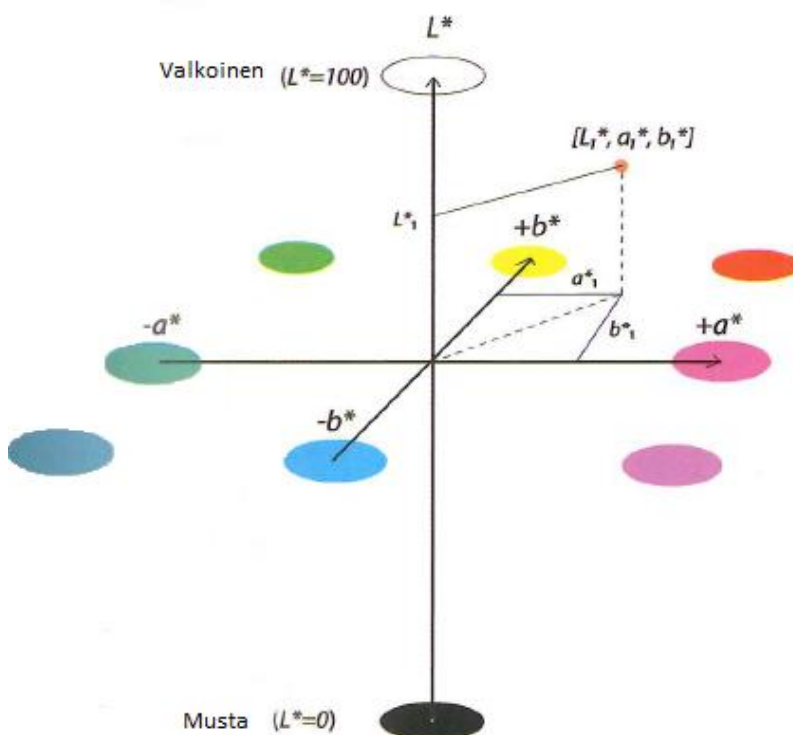


Kuva 39. Mekaanisen massan ja kemiallisen massan erot opasiteetin ja vaaleuden suhteen⁵⁹

5.1.3 Väri/ sävyt

Tarkastellessa materiaalin väriä ja sävyä kolme tekijää ovat keskeisessä asemassa.^{58, 59} Yksi tekijä kuvaa värin vaaleutta ja kaksi muuta kuvaavat värin sävyjä sekä värin kylläisyyttä. Värin ja sävyjen havainnointiin on kehitetty useita mittaustapoja, mutta tällä hetkellä teollisuudessa käytetyin on CIE (L^* a^* b^* -menetelmä), joka pohjautuu vuonna 1931 kansainvälisen valaistuskomission (Commission Internationale de l'Eclairage) luomaan CIE-järjestelmään. Menetelmä pohjautuu tiettyyn koehenkilöitä käyttäen määritettyyn standardihavainnoitsijaan sekä kolmen primaarivalon yhdistelmään.

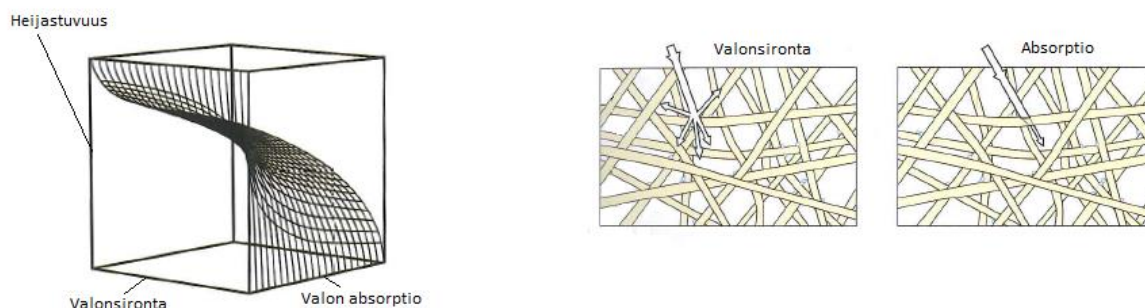
CIE L^* a^* b^* -systeemi koostuu harmaasta akselista L , kelta-sinisestä akselista b ja vihreä-punaisesta akselista a (kuva 40). L , a ja b voivat saada positiivisia tai negatiivisia arvoja sen mukaan, minkä väristä valmistettu massa on. Esimerkiksi positiivinen L -arvo kertoo, että massa on vaaleampaa kuin tavoiteltu ja negatiivinen L -arvo, että massa on tummempaa kuin tavoiteltu. Massan valmistuksessa tähdätään sävyihin niin, että L olisi mahdollisimman lähellä arvoa 100 sekä a ja b mieluummin hieman negatiivisia kuin positiivisia arvoja.



Kuva 40. CIE $L^*a^*b^*$ -menetelmä massan sävyjen määrittämiseen⁵⁹

5.1.4 Valonsironta ja -absorptio

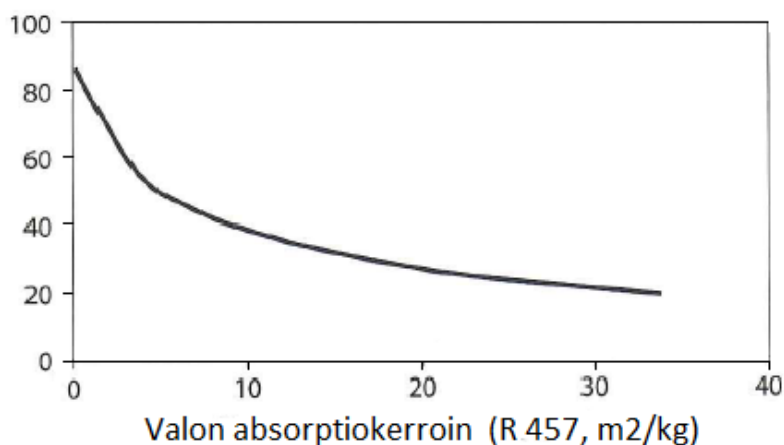
Valonsirontaa tapahtuu sitä enemmän, mitä suurempi pinta-ala valolle kohdistuvalla pinnalla on.^{16, 58, 59} Sironnan määrä riippuu myös pinnan heijastumisindeksistä. Valonabsorptio taas on mitta siitä, kuinka suuri osa materiaalin pinnalle pääsevästä valosta absorboituu materiaaliin (kuva 41). Molemmat parametrit voidaan määrittellä massasta kertoimina Kubelka-Munkin teorian mukaan (kuva 41), kun valonsirontakerroin on s ja valonabsorptiokerroin k (yksikkö m^2/kg). Käytännön tavoitteena on saada selville massan heijastusominaisuudet käyttäen apuna kahta materiaalivakiota, jotka yhdessä massan neliömassan kanssa antavat heijastuskertoimen suuruuden tiettyä tunnettua taustaa vasten.



Kuva 41. Vasemmalla Kubelka-Munkin teoria, oikealla näkyy miten valonsironta ja -absorptio eroavat käsitteellisesti⁵⁹

Mekaanisen massan valmistuksessa jauhatus ja siitä tuleva hienoaineen määrä kasvattavat valonsirontakerrointa, jolloin massa voi saavuttaa hyvin samanlaisia vaaleuksia sellumassan kanssa. Valkaisuella saadaan vielä pienennettyä valonabsorptiota poistamalla massasta valoa absorboivia värillisiä yhdisteitä. Kuvassa 42 esitetään valonabsorption vaikutusta massan vaaleuteen.

Vaaleus R 457 (%)



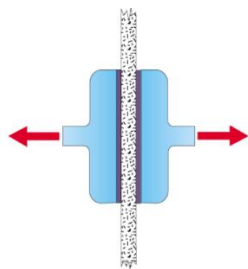
Kuva 42. Valon absorptioon vaikutus massan vaaleuteen⁵⁹

5.2 Lujuusominaisuudet

Paperia ja kartonkia valmistettaessa BCTMP:lle asetetaan tietyt lujuusvaatimukset, jotta lopputuote pystyy täyttämään omat vaatimuksensa. Merkittävässä määrin testattuja lujuusominaisuuksia BCTMP:lla ovat palstautumis-, veto- ja repäisyjuuudet.

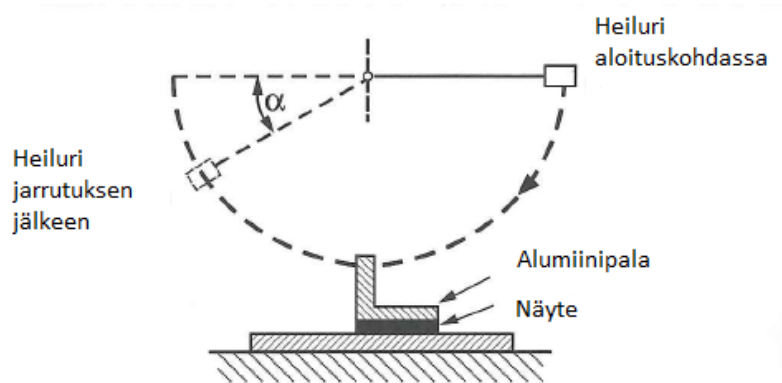
5.2.1 Palstautumislujuus

Palstautumislujuus on CTMP:n valmistuksessa yksi tärkeimmistä ominaisuuksista ja merkittävin lujuusominaisuus.^{60, 61} Massa-arkin palstautumislujuuden mittauksessa käytetään yleisimmin joko Scott Bond- tai Z-lujuuden mittausta. Palstautumislujuus määritellään työnä arkin pinta-alayksikköä kohden, jolla näyteliуска palstautuu, kun vetokuormitus siinä on sitä vastaan kohtisuorassa.



Kuva 43. Z-lujuuden mittauksen periaate²

Z-lujuuden määrittäminen on palstautumislujuuden määrittämisessä vanhin testi, jota on käytetty paperi/kartonkiteollisuudessa. Z-lujuus määritellään voimana, joka tarvitaan tuottamaan repeämä arkin pintaan pystysuuntaisesti ja ilmoitetaan yksikössä kPa (kuva 43). Scott Bond on toinen paljon käytetty menetelmä, joka luokitellaan myös dynaamiseksi metodiksi. Siinä heiluriperiaatteella toimiva laite mittaa koepalan palstautumiseen tarvittavan työn yksikössä J/m^2 (kuva 44). Neliömassa on tärkeä suure palstautumislujuutta mitattaessa, mutta sen pohjalta ei voi suoraan tehdä indeksiä lujuuksista.



Kuva 44. Scott-Bond mittauksen periaate⁶⁰

Kuitujen sitoutumiskyvyllä on suuri vaikutus palstautumislujuuteen. Sitoutumiskyvyn merkitys on sitä suurempi, mitä lyhyempiä kuidut ovat rasitus suunnassa, minkä takia sitoutuneisuuden paraneminen vaikuttaa eniten massan Z-suuntaisiin lujuuksiin. Mekaanisen massan sitoutumiskykyyn vaikuttaa paljon massan hienoaineen määrä. Tällöin palstautumislujuus riippuu lähinnä hienoaineen määrästä, laadusta, retentiosta sekä jakautumisesta arkissa Z-suuntaisesti.

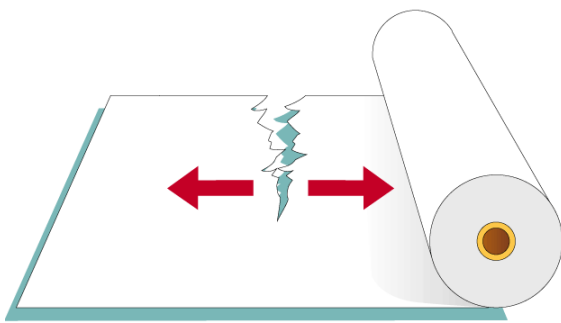
5.2.2 Vetolujuus

Vetolujuus on hyvin käytännöllinen suure kuvaamaan lähes minkä tahansa materiaalin yleistä lujuutta.^{2, 60} Massa-arkilla, kuten paperi- ja kartonkiarkillakin, vetolujuus on maksimivoima, jota tietyn kokoinen liuska pystyy vastustamaan ennen katkeamistaan sitä pinnan suuntaisesti vedettäessä (kuva 45). Vetolujuus ilmoitetaan yksikössä kN/m, josta saadaan edelleen laskettua vetolujuusindeksi kaavalla 22. Indeksi suhteuttaa käytetyn voiman mittaukseen käytettyyn

neliömassaan. Tästä syystä vetolujuusindeksi on käytetympi suure kuvaamaan massojen lujuutta.

$$\text{Vetolujuusindeksi (Nm/g)} = \frac{\text{Vetolujuus}}{\text{Neliömassa}} \quad (22)$$

Suurin vetolujuus saadaan lujilla ja suorilla kuiduilla, joilla on myös hyvät sitoutumisominaisuudet. Lujuustaso määräytyy yksittäisen kuidun mukaan ja mikäli kuitu on seinämiltään ohut tai rikkonainen, lujuus jää alhaiseksi. Mekaanisen massan valmistuksessa kuituihin syntyy helposti rakenteellisia vaurioita, jotka heikentävät kuitujen lujuutta. Jauhatusta säätämällä sekä massan kemikaalikäsittelyllä pystytään estämään ylimääräiset kuitujen vauriot, jolloin myös vetolujuus olisi parempi.



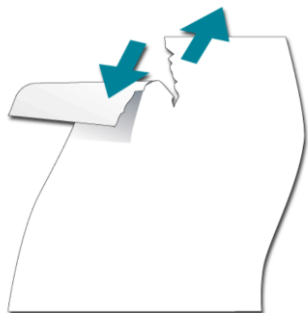
Kuva 45. Vetolujuuden mittaaminen²

5.2.3 Repäisylujuus

Repäisylujuudella tarkoitetaan voimaa, jolla saadaan aikaan tietyn mittainen repeämä arkissa tai arkkipinossa (kuva 46).^{2, 60} Lujuus on hyvin riippuvainen arkissa olevien kuitujen järjestäytymisestä arkin muodostusvaiheessa. Repäisylujuus ilmoitetaan yksikössä N tai mN ja siitä voidaan laskea repäisylujuusindeksi kaavalla 23. Indeksillä suhteutetaan taas käytetyn voiman mittaukseen käytettyyn neliömassaan.

$$\text{Repäisylujuusindeksi (mN} \cdot \text{m}^2/\text{g)} = \frac{\text{Repäisylujuus}}{\text{Neliömassa}} \quad (23)$$

Repäisykohdassa osa kuiduista katkeaa ja osa kuiduista on tullut vedetyksi ulos ehjinä. Repäisyyn tarvittava työ koostuu siis revittäessä ehjinä säilyneiden kuitujen ulosvetämiseksi tehdystä työstä sekä revittäessä katkenneiden kuitujen katkaisemiseksi tehdystä työstä. Massan valmistuksessa jauhatus lisää ensin repäisyjuuutta, mutta jauhatusta jatkettaessa lujuus myös alenee kuitujen heikentyessä. Repäisyjuuus on sitä suurempi, mitä enemmän repäisyssä vedetään ehjiä kuituja ulos toistensa lomasta ja mitä pidempiä ulosvedetyt kuidut ovat.



Kuva 46. Repäisyjuuusmittauksen periaate²

5.3 Muut ominaisuudet

5.3.1 Bulkki

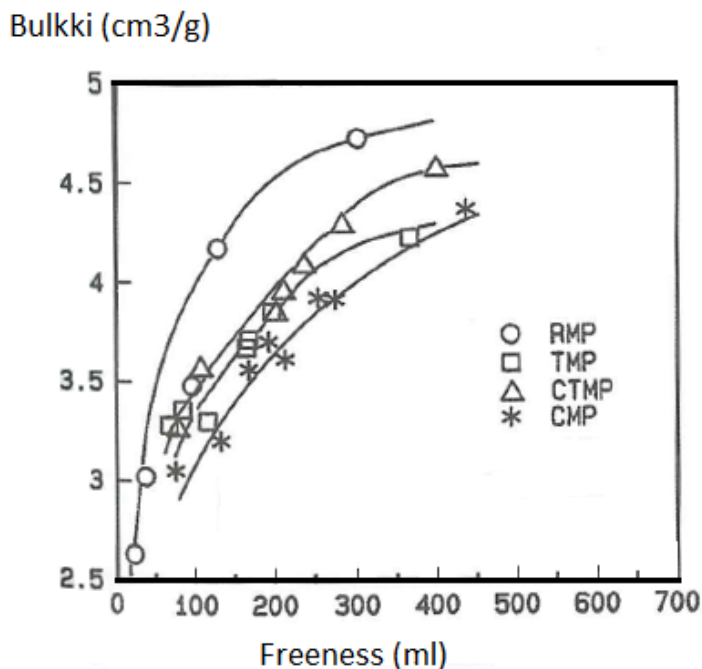
Mekaanisten ja kemiallisten massojen valmistajat suosivat massan tiheyden ilmoittamista bulkin muodossa.^{2, 14, 60} Bulkki saadaan tiheyden vastalukuna jakamalla punnittu neliömassa massa-arkkien paksuudella (24). Neliömassaa varten arkit on leikattu tiettyyn kokoon ISO 536-ohjeen mukaisesti.

$$\text{Bulkki} = \frac{1}{\text{tiheys (cm}^3/\text{g)}} = \frac{\text{neliömassa (g/m}^2\text{)}}{\text{paksuus (}\mu\text{m)}} \quad (24)$$

Neliömassa on yhden massasta tehdyn arkineliömetrin paino grammoina. Paksuus taas on useamman, yksittäin mitatun arkin pintojen välinen etäisyys niiden keskiarvona.

Bulkin merkitys BCTMP:an tulee kartonkiin vaaditusta jäykkyydestä. Kolmikerroskartongeilla pyritään korkeaan jäykkyyteen niin, että kartongin keskikerros tehdään mahdollisimman

paksuksi ja bulkkiseksi. Nämä ominaisuudet antavat myös mahdollisuuden tehdä ohuita, mutta silti tukevilta tuntuvia tuotteita ilman neliömassan nostoa. Bulkin nosto ei usein kuitenkaan tue muiden massan laatuominaisuuksien syntymistä, minkä takia usein joudutaan tyytymään muiden ominaisuuksien optimoinnin seurauksena saatuun bulkkiin ja jäykkyyteen. Korkean bulkin saamiseksi massassa olisi hyvä olla suuri määrä pitkiä kuituja ja hyvin vähän tikkuja. Pitkien kuitujen määrään pystytään vaikuttamaan pitämällä CSF-taso mahdollisimman korkealla (kuva 47). Pitkät kuidut voivat aiheuttaa ongelmia paperi- tai kartonkikoneella, minkä vuoksi parhaat jäykkyysominaisuudet saadaan korkean tiheyden omaavasta lehtipuusta, kuten koivu, tai laittamalla havupuun pitkät kuidut LC-jauhatukseen päälinjajauhatuksen lisäksi.



Kuva 47. Freenessin ja pitkien kuitujen vaikutus bulkkiin¹⁶

5.3.2 Freeness

Mekaanisten massojen vertailussa käytetään usein massan CSF-arvoja, koska useimmat laadullisesti tärkeät ominaisuudet korreloivat vahvasti CSF-tason kanssa.^{16, 62-64} CSF kuvaa massan jauhatustasetta eli mitä pidemmälle massa on jauhettu, sitä suurempi on kuitujen ominaispinta-ala ja sitä alhaisempi on CSF-arvo. CSF-määrittystä käytetään selvitetessä mekaanisen massan vedenpoistokykyä, jonka määrittämiseen vaikuttavat olennaisesti massan

hienoaineksen määrä sekä kokoonpuristuvuus. Myös veden pH, johtokyky ja kovuus vaikuttavat CSF-määrittelyyn kuitujen ja hienoaineksen turpoamisen takia. Tästä syystä CSF-määrittely tulee standardisoituna tehdä ionisoidulla tai tislatusvedellä välttämällä näin ongelmat veden laadun suhteen. BCTMP:aa valmistettaessa kartonkiin pyritään CSF-tasoon ≥ 400 mL. Korkeammalla CSF-tasolla BCTMP:aan saadaan pitkiä ja jäykkiä kuituja, jotka antavat kartonkia ajatellen lopputuotteeseen suuren tilavuuden, alhaisemman neliömassan sekä jäykän, bulkkisen rakenteen. Kuitenkin, mitä korkeampi CSF-taso massalla on, sitä alhaisempi on massan vetolujuus.

5.3.3 Uuteainepitoisuus

Puuaines sisältää selluloosan, hemiselluloosien ja ligniinin lisäksi pieniä määriä uuteaineita, jotka ovat liukoisia neutraaleihin orgaanisiin liuottimiin tai veteen.^{65, 66} Uuteaineryhmiä, joita tavataan puuaineksessa ovat ensisijaisesti rasvahapot, hartsihapot, vahat, alkoholit, terpeenit, sterolit, steryyliesterit, glyserolit ja lignaanit. Puun huono kuorinta sekä tuoreen hakkeen käyttö lisäävät varsinkin koivulla massan uuteainepitoisuutta huomattavasti.

Uuteaineet voivat aiheuttaa ongelmia koneella massan valmistuksessa saostumien ja lian muodossa sekä lopputuotteessa hajun- ja makuongelmina. Uuteainemäärittelyssä käytetään apuna Soxhlet-uuttolaitetta sopivalla liuottimella, minkä jälkeen uutteen yleensä analysoidaan kaasukromatografi-massaspektrometrillä (GC-MS), jolla voidaan tunnistaa ja määrittää erittäin pieniä uuteainepitoisuuksia. Uuteaineista pihkaa voidaan torjua prosessissa pihkatalilla tai dispergoida uuteaineet pienemmiksi partikkeleiksi erillisellä dispergointiaineella.

5.3.4 Tikut

Lajittelusta voi päästä hyväksytyyn massan lisäksi läpi myös haitallisia tikkuja, jotka ovat karkeita kuitukimppuja ja puun osasia.^{16, 63, 64} Tikkujen yleisenä määritelmänä pidetään sitä, että ne ovat suuria partikkeleita (leveys tai paksuus yli 0,08 mm), jotka aiheuttavat halkeaman päästessään paperi/kartonkiarkkiin. Tikkujen määrä lasketaan yleensä prosentteina massasta. Ideaalitulanteessa kaikki tikut menisivät lajittelussa suoraan rejektiin, josta ne tulisivat rejektikierron läpikäyneenä hyväksyttynä jakeena takaisin prosessiin.

Tämä ei käytännössä ole kuitenkaan mahdollista ja massaan jää aina jonkin verran tikkuja akseptin sekaan. Tikkujen määrän seurantaan on kehitetty useita laitteita, joilla määrittämiseen käytetään rei'itettyjä levyjä, seuloja ja rengasmaisia rakoja. Määrittämisen lopputulos riippuu pitkälti lajittelun metodista sekä määrittämiseen käytetystä laitteesta.

5.3.5 Kuidunpituus

Kuidunpituus vaikuttaa suuresti massan lujuusominaisuuksiin.^{2, 63, 67} Pitkemmät kuidut pystyvät muodostamaan huomattavasti enemmän kuitujen välisiä sidoksia keskenään verrattuna lyhyempiin kuituihin, jolloin ne myös sitoutuvat lujemmin muodostuneeseen kuituverkostoon. Kuidutuksen aikana puuhake avautuu yksittäisiksi kuiduiksi ja hienoainekseksi. Kuitujen lyhenemistä tapahtuu eniten jauhatuksen aikana jauhinterien välissä. Katkeilua pystytään vähentämään kemikaalien ja massan lämmityksen avulla, jolloin saavutetaan BCTMP:lle ominaiset paremmat lujuudet. BCTMP on myös kuiduiltaan karkeampaa johtuen puuaineksen sisältämästä ligniinistä, mikä tekee massasta korkean saannon tuotteen (taulukko 11). Hienoaineksen määrä mekaanisessa massassa ei saa olla liian suuri, koska se huonontaa massan laatua. Kuidunpituutta voidaan mitata suhteellisen helposti, jolloin kuitujen pituudet ja kuitupituusjakauma ovat tärkeimpiä mittasuureita. Muita mitattavia ominaisuuksia ovat kuidun leveys, muotokerroin, kiharuus, pituusmassa ja hienoaineksen määrä. Mittauksia voidaan tehdä jatkuvatoimisesti (on-line) massan valmistuksen aikana sekä laboratoriossa jälkikäteen otetuista massanäytteistä.

Taulukko 11. Pohjoismaissa tuotetun sellun ja CTMP:n kuitudimensiot määriteltynä pehmomassasta laitteella Kajaani FS-200⁶⁷

Massa	Pääasiallinen puulaji	Keskimääräinen kuidunpituus (mm)	Kuidun karkeus (mg/m)	Kuitujen lukumäärä / 1 g massaa
Sellu	Mänty, kuusi	2,1 – 2,2	0,20 – 0,23	6 x 10 ⁶
CTMP	Kuusi	2,2 – 2,3	0,38 – 0,42	3 x 10 ⁶

5.3.6 pH

pH-mittauksella saadaan selville massassa olevien happamien ja emäksisten ionien esiintyminen.^{5, 65} Massan valmistuksen aikana pH riippuu eri tekijöistä, kuten esimerkiksi puulajista, reaktiolämpötiloista, reaktioajoista, käytetyistä kemikaaleista tai massan sakeudesta. pH:n jatkuvalla tarkkailulla ja säätämällä pystytään vaikuttamaan lopputuotteen ominaisuuksista erityisesti lujuuksiin, bulkkiin ja opasiteettiin.

5.3.7 Johtokyky

BCTMP:n johtokyvyllä on suuri merkitys massan suotautuvuustestien tuloksiin.^{63, 65} Pienetkin muutokset liuenneiden suolojen ja pH:n osalta voivat vaikuttaa massan suotautuvuuteen. Johtokyky mittaa näiden liuenneiden suolojen eli elektrolyyttien määrää vedessä sekä kertoo massan ionisten jäännösepuhtauksien tason. Suotautuvuustestejä varten onkin kehitetty tietyn johtokyvyn omaavia vesiä, joilla päästään vakioituihin tuloksiin (taulukko 12).

Taulukko 12. Johtokyvyltään standardoidut vedet massan suotautuvuuden testeihin⁶³

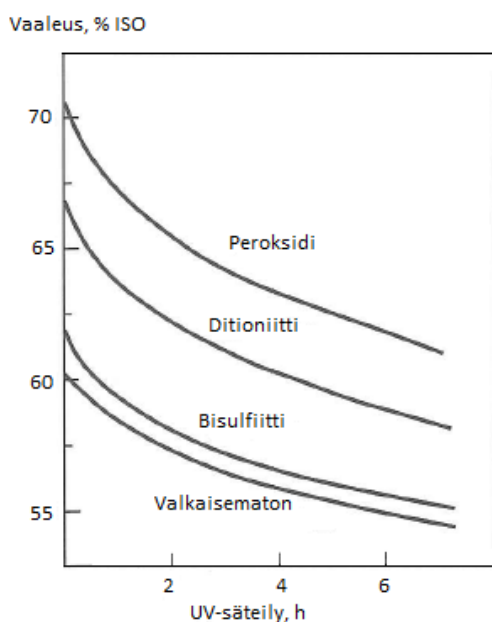
Standardi	ISO 14 487 (1997)	SCAN-CM 68 (2005)
Johtokyky (mS/m)	≤ 0,25 (25 °C)	40 - 150

5.3.8 Haju ja maku

BCTMP:stä valmistettavaa taivekartonkia käytetään usein elintarvikepakkausten pakkausmateriaalina, jolloin pakattavaan tuotteeseen ei saa siirtyä pakkausmateriaalista minkäänlaista hajua tai makua.^{1, 2} Pakkausmateriaalin tulee olla myös mikrobiologisesti riittävän puhdasta. Mahdollisia haju- ja makuhaittoja testataan aistinvaraisten testien avulla, jolloin Robinsonin testi on yksi yleisimmin käytetyistä menetelmistä. Testauksen tekee erikseen valittu testiryhmä, joka käyttää vertailunäytteitä määrittäessään massan kelpoisuutta elintarvikekäyttöön. Testattavana tuotteena käytetään usein suklaata, joka on hyvin herkkä pakkausmateriaalista tarttuvalle hajulle tai maulle.

5.3.9 Vaaleuden pysyvyys

Vaikka kemitermomekaanisella massalla on paljon positiivisia puolia verrattaessa sitä kemialliseen massaan, yksi sen suurista haittapuolista on kellertyvyys eli vaaleuden katoaminen massan lopputuotteen ikääntyessä tai altistuessa erilaisille ärsykkeille.^{2, 5, 65, 68} Kyseisiä ärsykejä ikääntymisen ohella voivat olla korkea lämpötila, kosteus sekä näkyvä- ja UV-valo (kuva 48). Syynä tälle vaaleuden pysymättömyydelle ovat massan sisältämän ligniinin muodostamat kromoforit, jotka absorboivat valoa sini-viher-alueella ja muuttavat tuotteen kellertäväksi. Vaaleuden pysymättömyys voi riippua myös käytetystä puulajista sekä massanvalmistusprosessista. Isona ongelmana kellertyvyyden testaamisessa ja syiden selvittämisessä nähdään standardisoitujen testimetodien puute, jolloin eri tavalla testatut tulokset eivät ole vertailukelpoisia keskenään. Mekaanisten massojen kellertymistä voidaan estää esimerkiksi vähentämällä tai hävittämällä kromoforisia ryhmiä, poistamalla massasta raskasmetallit, suojaamalla hapettumiselle alttiita ryhmiä tai lisäämällä sävyvärejä tai optisia kirkasteita.



Kuva 48. UV-valon vaikutus eri kemikaaleilla valkaistun mekaanisen massan vaaleuden pysyvyyteen⁵

Yhteenveto

Tässä kirjallisuustyössä selvitettiin BCTMP:n valkaisuun käytettävien peroksidi- ja ditioniittivalkaisujen eroja ja yhtäläisyyksiä. Molemmista valkaisuutavoista käytiin läpi kaikki valkaisuutulokseen vaikuttavat muuttajat sekä mahdolliset valkaisuutavat. Lisäksi selvitettiin, miten valkaisu sijoittuu BCTMP-prosessiin ja mitkä muut prosessin osa-alueet vaikuttavat valkaisuutulokseen.

Hapettava peroksidivalkaisu on tällä hetkellä ainoa valkaisuutmenetelmä korkean vaaleuden massoille, joiden vaaleus on yli 80 % ISO. Asiakkaiden suosiessa yhä korkeamman vaaleuden ja/tai bulkin massaa, on kuitenkin huomattu, että peroksidivalkaisulla ei pystytä enää vastaamaan tähän tarpeeseen. Tämän hetkistä peroksiditasoa suuremmat annokset laskisivat massan bulkkia liikaa ja tekisivät menetelmästä tehottoman taloudellisuuden kannalta.

Pelkistävästä valkaisuutavasta haettiin keinoja valkaisuun optimointiin. Siinä paljon käytetty ditioniitti ei itsenään käytettynä pysty vastaamaan tähän valkaisuun tarpeeseen, mutta lisätynä peroksidivalkaisuun edelle tai sen jälkeen, voidaan massaan saada lisävaaleutta jopa 5 % ISO. Jauhinvalkaisuuna ditioniitti ei aiheuta prosessiin suuria lisäkustannuksia ja valkaisuureaktio on todella nopea. Haasteita saattaa kuitenkin aiheutua ditioniitin annostelun onnistumisesta ilmaherkkyytensä vuoksi sekä jäännösperoksidin onnistuneesta tuhoamisesta ennen ditioniitin lisäystä prosessiin.

Työn jatkona järjestettiin valkaisuukoeajo yhdellä Metsä Boardin BCTMP-tehtaista. Koeajo liittyi yrityksen pitkän linjan tavoitteisiin vastata paremmin asiakkaiden toivomiin kehitysaskeliin BCTMP:n suhteen ja siitä saatiin hyvää tietoa jatkoa ajatellen.

Kirjallisuusviitteet

1. Kiviranta A., *Paperboard grades*. Kirjassa: Paulapuro, H., (toim.), *Papermaking Science and Technology. Book 18, Paper and Board Grades*. Fapet, Helsinki, 2000, ss. 54-72.
2. 15.0 Sellutekniikan, automaation ja prosessinhallinnan oppimisjärjestelmä, <http://www.knowpulp.com/extranet/suomi/kps/ui/knowpulp.htm>, Prowledge Oy & AEL, Knowpulp (16.10.2017).
3. Lönnberg B. ja Sundholm J., *Idea of mechanical pulping*. Kirjassa: Lönnberg, B., (toim.), *Papermaking Science and Technology. Book 5, Mechanical Pulping*. Fapet, Helsinki, 2009, ss. 17-22.
4. Varhimo A., Sirviö J. ja Tuovinen O., *Wood raw materials*. Kirjassa: Lönnberg, B., (toim.), *Papermaking Science and Technology. Book 5, Mechanical Pulping*. Fapet, Helsinki, 2009, ss. 68-115.
5. Lindholm C., Nickull O. ja Pitkänen M., *Chemimechanical pulping*. Kirjassa: Lönnberg, B., (toim.), *Papermaking Science and Technology. Book 5, Mechanical Pulping*. Fapet, Helsinki, 2009, ss. 247-281.
6. Kohn N.J., *Process chemistry in chemithermomechanical pulping*, Åbo Akademis tryckeri, Åbo, 2006.
7. Sjöström E., *Puukemia : Teoreettiset perusteet ja sovellutukset*, Otakustantamo, Espoo, 1978.
8. Glass S.V. ja Zelinka S.L., Moisture relations and physical properties of wood, **2010** 4-1-4-10.
9. Sjöström E. ja Westermarck U., *Chemical composition of wood and pulps: Basic constituents and their distribution*. Kirjassa: Sjöström, E. ja Alén, R., (toim.), *Analytical Methods in Wood Chemistry, Pulping, and Papermaking*. Springer, Berlin, 1999, ss. 1-19.
10. Alén R., *Structure and chemical composition of wood*. Kirjassa: Stenius, P., (toim.), *Papermaking Science and Technology. Book 3, Forest Products Chemistry*. Fapet, Helsinki, 2000, ss. 12-104.
11. Sjöström E., *Wood Chemistry : Fundamentals and applications*, 2nd ed, Academic Press, San Diego (Calif.), 1993.
12. Alén R. ja Selin J., *Deposit formation and control*. Kirjassa: Alén, R., (toim.), *Papermaking Science and Technology. Book 4, Papermaking Chemistry*. 2nd totally updated version, Finnish Paper Engineers' Association : Paperi ja puu, Helsinki, 2007, ss. 163-180.

13. Lindholm C., Jäkärä J., Persson M. ja Mårtens H., *Bleaching of mechanical pulps*. Kirjassa: Lönnberg, B., (toim.), *Papermaking Science and Technology. Book 5, Mechanical Pulping*. Fapet, Helsinki, 2009, ss. 360-398.
14. Klinga N., Höglund H. ja Sandberg C., Energy efficient high quality CTMP for paperboard, *Journal of Pulp and Paper Science*. **2008**, 34(2), 98-106.
15. Konn J., Holmbom B. ja Nickull O., Chemical reactions in chemimechanical pulping: Material balances of wood components in a CTMP process, *J. Pulp Paper Sci.* **2002**, 28(12), 395-399.
16. Kappel J., *Mechanical Pulps: from wood to bleached pulp*, TAPPI Press, Atlanta, 1999.
17. Tienvieri T., Huusari E., Sundholm J., Vuorio P., Kortelainen J., Nystedt H., Artamo A. ja Loisa M., *Thermomechanical pulping*. Kirjassa: Lönnberg, B., (toim.), *Papermaking Science and Technology. Book 5, Mechanical Pulping*. Fapet, Helsinki, 2009, ss. 174-246.
18. El-Sakhawy M., Effect of bleaching sequence on paper ageing, *Polymer Degradation and Stability*. **2005**, 87, 419-423.
19. Leask R.A., *Refining processes*. Kirjassa: Leask, R.A. ja Kocurek, M.J., (toim.), *Pulp and Paper Manufacture. Vol. 2, Mechanical Pulping*. 3rd, TAPPI, Atlanta (Ga.), 1987, ss. 98-128.
20. Östberg G. ja Salmén L., Effects of sulfonation on properties of different cell wall layers, *Nord.Pulp Pap.Res.J.* **1988**, 3(1), 8-12.
21. Mannström B., *Mekaanisten massojen valmistus*. Kirjassa: Jensen, W., (toim.), *Suomen Paperi-Insinöörien Yhdistyksen Oppi- ja Käsikirja, Puukemia. 2*, Teknillisten tieteiden akatemia, Helsinki, 1977, ss. 228-238.
22. Pitkänen M., Mannström M., Lumiainen J. ja Lundin T., *Thickening, storage and post-refining*. Kirjassa: Lönnberg, B., (toim.), *Papermaking Science and Technology. Book 5, Mechanical Pulping*. Fapet, Helsinki, 2009, ss. 399-418.
23. Ilvessalo-Pfäffli M., *Puun rakenne*. Kirjassa: Jensen, W., (toim.), *Suomen Paperi-Insinöörien Yhdistyksen Oppi- ja Käsikirja, Puukemia. 2*, Teknillisten tieteiden akatemia, Helsinki, 1977, ss. 7-81.
24. Ebeling K., Levlin J. ja Nordman L., *Kuitujen rakenteen vaikutus massan paperiteknisiin ominaisuuksiin*. Kirjassa: Jensen, W., (toim.), *Suomen Paperi-Insinöörien Yhdistyksen Oppi- ja Käsikirja, Puukemia. 2*, Teknillisten tieteiden akatemia, Helsinki, 1977, ss. 214-227.
25. Franzén R., General and selective upgrading of mechanical pulps. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*. **1986**, 1(3), 4-13.
26. Manner H., Reponen P., Holmbom B., Kurdin J.A. ja Pajula T., *Environmental impacts of mechanical pulping*. Kirjassa: Lönnberg, B., (toim.), *Papermaking Science and Technology. Book 5, Mechanical Pulping*. Fapet, Helsinki, 2009, ss. 430-455.

27. Jussila T., Tienvieri T. ja Sundholm J., *Flowsheets for various mechanical pulping and screening processes*. Kirjassa: Lönnberg, B., (toim.), *Papermaking Science and Technology. Book 5, Mechanical Pulping*. Fapet, Helsinki, 2009, ss. 419-429.
28. Hautala J., Hourula I., Jussila T., Pitkänen M., Niinimäki J., Jokinen H., Leppinen J. ja Ämmälä A., *Screening and cleaning*. Kirjassa: Lönnberg, B., (toim.), *Papermaking Science and Technology. Book 5, Mechanical Pulping*. Fapet, Helsinki, 2009, ss. 282-326.
29. Huusari E., Lundin T. ja Vuorio P., *Reject refining*. Kirjassa: Lönnberg, B., (toim.), *Papermaking Science and Technology. Book 5, Mechanical Pulping*. Fapet, Helsinki, 2009, ss. 327-359.
30. Baletypes, Metsä Board, Kaskinen, 2013.
31. Virkola N., *Valkaisun kemia*. Kirjassa: Jensen, W., (toim.), *Suomen Paperi-Insinöörien Yhdistyksen Oppi- ja Käsikirja, Puukemia. 2*, Teknillisten tieteiden akatemia, Helsinki, 1977, ss. 273-297.
32. Reeve D.W., *Introduction - Introduction to the principles and practice of pulp bleaching*. Kirjassa: Dence, C.W ja Reeve, D.W., (toim.), *Pulp Bleaching - Principles and Practice*. Tappi, Atlanta, 1996, ss. 1-24.
33. Tutus A. ja Usta M., Bleaching of chemithermomechanical pulp (CTMP) using environmentally friendly chemicals, *J. Environ. Biol.* **2004**, 25(2), 141-145.
34. Major D., Perrier M., Gendron S. ja Lupien B., Pulp bleaching control and optimization, *IFAC Proceedings Volumes.* **2005**, 38(1), 466-476.
35. Casey J.P., *Pulp and Paper. Chemistry and Chemical Technology*, 3rd, John Wiley & Sons, New York, 1980.
36. Dence C.W., *The chemistry of bleaching and brightness reversion - chemistry of mechanical pulp bleaching*. Kirjassa: Dence, C.W ja Reeve, D.W., (toim.), *Pulp Bleaching - Principles and Practice*. Tappi, Atlanta, 1996, ss. 161-212.
37. Asikainen S., suullinen tiedonanto (VTT), 27.11.2017.
38. Nilsson D., Edlund U., Elg-Christofferson K., Sjöström M. ja Agnemo R., The effect of designed wood storage on the brightness of bleached and unbleached thermo mechanical pulp, *Nordic Pulp & Paper Research Journal.* **2003**, 18(4), 369-376.
39. Polcin J. ja Rapson W., Effects of bleaching agents on the absorption spectra of lignin in groundwood pulps. I. Reductive bleaching, *Pulp Pap Mag Can.* **1971**.
40. Daneault C., Robert S. ja Dionne P., Groundwood post-refining hydrosulphite bleaching. *Pulp and paper Canada.* **1994**, 95(7) 31-35.
41. Ellis M.E., *The technology of mechanical pulp bleaching - Hydrosulfite (dithionite) bleaching*. Kirjassa: Dence, C.W ja Reeve, D.W., (toim.), *Pulp Bleaching - Principles and Practice*. Tappi, Atlanta, 1996, ss. 491-512.

42. Presley J.R. ja Hill R.T., *The technology of mechanical pulp bleaching - peroxide bleaching of (chemi)mechanical pulps*. Kirjassa: Dence, C.W ja Reeve, D.W., (toim.), *Pulp Bleaching - Principles and Practice*. Tappi, Atlanta, 1996, ss. 457-489.
43. Vuorenvirta K., Panula-Ontto S. ja Fuhrmann A., Peracetic acid in bleaching of softwood pulp, *International Pulp Bleaching Conference (IPBC'98)*, Helsinki, Finland, ss. 521-525.
44. Kang G.J. ja Li Y., The formation of peracetic acid and its impact on peroxide bleaching of mechanical pulps, *International Symposium on Wood and Pulp Chemistry (11th ISWPC)*, Nice, France, ss. 351-355.
45. Forte Tavčer P., Impregnation and exhaustion bleaching of cotton with peracetic acid, *Text. Res. J.* **2010**, 80(1), 3-11.
46. Lambert F., Chirat C., Lachenal D. ja Coste C., Use of ozone as a last bleaching stage, *Fifth European Workshop on Lignocellulosics and Pulp (EWLP'98)*, ss. 249-252.
47. Hietanen T. ja Backfolk K., Effect of magnesium-based peroxide bleaching on paper properties, *Appita Journal: Journal of the Technical Association of the Australian and New Zealand Pulp and Paper Industry.* **2013**, 66(3), 246.
48. Hietanen T., *Magnesium hydroxide-based peroxide bleaching of high-brightness mechanical pulps*, Acta Universitatis Lappeenrantaensis, , Lappeenranta University of Technology, 2013.
49. Hietanen T.M., Österberg M. ja Backfolk K.A., Effects on pulp properties of magnesium hydroxide in peroxide bleaching, *BioResources.* **2013**, 8(2), 2337-2350.
50. Heimburger S.A., Tremblay S.E. ja Meng T.Y., Process for peroxide bleaching of mechanical pulp using sodium carbonate and non-silicate chelating agents, *US. Pat.* 5,248,389, 1993.
51. Križman P., Kovač F. ja Forte Tavčer P., Bleaching of cotton fabric with peracetic acid in the presence of different activators, *Coloration Technology.* **2005**, 121(6), 304-309.
52. Friman L., Logenius L., Agnemo R. ja Högberg H., Comparison of metal profiles in thermomechanical pulping processes in which either hydrogen peroxide or dithionite bleaching is used, *Paperi ja Puu.* **2003**, 85(6), 334-339.
53. Barton R., Tredway C., Ellis M. ja Sullivan E., *Hydrosulfite bleaching*. Kirjassa: Leask, R.A. ja Kocurek, M.J., (toim.), *Pulp and Paper Manufacture. Vol. 2, Mechanical Pulping.* 3rd, TAPPI, Atlanta (Ga.), 1987, ss. 227-237.
54. Strunk W.G., *Peroxide bleaching*. Kirjassa: Leask, R.A. ja Kocurek, M.J., (toim.), *Pulp and Paper Manufacture. Vol. 2, Mechanical Pulping.* 3rd, TAPPI, Atlanta (Ga.), 1987, ss. 238-251.
55. Caron D., Janknecht S., Barbe M.C. ja Daneault C., Novel bleaching sequences for the production of high brightness mechanical pulps, *1998 International Pulp Bleaching Conference*, Helsinki, Finland, ss. 685-689.

56. Vakkilainen P., Boardmaking, *Technical Business Training: Board Grades & Boardmaking*, Tampere, Finland, ss.
57. Jordan B., *The properties of bleached pulp - brightness: Basic principles and measurement*. Kirjassa: Dence, C.W ja Reeve, D.W., (toim.), *Pulp Bleaching - Principles and Practice*. Tappi, Atlanta, 1996, ss. 695-716.
58. Vaarasalo J., *Optical properties of paper*. Kirjassa: Levlin, J.-E. ja Söderhjelm, L., (toim.), *Papermaking Science and Technology. Book 17, Pulp and Paper Testing*. Fapet, Helsinki, 1999, ss. 162-181.
59. Pauler N., *Paper Optics: Optical and Colour Science in the Pulp and Paper Industry*, AB Lorentze & Wettre, 2012.
60. Levlin J., *General physical properties of paper and board*. Kirjassa: Levlin, J.-E. ja Söderhjelm, L., (toim.), *Papermaking Science and Technology. Book 17, Pulp and Paper Testing*. Fapet, Helsinki, 1999, ss. 136-161.
61. Koubaa A. ja Koran Z., Measure of the internal bond strength of paper/board, *Tappi J.* **1995**, 78(3), 103-112.
62. Hiltunen E., *Papermaking properties of pulp*. Kirjassa: Levlin, J.-E. ja Söderhjelm, L., (toim.), *Papermaking Science and Technology. Book 17, Pulp and Paper Testing*. Fapet, Helsinki, 1999, ss. 38-63.
63. Heikkurinen A., Leskelä L., Heinemann S. ja Vehniäinen A., *The character and properties of mechanical pulps*. Kirjassa: Lönnberg, B., (toim.), *Papermaking Science and Technology. Book 5, Mechanical Pulping*. Fapet, Helsinki, 2009, ss. 456-514.
64. 18.0 Paperitekniikan ja tehtaan automaation oppimisjärjestelmä, http://www.knowpap.com/extranet/suomi/knowpap_system/user_interfaces/knowpap.htm, Prowledge Oy & AEL, Knowpap (20.10.2017).
65. Hausalo T. ja Söderhjelm L., *Chemical analysis of pulps*. Kirjassa: Levlin, J.-E. ja Söderhjelm, L., (toim.), *Papermaking Science and Technology. Book 17, Pulp and Paper Testing*. Fapet, Helsinki, 1999, ss. 109-135.
66. Holmbom B. ja Stenius P., *Analytical methods*. Kirjassa: Stenius, P., (toim.), *Papermaking Science and Technology. Book 3, Forest Products Chemistry*. Fapet, Helsinki, 2000, ss. 105-169.
67. Eskelinen S., *Fluff pulps*. Kirjassa: Levlin, J.-E. ja Söderhjelm, L., (toim.), *Papermaking Science and Technology. Book 17, Pulp and Paper Testing*. Fapet, Helsinki, 1999, ss. 94-108.
68. Fjellström H., Höglund H. ja Paulsson M., Light-induced yellowing of mechanical and chemimechanical pulp sheets: Influence of wood raw material, process and ageing method, *Nordic Pulp & Paper Research Journal*. **2007**, 22(1), 117-123.