

*Maatalouden
tutkimuskeskuksen
julkaisuja*

S A R J A A

5

*Jouko Laamanen
Jorma Sundquist*

Agrokuidun tuotanto ja käyttö Suomessa

Tutkimuksen loppuraportti, III osa

**Vaihtoehtoiset
kuidutusmenetelmät**

Jouko Laamanen
Jorma Sundquist

Agrokuidun tuotanto ja käyttö Suomessa

Tutkimuksen loppuraportti, III osa

Vaihtoehtoiset kuidutusmenetelmät

Production and use of agrofibre in Finland

Final report of the study, III part

Alternative pulping methods

Maatalouden tutkimuskeskus

ISBN 951-729-469-7

ISSN 1238-9935

Copyright

Maatalouden tutkimuskeskus (MTT) 1996

Julkaisija

Maatalouden tutkimuskeskus (MTT), 31600 Jokioinen

Jakelu ja myynti

MTT, tietopalveluyksikkö, 31600 Jokioinen

Puh. (916) 41 881, telekopio (916) 418 8339

Sisäsivuilla käytetylle painopaperille on myönnetty pohjoismainen joutsenmerkki.

Tiivistelmä

Avainsanat:

alkalikeitto, autokaustisointi, biopulppaus, delignifikaatio, ECF-valkaisu, entsyymikäsitteily, Festuca arundinacea, fosfaattikeitto, Galega orientalis, hydroksidikeitto, IDE-keitto, jäteliemi, Linum usitatissimum, massan ominaisuudet, Milox-keitto, Milox-valkaisu, paperin ominaisuudet, Phalaris arundinacea, Phlebia radiata, silikaatti, soodakeitto, TCF-valkaisu, valkolahosienet

Agrokuidun tuotanto ja käyttö -projektin loppuraporttien sarjan osana III julkaistaan viisi erillistä tutkimusta vaihtoehtoisista kuidutusmenetelmistä.

Osajulkaisut:

Hatakka, A. & Mettälä, A. Agrokuitujen biotekninen käsittely - mikrobiologiset käsitteilyt

Pere, J., Leminen, A. & Viikari, L. Agroraaka-aineen entsyymaattiset käsitteilyt

Janson, J., Jousimaa, T., Hupa, M., & Backman, R. Agrokuitumassojen valmistus ja soveltuvuus paperin raaka-aineeksi - fosfaatti- ja hydroksidikeitot

Seisto, A. & Sundquist, J. Agrokuitujen keitto ja valkaisu Milox-menetelmällä

Hultholm, T. & Lönnberg, B. Ruokohelven etanolikeitto

Sisällys

Tiivistelmä	3
Yhteenveto	9
Osa 1. Agrokuitujen biotekninen käsittely – mikrobiologiset käsittelyt	13
(Hatakka, A. & Mettälä, A.)	
Tiivistelmä	15
Abstract	16
1 Johdanto	19
2 Aineisto ja menetelmät	20
3 Tulokset ja niiden tarkastelu	21
3.1 Agrokuitujen käsittelyt sienillä	21
3.1.1 Sienikäsittelyn vaikutus selluloosan, hemiselluloosan ja ligniinin määrään kuidussa	21
3.1.2 Sienikäsittelyn vaikutus kasvisolujen seiniin	24
3.1.3 Sienikäsittelyn vaikutus massan ominaisuuksiin	25
3.1.4 Sienikäsittelyn vaikutus massan paperitekniisiin ominaisuuksiin	28
3.2 Anaerobitekniikka agrokuidun esikäsittelyssä	30
3.3 Agrokuidun ei-toivottujen mikrobien kasvualustana	30
3.3.1 Kasvualustojen kemiallinen käsittely	30
3.3.2 Kevätkorjatun ruokohelven mikrobikontaminaatiot	31
4 Yhteenveto	32
5 Tutkimushankkeeseen perustuvat muut julkaisut	33
Kirjallisuus	34
Osa 2. Agroraaka-aineen entsyymaattiset käsittelyt	35
(Pere, J., Leminen, A. & Viikari, L.)	
Tiivistelmä	37
Abstract	38
1 Johdanto	41
2 Raaka-aineet ja menetelmät	41
3 Tulokset	42
3.1 Entsyymikäsittelyiden vaikutus ruokohelven ja vuohenherneen keittävyYTEEN	42
3.2 Pellavan entsyymikäsittely yhdistettynä alkalipesuun	42
3.3 Entsyymikäsittelyn pellavan valkaistavuus	45
4 Yhteenveto	45
Kirjallisuus	46

Osa 3. Agrokuitumassojen valmistus ja soveltuvuus paperin raaka-aineeksi – fosfaatti- ja hydroksidikeitot	47
(Janson, J., Jousimaa, T., Hupa, M. & Backman, R.)	
Tiivistelmä	49
Abstract	50
1 Tavoitteet	53
2 Menetelmät	53
3 Tulokset	53
3.1 Keitto ja valkaisu	53
3.2 Massojen ominaisuudet	54
3.3 Paperitekniset ominaisuudet	54
3.4 Jäteliemen ominaisuudet ja polttokokeet	54
3.5 Fosfaattisellutehtaan kaavio	56
4 Tulosten tarkastelu	56
5 Muut projektin julkaisut	57
Kirjallisuus	57

LIITE

Osa 4. Agrokuitujen keitto ja valkaisu Milox-menetelmällä	61
(Seisto, A. & Sundquist, J.)	
Tiivistelmä	63
Abstract	64
1 Johdanto	67
2 Menetelmät	67
3 Massan valmistus ruokonadasta	69
3.1 Ruokonadan keitto	69
3.2 Ruokonatamassan valkaisu	70
4 Massan valmistus vuohenherneestä	75
4.1 Vuohenherneen keitto	75
4.2 Vuohenhernemassan valkaisu	75
5 Ruokonata- ja vuohenhernemassojen paperitekniset ominaisuudet	80
6 Milox-valkaisusekvenssi ruokonatamassan valkaisussa	83
7 Pii Milox-keitossa ja alkalisessa peroksidivalkaisussa	84
8 Yhteenveto	86
9 Projektin muut julkaisut	87
Kirjallisuus	87

LIITTEET 1 Ruohomilox-keittojen tulokset
2 Ruohomilox-massojen valkaisun tulokset
3 Milox-menetelmällä valkaistujen ruohohydroksidi- ja ruohofosfaattimassojen valkaisun tulokset

Osa 5. Ruokohelven etanolikeitto (Etanolkokning av rörfilen)	95
(Hultholm, T. & Lönnberg, B.)	
Tiivistelmä	97
Sammanfattning	98
Abstract	99
1 Johdanto	103
2 IDE-prosessi	103
3 Keittotulokset	105
3.1 Autokatalysoitu etanolikeitto	105
3.2 IDE-keitot	105
3.2.1 Imeytysvaihe	105
3.2.2 Depolymerisointivaihe	106
3.3 Raaka-aineet fraktiointi	106
4 Vehnänoljen IDE-keitot	106
5 Ruokohelvestä valmistetun IDE-massan valkaisu	107
6 Seosarkkien ominaisuudet	107
7 Yhteenveto	107
Kirjallisuus	108
 LITTEET	
1 Taulukot 1-7	
2 Kuvat 2-21	

Yhteenveto

Ruohokasvit vaihtoehtoisena raaka-aineena

Ruohokasvit raaka-aineena poikkeavat kuoritusta puusta valmistetusta hakkeesta solukkorakenteensa ja puhtautensa puolesta. Ruohosta ei voida poistaa lehtiä, pintasolukkoa eli epiteeliä, ym. massan kannalta vähäarvoisia ruohokasvin osia kuin korkeintaan osittain. Lisäksi korjuun ja varastoinnin yhteydessä raaka-aineeseen tulee värjääviä epäpuhtauksia, roskia, mm. maaperästä ja mikrobikasvustosta. Näiden ongelmien vähentämiseksi ja massan laadun parantamiseksi joudutaan etsimään perinteisille keitto- ja valkaisuprosesseille vaihtoehtoisia esikäsitteily-, keitto- ja valkaisumenetelmiä.

Toisaalta tiedetään ruohojen runsaan silikaattipitoisuuden aiheuttavan ongelmia keittokemikaalien talteenotossa. Tämä ongelma vaikeuttaa esimerkiksi alkalista sulfaattiprosessia ja vaatii huomattavia muutoksia talteenottoonprosessiin. Happamassa keitossa silikaatti ei liukene, vaan jää massaan. Valkaisuissa se ei enää aiheuta yhtä suuria ongelmia kuin keitossa.

Perinteiseen puun keittoon verrattuna ruohoraaka-aineet eivät vaadi yhtä ankaria keitto-oloja. Tämä johtuu ennen kaikkea raaka-aineosasten pienemmästä koosta, mutta myös raaka-aineen toisenlaisesta koostumuksesta. Keittokemikaalit impregnoituvat nopeammin, pienemmässä paineessa ja tasaisemmin ruohokasvin osiin kuin paksumpiin hakepalasiin. On myös oletettavaa, että keittymisen edellyttämä delignifioituminen onnistuu laajemmalla kemikaalivalikoimalla ja alemmilla kemikaalikonsentraatioilla kuin puulla. Myös mikrobiologiset ja entsyymaattiset käsitteilyt saattavat sopia paremmin ruohokasvin kuin puun kemiallisen kuiduttamisen esivaiheiksi.

Näistä lähtökohdista käynnistettiin projekti, jossa kokeiltiin erilaisia —lähinnä

sulfaattikeittomenetelmälle — vaihtoehtoisia keitto- ja käsittelytapoja kemialliseen massanvalmistukseen ruohovartiset kasvit raaka-aineena.

Tutkitut vaihtoehtoprosessit

Vaihtoehtoisten prosessien tutkimukseen sisältyy viisi osatutkimusta, joiden tulokset on esitetty raportissa seuraavasti:

Osa 1. Agrokuitujen biotekninen käsittely — mikrobiologiset käsitteilyt

Osa 2. Agroraaka-aineen entsyymaattiset käsitteilyt

Osa 3. Agrokuitumassojen valmistus ja soveltuvuus paperin raaka-aineksi — fosfaatti- ja hydroksidikeitot

Osa 4. Agrokuitujen keitto ja valkaisu Milox-menetelmällä

Osa 5. Ruokohelven etanolikeitto

Osa 1. Mikrobiologiset käsitteilyt

Käsiteltäessä kevätkorjattua ruokohelpiraaka-ainetta ennen keittoa valkolahosienillä, joista lupaavin oli *Ceriporiopsis subvermispora*, saatiin aikaan raaka-aineessa parhaimmillaan 5 %-yksikön selluloosapitoisuuden nousu ja vastaava hemiselluloosan ja ligniinin väheneminen. Se näkyi edelleen soodamassan korkeampana saantona (suurin saanto 49 % mikrobiologisesti käsitellystä raaka-aineesta laskettuna) ja massan hienoainefraktion vähenemisenä (vähintään 7 %). Sieni hajotti ilmeisesti tylpypsolukkoa. Seosarkkikokeissa (pitkäkuitusellu 50 % + lyhytkuitusellu 50 % + talkki) se ilmeni arkin suodattuvuuden ja ilmanläpäisyn paranemisenä ilman sieniesikäsitteilyä keitettyyn massaan verrattuna. Näissä ominaisuuksissa jäätin kuitenkin jälkeen perinteisestä mänty-koivusel-

luseoksesta. Seosarkeissa käytettiin epäta-
vallista täyteainelisäystä: 30–40 % kuituai-
neesta talkkia. Tällä reseptillä saatiin
ruokohelvellä paremmat lujuusominaisuu-
det kuin jauhamattomalla koivulla.

Esikäsitteilyn teknisiä, ainakin osittain
ratkaisemattomia, ongelmia ovat raaka-ai-
neen sterilointi ja prosessin skaalan suuren-
taminen.

Osa 2. Entsyymaattiset käsittelyt

Tutkimuksessa entsyymikäsiteltiin pek-
tinaasivalmisteella ruokohelpeä ja pellavaa
tavoitteena edistää raaka-aineiden delignifi-
oitumista ennen keittoa (NaOH + antra-
kinoni) ja valkaisuja (ECF ja TCF).
Entsyymikäsitteilyt eivät kuitenkaan mer-
kittävästi edistäneet keitettävyyttä, nosta-
neet saantoa tai parantaneet valkaistujen
massojen ominaisuuksia. Mahdollisesti ent-
syymikäsitteilyjen yhdistäminen mekaani-
seen käsitteilyyn olisi voinut parantaa
entsyymien tunkeutumista raaka-aineen
korsiosaan ja siten tehostaa pektiinin
hydrolysoitumista kuitujen välistä. Lisäksi
entsyymikäsitteilyissä käytetty pek-
tinaasivalmiste ei ollut optimaalinen, mihin
viittaa pektiinin alhainen hydrolyysiaste
suhteessa kokonaishydrolyysiin.

Osa 3. Fosfaattikeitto

Trinatriumfosfaatti toimii hyvin autokaus-
tisoituvana keittoalkalina ruohovartisille
raaka-aineille. Tämä todettiin ruokonatalle
tehdyssä fosfaatti-antrakini keittoproses-
sin optimoinnissa, jossa vertailuna oli
hydroksidikeitto. Fosfaattikeiton koko-
naissaanto oli 46–48 % kappaluovussa 16–
18. Tällainen massa pystyttiin valkai-
semaan OQZPP sekvenssillä noin 82 %:n
ja DEDED sekvenssillä lähes 85 %:n ISO
vaaleuteen. Ruohomassoille on jauhamat-
tomana tyypillistä korkea suotautu-
misvastus (> 31 °SR), suuresta tylp-
pysolumäärästä johtuva alhainen kuidunpi-

tuus (0,55 mm) ja arkin tiheys (>780
kg/m²) sekä tiheyttä vastaavat puumassois-
ta poikkeavat huokoisuus- ja lujuusarvot.
Siksi ruohomassojen käyttö paperin massa-
komponenttina edellyttää vielä paperitekni-
stä optimointia ja massan valmistuksessa
ainakin raaka-aineen lajittelevaa esikäsit-
telyä. Ruokohelvi on tässäkin suhteessa
ruokonataa parempi raaka-aine. Seosarkki-
kokeissa (pitkäkuitusellu 30 % + lyhytkui-
tusellu 70 %, ei täyteainetta) korvattaessa
puolet koivusulfaattista ruokonatasellulla
päästiin lujuuksien ja optisten ominaisuuksien
osalta hyvin lähelle vertailua, mutta
ilmanläpäisy oli huono. Fosfaattikeiton jä-
teliemien käsittely on teknisesti mahdolli-
sta ja kemikaalien talteenotossa ei ole
ratkaisemattomia mm. silikaatista johtuvia
ongelmia. Tutkimuksessa esitetty luonnos
ruohofosfaattitehtaan kaaviosta sisältää rat-
kaisumallin.

Osa 4. MILOX-keitto

Milox-menetelmä on vetyperoksidiin ja
muurahaishappoon perustuva sellun val-
mistus- ja valkaisu menetelmä. Menetelmän
oloissa keittokemikaaleista muodostuu pe-
roksimuurahaishappoa (PFA), joka on erit-
täin tehokas delignifioiva reagenssi.

Tavoitteena oli valmistaa Milox-mene-
telmällä paperimassaa ruokonadasta ja vuo-
henherneestä. Massat haluttiin valkaista
80–85 %:n vaaleuteen pelkällä alkaalisella pe-
roksidilla. Lisäksi valkaistiin hydroksidi- ja
fosfaattimenetelmillä valmistettuja ruo-
konatamassoja Milox- valkaisu sekvenssillä.

Milox-keitoissa käytettiin teknistä
(85 %) muurahaishappoa. Parhaisiin tulok-
siin päästiin kaksivaiheisella Milox-mene-
telmällä, jossa raaka-aine ensin keitettiin
pelkässä muurahaishapossa, ja sen jälkeen
muurahaishapon ja vetyperoksidin seokses-
sa (80 C°/3h). Ruokonadalla muurahaishap-
povaiheen lämpötilaksi riitti 100 C° ja
ajaksi 1h, vuohenherne vaati 110 C° lämpö-
tilan ja keittoajaksi 2h. Näin päästiin ruo-
konadalla 38 % saannolla kappaluukuun 15
(viskositeetti 780 dm³/kg) ja vuohenher-

neellä 35 % saannolla kappalukuun 30 (viskositeetti 720 dm³/kg). Ruokonata voidaan keittää kokonaisuudessaan, mutta vuohenherneestä joudutaan poistamaan lehtifraktio, jotta saanto olisi yli 30 %.

Molemmat massat vaalenevät yli 80 %:n vaaleuteen pelkällä alkalisella peroksidilla. Pyrittäessä 80 %:n vaaleuteen on keitossa ja valkaisussa tarvittava kokonaisperoksidimäärä ruokonadalla 73 kg/t massaa ja vuohenherneellä 94 kg/t massaa. Massojen vaaleuden pysyvyys on erittäin hyvä. Viiden tunnin valotuksen jälkeen noin 84 %:n vaaleuteen valkaistu ruohomilox-massa ei kellerry lainkaan (PC- arvo on 0). Alustavien testien mukaan valkaistujen ruohomassojen paperitekniset ominaisuudet ovat melko hyvät ja optiset ominaisuudet erityisen hyvät.

Valkaistaessa hydroksidi- ja fosfaattimenetelmillä valmistettuja massoja Milox-valkaisusekvenssillä suoritettiin PFA-vaihe kahdessa eri lämpötilassa. Parhaaseen tulokseen päästiin 80 °C lämpötilassa, jolloin vaiheen kesto oli 3h (ml. nosto maksimilämpötilaan). Kun massat tämän jälkeen valkaistiin pelkällä alkalisella peroksidilla, päästiin noin 75 %:n vaaleuteen.

Happamalla alueella silikaattiyhdisteet eivät liukene, vaan siirtyvät massan mukana valkaisuun. Tämä on merkittävä muuraishappoon ja vetyperoksidiin perustuvala Milox-menetelmällä valmistetun ruohomassan etu. Kun piitä ei liukene keiton jäteliemiin, kemikaalit voidaan kierrättää ilman erikoisjärjestelyjä kuten puuraaka-ainetta käytettäessä. Alkalisessa peroksidivalkaisussa lähes kaikki pii liukenee; 80–85 %:n vaaleuteen valkaistuun massaan jää kolmen P-vaiheen jälkeen piitä noin 300–400 ppm.

Osa 5. Etanoliin perustuva IDE-keitto

IDE-keiton ensimmäisessä vaiheessa raaka-aine imeytetään voimakkaalla natriumkarbonaattiliuoksella. Depolymerointi- vaiheessa imeytetty raaka-aine keitetään etanoli-vesiliuoksessa bulkkidelignifioinnin aikaansaamiseksi. Prosessin kolmannessa vaiheessa ekstrahoidaan keitetystä massasta depolymeroitua ligniiniä tuoreella vesi-etanoli liuoksella. Peruskonseptilla keitetystä valkaisemattomassa massassa paransi ruokohelven tuulilajittelu selvästi massan ominaisuuksia, kuten lajiteltua saantoa (43→51 %), SR-lukua (35→25) ja massan silikaattipitoisuutta (3,7→1,4%). Massan valkaisussa saatiin paras ISO vaaleus (79 %) sekvenssillä DEOPD. Kun seosarkeissa (pitkäkuitusellu 35 %, lyhytkuitusellu 65 %, ei täyteainetta) puolet koivusta korvattiin ruokohelvellä, kasvoivat arkin veto- ja repäisyjuudet jonkin verran ja tiheys laski.

Ruokohelvellä ja vehnänojella saatujen tulosten mukaan IDE-menetelmällä voidaan valmistaa ruohokasveista massoja, jotka lujuudeltaan ja valkaistavuudeltaan soveltuvat hienopaperin raaka-aineeksi.

Massanvalmistus nonwood-raaka-aineista IDE-menetelmällä saattaa olla taloudellisesti kannattavaa pienehkössä mittakaavassa. Kemikaalien talteenottoa on pystytty yksinkertaistamaan luopumalla natriumhydroksidin käytöstä, jolloin kausitointia ei tarvita. Prosessi ei myöskään sisällä rikkiä. Silikaatit liukenevat imeytysvaiheessa, mikä antaa mahdollisuuden siliikaatin selektiiviselle poistamiselle ja helpottaa mustalipeän haihduttamista ja polttoa.

Osa 1. Agrokuitujen biotekninen käsittely

Mikrobiologiset käsittelyt

Part 1. Biotechnical treatment of agrofibres

Microbiological treatments

Annele Hatakka & Aila Mettälä

Tiivistelmä

Avainsanat: valkolahosienet, Phlebia radiata, soodakeitto, biopulppaus, delignifikaatio, paperin ominaisuudet

Massanvalmistus heinäkasveista sulfaattimenetelmällä on ongelmallista, koska heinissä on runsaasti pääasiassa parenkymisolujen muodostamia lyhyitä kuituja. Lisäksi heinäkasveissa on runsaasti piitä, joka vaikeuttaa keittokemikaalien talteenottoa. Tutkimuksen tarkoituksena oli selvittää, voidaanko heinän ominaisuuksia paperin raaka-aineena parantaa ennen kemiallista keittoa tehtävällä sienikäsittelyllä. Keittomenetelmänä oli sooda-antrakinoni-keitto. Kokeeseen valitut sienet, *Ceriporiopsis subvermispora*, *Panus tigrinus*, *Phanerochaete chrysosporium*, *Phlebia radiata*, *Phlebia tremellosa* ja *Pleurotus ostreatus*, hajottavat lignoselluloosasta (puusta) ensisijaisesti ligniiniä ja jättävät selluloosan hajotuksen myöhempään vaiheeseen. Koemateriaaleina käytettiin ruokohelpeä (*Phalaris arundinacea*) ja ruokonataa (*Festuca arundinacea*). Sieniä kasvatettiin steriloidussa vedellä kostutetussa heinässä 1–3 viikkoa joko hapetetuissa pulloissa tai 2 l vetoisissa bioreaktoreissa. Kasvatuksen lopussa heinästä määritettiin neutraalidetergentti- (ND-) ja happodetergentti- (AD-) kuitujen määrät. Ligniinin (ADL) ja hemiselluloosan suhteellinen osuus kuidusta väheni, ja selluloosan osuus kasvoi hiukan pullokasvatuksissa (*P. radiata*, *P. tremellosa*). Sen sijaan bioreaktoreissa ligniinin suhteellinen osuus ei aina pienentynyt, mikä

saattoi johtua ligniinin hajotukseen riittämättömästä ilman vaihdosta. Sooda-antrakinoni -keitto tehtiin *P. radiata*-, *P. tremellosa*- ja *P. ostreatus*-sienillä bioreaktoreissa käsitellyistä ruokohelpinäytteistä. Esikäsiteltyjen näytteiden saannot olivat samaa luokkaa tai jopa paremmat kuin käsittelemättömän kontrollinäytteen. Selvin ero massojen ominaisuuksissa esikäsiteltyjen näytteiden ja kontrollinäytteen välillä oli hienoaineen määrässä: ilmeisesti sienet hajottivat tehokkaasti parenkymisolukkoa, mikä vähensi selvästi hienoainetta. Esikäsitellystä ruokohelvestä valmistetun painopaperin (koostumus heinä 35–40 %, havupuu 35–40 %, talkki 20–30 %) ominaisuudet olivat yhtä hyvät tai hiukan paremmat kuin ilman sienikäsittelyä valmistettujen massojen. Erikoisesti keväällä korjattua ruokohelpeä, siis täysin kuollutta kasvimateriaalia käytettäessä heinän ligniiniipitoisuus selvästi laski, selluloosapitoisuus nousi ja hemiselluloosapitoisuus laski monissa kasvatuksissa. Keittokokeissa saanto näistä heinänäytteistä oli yhtä hyvä tai jopa parempi kuin saanto käsittelemättömästä heinästä keitetystä vertailunäytteistä. Parhaissa näytteissä kappaluku pieneni, mikä viittaa sienten hajottaneen ligniiniä. Hienoaineen määrä väheni ja viskositeetti pysyi korkeana.

Abstract

Key words: white rot fungi, Phlebia radiata, soda cooking, biopulping, delignification, paper properties

Production of pulp from grasses by the kraft or other chemical method is problematic because grasses contain abundant short fibres, which are mainly parenchymatous cells. Moreover, grasses are rich in silica, which hampers the recovery of cooking chemicals. The aim of our study was to find out if the properties of grass used as a raw material of paper could be improved by submitting the grass to fungus treatment before chemical cooking. The soda-anthraquinone cooking method was used. The fungi in the test, *Ceriporiopsis subvermispora*, *Panus tigrinus*, *Phanerochaete chrysosporium*, *Phlebia radiata*, *Phlebia tremellosa* and *Pleurotus ostreatus*, decompose mainly lignin in lignocellulose (wood) and attack cellulose at a later stage. Reed canary grass (*Phalaris arundinacea*) and tall fescue (*Festuca arundinacea*) were used as test material. The fungi were grown in grass moistened with water for 1–3 weeks in oxygenated bottles or in 2-litre bioreactors. At the end of the growing period, the grass was analysed for neutral detergent (ND) and acid detergent (AD) fibres. The proportion of lignin (ADL) and hemicellulose in fibre declined and that of cellulose increased slightly in the flask cultures (*P. radiata*, *P. tremellosa*). In the bioreactors, however, the proportion of lignin did not always decline, probably due

to the ventilation, which was insufficient for decomposing lignin.

Reed canary grass samples treated with *P. radiata*, *P. tremellosa* and *P. ostreatus* in the bioreactors were cooked in soda-anthraquinone liquid. Recovery of pretreated samples was about the same as or even higher than that of the untreated control sample. The clearest difference in pulp properties between the pretreated and control samples was in the abundance of fine-grained material: fungi seemed to decompose parenchymatous cells effectively, a fact which clearly reduced the amount of fines.

The properties of printing paper manufactured from reed canary grass pulp (grass 35–40%, softwood 35–40%, talc 20–30%) were as good as or slightly better than those of the controls without fungus treatment. When reed canary grass harvested in spring, i.e. fully dead plant material, was used, the lignin concentration in grass declined distinctly, the cellulose concentration increased and the hemicellulose concentrations decreased in many growing tests. In the cooking tests on these grass samples, recovery was as good as or even better than that from reference samples of untreated grass. In the best samples, the kappa number fell, suggesting decomposition of lignin by fungi, the abundance of fines declined and viscosity remained high.

Sisällys

Tiivistelmä	15
Abstract	16
1 Johdanto	19
2 Aineisto ja menetelmät	20
3 Tulokset ja niiden tarkastelu	21
3.1 Agrokuitujen käsittelyt sienillä	21
3.1.1 Sienikäsittelyn vaikutus selluloosan, hemiselluloosan ja ligniinin määrään kuituissa	21
3.1.2 Sienikäsittelyn vaikutus kasvisolujen seiniin	24
3.1.3 Sienikäsittelyn vaikutus massan ominaisuuksiin	25
3.1.4 Sienikäsittelyn vaikutus massan paperitekniisiin ominaisuuksiin	28
3.2 Anaerobitekniikka agrokuidun esikäsittelyssä	30
3.3 Agrokuitukasvit ei-toivottujen mikrobien kasvualustana	30
3.3.1 Kasvualustojen kemiallinen käsittely	30
3.3.2 Kevätkorjatun ruokohelven mikrobikontaminaatiot	31
4 Yhteenveto	32
5 Tutkimushankkeeseen perustuvat muut julkaisut	33
Kirjallisuus	34

1 Johdanto

Osatutkimus tehtiin Helsingin yliopiston soveltavan kemian ja mikrobiologian laitoksen mikrobiologian osastossa. Osatutkimuksen vastuullisena johtajana toimi dosentti Annele Hatakka ja tutkijoina pääasiassa MMM Aila Mettälä sekä muutamia kuukausia vuonna 1993 MMM Carita Sivelä ja FM Kimmo Kuusinen.

Osatutkimuksessa selvittiin kokonaisten mikrobien (lahosienten) käyttömahdollisuutta heinäkasvien prosessoitavuuden parantamisessa. Bioteknisillä käsittelyillä pyritään sekä hajottamaan ligniiniä, mikä keventää sellunkeittoa, että poistamaan joitakin ruohokasvien, mm. olkien käytössä tiedettyjä haittoja. Olkien käyttöä vaikeuttaa niiden sisältämä tylppy- eli parenkymisolukko, josta muodostuu suodattumista hidastavaa hienoainesta. Samoin ruohokasvien päällysketon (epidermis) piisolujen sisältämä piidioksidi (SiO₂) tuottaa vaikeuksia kemikaalikiirroissa normaalissa sulfaattikeitossa, joten bioteknisistä käsittelyistä piin vapauttamiseksi ja poistamiseksi saattaa olla hyötyä.

Non-wood -kuitu, jota tässä työssä kutsutaan agrokuiduksi, on varteenotettava vaihtoehto painopapereissa käytettävälle lehtipuukuidulle. Kun massaa valmistetaan sulfaattimenetelmällä, ovat heinät ja olki kuitenkin jossain määrin ongelmallisia: niiden suuri hienoaineen määrä vaikeuttaa massan suodattumista, ja suuri piin määrä vaikeuttaa keittokemikaalien talteenottoa. Sienikäsittelyä on aiemmin kokeiltu käytetäessä raaka-aineena mm. puuta (Oriaran *et al.* 1990, Messner & Srebotnik 1994) ja bagassia eli sokeriruo'on puristejätettä (Johnsrud *et al.* 1987) biomekaanisessa massanvalmistuksessa. Vain joissakin kokeissa sienikäsittely on tehty ennen sulfaattikeittoa (Johnsrud *et al.* 1987) tai sulfiittikeittoa (Messner & Srebotnik 1994). Esikäsitteilyä valkolahosienillä on tutkittu myös rehujen sulavuuden parantamisessa (mm. Akin *et al.* 1993) sekä selluloosan entsyymaattisessa hydrolyysissä (Hatakka 1983). Tässä työssä

heinä esikäsiteltiin kasvattamalla siinä ligniiniä hajottavia valkolahosieniä ennen soodakeittoa. Sienikäsitteilyn vaikutusta paperin raaka-aineena käytetyn kasvimateriaalin laatuun arvioitiin.

Koska kirjallisuutta aiheesta oli saatavissa hajanaisesti eri lähteistä, mm. rehututkimuksen ja puunkäsittelyn piiristä, koottiin työn tueksi kirjallisuus selvitys (Mettälä *et al.*, ks. luku 5). Selvitys käsittelee mm. heinäkasvien luonnollista mikrobikasvustoa, solunseinän rakennetta ja kemiallista koostumusta sekä lahosienten kykyä hajottaa heinäkasvien (olkien) solunseinää.

Raaka-aineet valittiin alkuvaiheessa materiaalin saatavuuden mukaan. Tällöin käytettiin ruokonataa, ruokohelpeä ja nurminataa sekä vuohenhernettä. Loppuvuodesta 1993 lähtien on ollut käytettävissä pääheinälajiksi valittua ruokohelpeä ja tutkimuksen loppupuolella kevätkorjattua ruokohelpeä. Koska tämän kasvin ligniinin rakennetta ei ole aiemmin tutkittu, käynnistettiin sitä ja muita ruohokasveja koskeva tutkimus. Ensimmäinen artikkeli aiheesta on lähetetty julkaistavaksi (Galkin *et al.*).

Lahosienikäsitteilyllä pyritään mahdollisimman valikoivaan kuidun komponenttien hajottamiseen siten, ettei saanto pieneneisi eli selluloosa ei saisi hajota. Koska ligniinin hajotus on hapesta riippuva prosessi (mm. Kirk & Farrell 1987), riittävän ilmastuksen varmistamiseksi lahotuskäsittely tehtiin pulloissa (silputtua heinää 5 g/250 ml:n pullo) ja pienissä (2 l) ilmastetuissa bioreaktoreissa (heinää 50 g/reaktori). Sienikäsitteilyjä tehtiin myös autoklavointia kestävässä polypropeenipusseissa, joihin liitettiin ilmastusmahdollisuus. Tuomo Härkönen on suunnitellut ja rakentanut suuremman pilot-bioreaktorin (n. 600 l) ja kehittellyt sienen kasvun monitorointimenetelmiä maatalousteknologian pro gradu -työssään.

Tutkimuksissa on käytetty valkolahotajajasieniä, mm. *Phlebia radiata*, *Phanerochaete chrysosporium*, *Pleurotus ostreatus* (osterivinokas), *Panus tigrinus*, *Phlebia tremellosa* (syn. *Merulius tremellosus*) ja *Ceripora*

riopsis subvermispora, joiden kasvuoloista ja ligniininhajotusmekanismeista tiedetään verrattain paljon (mm. Hatakka 1994). Vastaavaa tutkimusta lahosienten ligniininhajotuskyvyn hyödyntämiseksi on tehty USA:ssa laajimmillaan yli 20 yrityksen ("Biopulping Consortium") rahoittamana. Puuhakkeiden esikäsitteilyn tarkoituksena on mekaanisen massan energiantarpeen vähentäminen eikä kemiallisen massan valmistus. Monet ratkaisut saattavat kuitenkin toimia hyvin myös heinäkasvien käsittelyssä, ja mm. sienten valinnassa ja käsittelyolosuhteissa on otettu huomioon em. tutkimusryhmän julkaisemia tuloksia (Kirk *et al.* 1992, Messner & Srebotnik 1994). Tästä syystä on tutkittu myös USA:n hakekäsitteilyissä parhaaksi osoittautunutta *C. subvermispora* -sientä, joka on erittäin tehokas myös ruohokasvin sulavuuden lisäämisessä *in vitro* (Akin *et al.* 1993).

Sienten kasvaessaan tuottamien ligninolyttisten ja sellulolyttisten entsyymien aktiivisuuksista (mm. mangaani- ja ligniini-peroksidaasi, lakkaasi, ksylanaasi) voitiin saada viitteitä vertaamalla ruokohelpikasvatuksia Helsingin yliopiston soveltavan kemian ja mikrobiologian laitoksella Annele Hatakan johdolla meneillään olevan tutkimuksen (EU-hanke AIR2-CT93-1219) kasvatuksiin, joissa substraatiksi on valittu vehnän olki (vrt. Martinez *et al.* 1994). Näyttää siltä, että valkolahosieni (*P. radiata*) tuottaa samoja aktiivisuuksia oljilla ja ruoholla. Olemme tutkineet useimpien mukana olleiden sienten entsyymien tuottoa olkialustoilla. Sienet tuottavat ligniini-peroksidaasia, mangaaniperoksidaasia ja lakkaasia sekä muita entsyymejä (Vares *et al.* 1994 ja 1995, Hatakka *et al.*, valmisteilla oleva käsikirjoitus).

Vaikeimmin ratkaistavia ongelmia on kasvimassan sterilointi tai käsittely siten, että sieni voi kilpailla heinäkasvien normaali-flooran (homeet, sädesienet) kanssa. Sterilointia lievempiä kuumennuskäsittelyjä on kokeiltu, ja niiden mukaan 30 min 80 °C saattaisi riittää mm. *Phlebia radiata* -sienel-

le, mikäli heinä ei ole pahoin kontaminoitunutta. Kevätkorjatulla ruokohelvellä keuhkeiltiin fungisidejä sienten kilpailukyvyn parantamiseksi.

2 Aineisto ja menetelmät

Koekasvit. Heinäkasvit ruokohelpi (*Phalaris arundinacea* L.) ja ruokonata (*Festuca arundinacea* Schr.) kasvatettiin Viikissä, korjattiin siemenasteella ja kuivattiin. Ruokohelpeä käytettiin myös keväällä korjattuina, jolloin kuivausta ei tarvittu. Työn alkuvaiheessa oli koekasvina myös palkokasveihin kuuluva vuohenherne, *Galega orientalis*.

Sienet. Työssä käytetyt sienet olivat *Phlebia radiata* 79 (ATCC 64658), eristetty Helsingin yliopiston soveltavan kemian ja mikrobiologian laitoksessa, *Phlebia tremellosa* 2845 (ATCC 48745), saatu Dr. I. Reidiltä (Pulp and Paper Research Institute of Canada, PAPRICAN, Pointe Claire, Kanada), *Phanerochaete chrysosporium* F-1767 (ATCC 24725) ja *Pleurotus ostreatus* A-361 (Hatakka & Uusi-Rauva 1983). *Ceriporiopsis subvermispora* FP90031-sp saatiin Ruotsista Dr. P. Anderin välityksellä (Institutionen för virkeslära, Sveriges Lantbruksuniversitet, Uppsala, Ruotsi). *Panus tigrinus* D/144 saatiin prof. Ludmila Golovlevalta (Venäjän Tiedeakatemia, Pushchino, Venäjä).

Kasvatusolosuhteet. Sienet kasvatettiin kiinteällä kasvatusalustalla ns. solid state -kasvatuksina 250 ml kartiopulloissa, joissa oli kussakin 5 g kuivaa heinää. Osassa pullokasvatuksia käytettiin ravinteita (Hatakka & Uusi-Rauva 1983) ja glukoosia. Sieniä kasvatettiin myös 2 litran vetoisissa bio-reaktoreissa, joissa oli 60 g kuivaa heinää sekä 180 ml vettä. Reaktoreiden ilmastus tai hapetus järjestettiin johtamalla kaasun reaktorin pohjalle reikälevyn avulla. Sieniä kasvatettiin myös suurehkoissa autoklavoinnin kestävässä polypropeenipusseissa (heinää 100 g), joissa oli letkut ilmastusta

varten. Pullot ja bioreaktorit steriloitiin autoklavoimalla 121 °C:ssa 30 min. Bioreaktorit siirrostettiin 20 ml:lla homogenoitua myseelisuспенсия (Hatakka & Uusi-Rauva 1983) ja kasvatettiin 28 °C:ssa tai huoneenlämmössä 20–22 °C. Pullot ja reaktorit kaasutettiin hapella kolmesti viikossa. Kontrollipullot ja reaktorit jätettiin siirrostamatta, mutta niitä käsiteltiin muuten samoin kuin siirrostettuja kasvatusastioita ja -näytteitä.

Selluloosan, hemiselluloosan ja ligniinin määrittäminen. 1–3 viikon kasvatusajan jälkeen määritettiin heinän kuivapaino painohäviön laskemiseksi, sekä neutraalidetergenttikuidun (NDF) ja happodetergenttikuidun (ADF) määrä Fibertec -laitteella van Soestin menetelmällä selluloosan, hemiselluloosan ja ligniinin määrittämiseksi. Vaikka tällä menetelmällä ilmeisesti saadaan liian pieniä ligniinipitoisuuksia heinäkasveista, sitä kuitenkin pidetään puukasvien ligniinimäärityksessä tavallisesti käytetyn Klason-menetelmän veroisena arvioitaessa rehujen sulavuutta *in vitro* ja *in vivo* (Hatfield *et al.* 1994).

Kasvimateriaalien keitot ja paperitekniset ominaisuudet. Sienikäsitelty heinä ja kontrollinäytteet keitettiin 14–15 min/165 °C (lämpötilan nousu välillä 20–165 °C 70 minuutissa) natriumhydroksidissa (14 % kuiva-aineesta), jossa oli antrakinia (0,1 % kuiva-aineesta). Keitot ja paperitekniisten ominaisuuksien määrittäminen tehtiin Helsingin teknillisen korkeakoulun puunjälöstustekniikan laitoksessa selluloosatekniikan laboratoriossa.

Selektiivinen värjäys valomikroskopointia varten. Sienten vaikutusta heinän solukoihin seurattiin tekemällä kasvatusten eri vaiheissa heinästä ohutleikkeitä, jotka värjättiin safraniini-astrablue -värjäyksellä (Srebotnik & Messner 1994). Leikkeitä tehtiin sekä käsivaraisesti että jääleikemikrotomilla. Mikrotomileikkeiden paksuus oli 20–30 µm. Safraniini värjää ligniinin punaiseksi ja astrablue selluloosan siniseksi. Värjätyt leikkeet mikroskopointiin ja osa myös valokuvattiin.

3 Tulokset ja niiden tarkastelu

3.1 Agrokuitujen käsittelyt sienillä

3.1.1 Sienikäsitelyn vaikutus selluloosan, hemiselluloosan ja ligniinin määrään kuiduissa

Tutkimukseen valittiin sieniä, jotka hajottavat ensisijaisesti puun ja oljen ligniiniä. Näitä olivat *Phlebia radiata*, *Phanerochaete chrysosporium*, *Pleurotus ostreatus*, *Phlebia tremellosa*, *Panus tigrinus* ja *Ceriporiopsis subvermispora*. Näiden sienten solunulkoisia ligniiniä muokkaavia entsyymejä on yksityiskohtaisesti tutkittu (Hatakka 1994), mutta niiden täsmällinen merkitys ligniinin hajoamisessa on vielä selvittämättä. Ligniinin hajoamista, ligninolyttisiä entsyymejä ja niiden mahdollisia sovelluksia on perusteellisimmin tutkittu *P. chrysosporium* -sienellä (Hatakka 1994). Tämän sienen selektiivisyys, ts. taipumus hajottaa ensisijassa ligniiniä eikä selluloosaa, kuitenkin vaihtelee suuresti, ja tässäkin tutkimuksessa se heinäajasta riippumatta tuotti huomattavan painohäviön, n. 33 % kahdessa viikossa ja jopa 50 % kolmessa viikossa (Taulukko 1) eikä sitä valittu jatkotutkimuksiin. Pullokokeissa *P. radiata* -sieni hajotti ligniiniä tehokkaimmin, kun käytettiin ruokonataa. Samalla selluloosan suhteellinen osuus kasvoi ja hemiselluloosan väheni (Taulukko 2). Alustavat tulokset osoittivat, ettei ravinteiden lisäys ole tarpeen, joten heinä kostutettiin pelkällä vedellä.

Sienten aiheuttamat painohäviöt olivat ruokohelpä käytettäessä pienemmät, ilmeisesti siitä syystä, että siinä on ruokonataan verrattuna enemmän kortta ja vähemmän lehtiä (Taulukko 3). *P. radiata* ja *P. tremellosa* hajottivat ruokohelven ligniiniä ja hemiselluloosaa, ja selluloosan suhteellinen osuus kasvoi. Vaikutus oli ilmeisin kolme viikkoa kestäneissä kasvatuksissa (Taulukot 4 ja 5). Kun kasvatuksessa käytet-

Taulukko 1. Valkolahosienillä (*Phlebia radiata*, *Phanerochaete chrysosporium*, *Pleurotus ostreatus* ja *Panus tigrinus*) käsitelyjen ruokonatamassojen kuivapainot (g). Pullokoe, hapetus 100 -%:sella hapella 3 kertaa viikossa. 5 g kasvimassaa/pullo, 2 rinnakkaista kasvatuspulloa, lt 28 °C. Suodatus ja pesu 0.05 M sitraatti-fosfaattipuskurissa. Suluissa kuivapainohäviö prosentteina kontrolliin verrattuna.

Sieni	Kasvatusaika, d				
	7(6)	14(13)		20	
Ei sientä	4.40	4.34		4.40	
<i>P. radiata</i>	4.48	3.86	(11.1)	3.58	(18.6)
<i>P. chrysosporium</i>	4.14	2.91	(32.9)	2.21	(49.8)
<i>P. ostreatus</i>	4.47	3.46	(20.3)	3.78	(14.9)
<i>P. tigrinus</i>	4.39	4.13	(4.8)	3.80	(13.6)

Taulukko 2. Selluloosan, hemiselluloosan ja ligniinin osuus prosentteina raakakuidusta (neutraalidetergenttikuitu, NDF) *Phlebia radiata* -valkolahosienellä käsitelyssä ruokonatamassassa. Pullokoe, hapetus 100-%:sella hapella 3 kertaa viikossa. 5 g kasvimassaa/pullo, 4 rinnakkaista kasvatuspulloa.

Sieni	Kasvatusaika, d	NDF g/g	Selluloosa %	Hemiselluloosa %	Ligniini %
Ravinteita lisätty					
Ei sientä	7	0.755	47	49	4
	14	0.755	47	49	4
	21	0.775	46	50	4
<i>P. radiata</i>	7	0.750	47	49	4
	14	0.735	51	46	3
	21	0.715	55	43	2
Heinä kostutettu vedellä*					
Ei sientä	14	0.810	48	48	4
	20	0.810	47	49	4
<i>P. radiata</i>	7	0.805	49	47	4
	14	0.735	54	44	2
	20	0.740	56	42	2

* Glukoosia lisätty pieni määrä (50 mg/l), vastaa n. 0.25 g/kg heinää)

Taulukko 3. Valkolahosienillä (*Ceriporiopsis subvermispora*, *Phlebia tremellosa* ja *Phlebia radiata*) käsiteltyjen ruokohelpimassojen kuivapainot (g). Pullokoe, hapetus 100-%:sella hapella 3 kertaa viikossa. Inkubointi 22 °C. 5 g kasvimassaa/pullo, 4 rinnakkaista kasvatuspulloa. Suluissa kuivapainohäviö prosentteina kontrolliin verrattuna.

Sieni	Kasvatusaika, d				
	7		13		20
Ei sientä	4.25		4.30		4.32
<i>C. subvermispora</i>	4.32		4.22	(1.9)	4.20 (2.1)
<i>P. tremellosa</i>	4.30		4.13	(4.0)	3.80 (11.4)
<i>P. radiata</i>	4.39		4.12	(4.2)	3.78 (11.9)

Taulukko 4. Selluloosan (S), hemiselluloosan (H) ja ligniinin (L) osuus prosentteina raakakuidusta (neutraalidetergenttikuitu, NDF) *Ceriporiopsis subvermispora* (*C. s.*)- ja *Phlebia tremellosa* (*P. t.*)-valkolahosienillä käsitellyssä ruokohelpimassassa. Pullokoe, hapetus 100-%:sella hapella. 5 g kasvimassaa/pullo, 4 rinnakkaista kasvatuspulloa. Kuitumäärittelykset taulukon 3 pullokokeesta. Inkuboinnin päätyttyä näytteet on pesty vedellä nailonkangassuodattimen päällä ja kuivattu. NDF ilmoitettu g/g heinää.

Sieni	Kasvatusaika, d											
	7				13				20			
	NDF	S	H	L	NDF	S	H	L	NDF	S	H	L
ei	0.84	48	44	8	0.86	48	44	8	0.85	49	43	8
<i>C.s.</i>	0.83	49	43	8	0.84	48	44	8	0.84	50	42	8
<i>P.t.</i>	0.85	48	43	8	0.84	50	42	8	0.83	52	41	7

Taulukko 5. Selluloosan, hemiselluloosan ja ligniinin osuus prosentteina raakakuidusta (neutraalidetergenttikuitu, NDF) *Panus tigrinus*-, *Pleurotus ostreatus*- ja *Phlebia radiata* -valkolahosienellä bioreaktorissa käsitellyssä ruokohelpimassassa. Kasvatusaika 3 viikkoa, hapetus 100-%:sella hapella 3 kertaa viikossa. 2 l bioreaktori, 50 g kasvimassaa/reaktori.

Sieni	NDF g/g	Selluloosa %	Hemiselluloosa %	Ligniini %
Ei sientä	0.760	47	47	6
<i>P. tigrinus</i>	0.730	47	46	7
<i>P. ostreatus</i>	0.745	51	42	7
<i>P. radiata</i>	0.760	48	46	6

Taulukko 6. Selluloosan, hemiselluloosan ja ligniinin osuus prosentteina raakakuidusta (neutraalidetergenttikuitu, NDF) *Panus tigrinus*-, *Pleurotus ostreatus*- ja *Phlebia radiata* -valkolahosienellä bioreaktorissa käsitellyssä vuohenhernemassassa. Kasvatusaika 3 viikkoa, hapetus 100 %-sella hapella 3 kertaa viikossa. 2 l bioreaktori, 50 g kasvimassaa/reaktori.

Sieni	NDF g/g	Selluloosa %	Hemiselluloosa %	Ligniini %
Ei sientä	0.685	43	47	10
<i>P. tigrinus</i>	0.620	50	36	14
<i>P. ostreatus</i>	0.650	50	37	13
<i>P. radiata</i>	0.690	47	40	13

tiin ruokonataa, ligniinin hajoaminen (määritettynä happoon liukenemattomana ligniininä, ADL) oli todettavissa aiemmin ja voimakkaampana kuin ruokohelpeä käytettäessä. *C. subvermispora* on osoittautunut hyvin lupaavaksi sieneksi havupuun biomekaanisessa pulppauksessa (Kirk *et al.* 1992, Messner & Srebotnik 1994) sekä ruhujen *in vitro* sulavuuden parantamisessa (Akin *et al.* 1993). Tässä kokeessa se ei kuitenkaan hajottanut ligniiniä yhtä selektiivisesti kuin *P. radiata* ja *P. tremellosa*. Mahdollisesti se ei muista tutkituista sienistä poiketen siedä ilmastuksessa käytettyä 100 %-sta happea (Vares & Hatakka 1995).

Sienet näyttivät hajottavan ligniiniä tehokkaammin pulloissa kuin bioreaktoreissa. Tehon heikkeneminen käsiteltävän massan kasvaessa saattoi johtua ilmastuksen tehottomuudesta, koska kostea heinä saattaa pakkaantua liian tiiviisti. Happi on tärkeä tekijä tällaisissa esikäsitelyissä (Hatakka 1983). Toisaalta ei tiedetä, onko massa- ja paperiteknisten ominaisuuksien ja ligniinin esikäsitelyssä hajoamisen välillä korrelaatiota. Mekaanisen massan valmistuksessa on todettu, että hakkeen esikäsitely ligniiniä selektiivisesti hajottavilla sienillä säästää merkittävästi jauhatusergiaa, mutta energian säästö ei korreloi ligniinin hajoamiseen (Kirk *et al.* 1992).

Puuta lahottavat sienet kasvoivat hyvin myös ruohovartisilla kasveilla ja useimmiten kasvun edetessä heinä vaaleni, mistä voi olla etua massan valkaisuissa. Väriin tummu-

minen on ollut toistaiseksi yhtenä esteenä sienten käytölle puun biomekaanisessa massanvalmistuksessa (Johnsrud *et al.* 1987, Kirk *et al.* 1992, Messner & Srebotnik 1994). Muista koekasveista poiketen valkolahosienillä käsitelty vuohenherne oli tummaa. Se ei muutenkaan käyttäytynyt samoin kuin heinäkasvit, sillä ligniiniipitoisuus nousi selvästi kasvatuksen aikana (Taulukko 6).

3.1.2 Sienikäsitelyjen vaikutus kasvisolujen seiniin

Kasvustoista otettiin näytteet elektronimikroskopiointia (SEM, scanning electron microscopy) varten solunseinissä tapahtuvien muutosten seuraamiseksi. Laite oli varustettu alkuaineanalyysointorilla, jolla seurattiin mm. piin ja kalsiumin esiintymistä näytteissä. Varsinkin kalsiumoksalaa-tisaostumia oli paikoitellen runsaasti, mikä johtuu lahosienten tuottamasta oksalaatista.

Laboratoriokokeissa tutkittiin pullo- ja bioreaktorikasvatuksissa sienen kasvatusajan vaikutusta solunseinän komponenttien selektiiviseen hajoamiseen seuraamalla mm. kasvin solunseinän muutoksia mikroskooppisesti. Sienen hajottamista kasvisolukoista tehtiin jäädytettynä ohutleikkeitä, jotka värjättiin käyttäen selektiivistä värjäysmenetelmää (Srebotnik & Messner 1994). Jotta olisi saatu selville, toi-

miiko värjäys, kasvatettiin mikroskopointia varten sieniä *P. radiata*, *P. tremellosa*, *C. subvermispora* ja *Trametes versicolor* myös puupalasilla (koivulla, *C. subvermispora*-sientä myös kuusella). Värjäystä käytettiin myös arvioitaessa ravinteiden (glukoosi, typpi, mangaani) vaikutusta syksyllä korjatun ruokohelven sienikäsitelyissä. Ravinteiden välisiä eroja ei leikkeiden perusteella havaittu, mutta sienten vaikutus näkyi selväräjaisina leikkauspinnasta (päistä) etenevinä värimuutoksina. Siten heinän partikkelikoolla saattaa olla merkitystä sienikäsitelyssä. Pullo- ja reaktorikokeissa käytettiin silputtua (n. 3–5 cm) heinää.

Värjäysmenetelmä (Srebotnik & Messner 1994) ei ole riittävän herkkä varsinkaan kasvatuksen alkuvaiheessa tapahtuvien muutosten seuraamiseen, koska vain täysin delignifioituneet solunseinät erottuvat. Värjäytistä leikkeistä voitiin kuitenkin todeta, että joissakin tapauksissa, mm. *P. radiata*- ja *C. subvermispora*-kasvatuksissa, ligniini oli paikoin kokonaan hajonnut. Varsinkin *C. subvermispora* poisti ligniiniä kuiduista, koska niiden soluseinät värjäytyivät sinisiksi. Esimerkiksi *P. ostreatus* hajotti lähinnä tylppysolukkoa ja ligniinin hajotus kuiduissa oli vähäisempää.

Mikrobien aktiivisuutta voidaan mitata määrittämällä substraatin vapautuva hiili-dioksidi. Joistakin pullokasvatuksista tehtiin kaasukromatografinen CO₂-määritys. Valkolahosienet kasvoivat hyvin ruohalustoilla. Kasvimateriaalin väri vaaleni useimmissa tapauksissa. Väriin tummeneminen on ollut suurimpia haitallisia sienten käytön seurauksia biomekaanisen massan valmistuksessa (Kirk *et al.* 1992, Johnsrud *et al.* 1987), mutta omissa kasvatuksissamme sitä ei havaittu. Piipitoisuuden muutoksia ei tutkittu.

3.1.3 Sienikäsitelyn vaikutus massan ominaisuuksiin

Lupaavimmat tulokset saatiin syyskorjatulla ruokohelvellä, kun esikäsitelyssä käytettiin *P. radiata*-, *P. tremellosa*- ja *P. ostreatus*

-sieniä. *C. subvermispora* ei ollut tässä kokeessa mukana. Kaikilla kolmella sienellä bioreaktorissa käsitellyistä ruokohelvinäytteistä tehtiin myös keittokoe. Taulukko 7 osoittaa, että näissä käsitellyissä selluloosan suhteellinen määrä jonkin verran kasvoi, kun taas hemiselluloosan määrä väheni. Ligniinin määrä kasvoi jonkin verran (*P. tremellosa* ja *P. ostreatus*) tai pysyi suunnilleen muuttumattomana (*P. radiata*). Keittotulosten mukaan (Taulukko 8) saanto sienikäsitelystä ruokohelvestä oli sienestä riippuen joko parempi tai huonompi kuin saanto vertailumassasta. Parempi saanto osoitti, että ligniiniä hajosi sienikäsitelyssä. Kappaluvun kasvaminen keittolosuhteiden pysyessä samoina osoittaa toisaalta, että sienikäsitely voi myös rajoittaa ligniinin liukenemistä. Ilmeisin ero massojen ominaisuuksissa sienikäsitelyjen ja vertailunäytteiden välillä oli hienoaineksen määrässä, joka sienikäsitelyssä näytteissä oli pudonnut noin puoleen, koska sienet hajottivat parenkymisolukot. Kappaluvun nousukin saattoi johtua parenkymisolukoiden hajoamisesta, koska ne sisältävät ligniiniä vähemmän kuin jäljelle jäävät kuidut. Siten kasvimateriaalissa sienikäsitelyn jälkeen on suhteellisesti enemmän kuituja, mutta kuitujen ligniinipitoisuus on korkeampi kuin käsittelemättömässä kasvimateriaalissa. Taulukosta 7 nähdään, että ligniinin määrä sienikäsitelyn jälkeen oli monissa näytteissä suurempi kuin käsittelemättömässä näytteessä. Taulukossa 8 kappaluvut ovat välillä 14,6–22,2, mikä vastaa ligniinipitoisuutta 2,5–3,8 % keitettyissä näytteissä (kappaluku muunnettu ligniinipitoisuudeksi käyttäen kaavaa ligniinin määrä, % = 0,16 × kappaluku).

Heinäkasvien delignifioitumisen mekanismin selvittämiseksi on tunnettava ruoholigniinin rakenne. Nämä tulokset on raportoitu toisaalla (Galkin *et al.* 1995).

Keittokokeet keväällä korjatusta ruokohelvestä tehtiin kasvatuksista, joissa sieninä oli *C. subvermispora* (Taulukko 10). Keitot kasvatuksista, joissa sieninä olivat *P. radiata* ja *P. tremellosa*, tehtiin keväällä 1996. Taulukko 9 osoittaa, että näissä käsitelyissä

Taulukko 7. Selluloosan, hemiselluloosan ja ligniinin määrä prosentteina neutraalidetergenttikuidusta (NDF) syksyllä korjatussa sienikäsitellyssä ruokohelvessä.

Näyte	NDF(g)	Selluloosa %	Hemiselluloosa %	Ligniini %
Ei sientä, 12d	0.882	49.9	41.3	8.8
<i>P. radiata</i> , 7d	0.827	50.0	41.1	8.9
<i>P. radiata</i> , 12d	0.829	51.6	38.5	9.9
<i>P. radiata</i> , 20d	0.798	51.2	40.1	8.7
<i>P. ostreatus</i> , 7d	0.828	49.1	41.6	9.4
<i>P. ostreatus</i> , 12d	0.826	49.8	41.2	9.0
<i>P. ostreatus</i> , 20d	0.813	50.3	40.3	9.4
<i>P. tremellosa</i> , 7d	0.817	48.2	41.3	9.2
<i>P. tremellosa</i> , 12d	0.832	50.3	40.2	9.4
<i>P. tremellosa</i> , 20d	0.822	50.5	40.2	9.2

Näytteet: syyskorjattu ruokohelvi, jolla kasvatettu *Phlebia radiata*-, *Pleurotus ostreatus*- tai *Merulius tremellosa*-sientä. Reaktorissa 60g heinää + 180 ml vettä, kasvimassa steriloitiin. Hapetus 3 kertaa viikossa. Kukin näyte on yhdistetty neljästä reaktorista. Näytteet pestiin kokeen lopussa vedellä ja kuivattiin.

Taulukko 8. Sieniesikäsitelyn vaikutus ruokohelven keittävyyteen ja massaominaisuuksiin.

Näyte	Kokonais- saanto %	Kuidun tikkupitoisuus %	Kuidun lajitteluhäviö %	Kappaluku	Viskositeetti mg/l
1. Ei sientä, 12d	46.22	0.49	11.92	15.4	1040
2. <i>P. radiata</i> , 7d	46.55	0.58	4.86	16.9	1060
3. <i>P. radiata</i> , 12d	46.62	0.79	5.66	22.2	1010
4. <i>P. radiata</i> , 20d	45.27	0.69	4.35	19.4	955
5. <i>P. ostreatus</i> , 7d	47.13	0.53	6.75	14.6	1080
6. <i>P. ostreatus</i> , 12d	45.69	0.65	6.70	18.3	1000
7. <i>P. ostreatus</i> , 20d	46.29	0.65	5.46	17.2	1025
8. <i>P. tremellosa</i> , 7d	46.63	0.60	9.02	16.4	1105
9. <i>P. tremellosa</i> , 12d	48.16	0.63	7.68	16.8	1035
10. <i>P. tremellosa</i> , 20d	47.50	0.68	7.31	18.4	1020
11. Ei sientä, 12d	40.43	0.39	10.37	11.1	1135
12. <i>P. radiata</i> , 12d	41.52	0.48	7.44	16.0	1055

Näytteet: syyskorjattu ruokohelvi, jolla kasvatettu *Phlebia radiata*-, *Pleurotus ostreatus*- tai *Merulius tremellosa*-sientä, kasvatusajat 7d, 12d ja 20d (näytteet 1–10) sekä 12d (näytteet 11 ja 12). Reaktorissa 60g heinää + 180 ml vettä, kasvimassa steriloitiin. Hapetus 3 kertaa viikossa. Kukin näyte on yhdistetty neljästä reaktorista. Näytteet 1–10 pestiin kokeen lopussa vedellä ja kuivattiin. Näytteet 11 ja 12 toimitettiin välittömästi kokeen päätyttyä sellaisenaan keitettäväksi.

Taulukko 9. Selluloosan, hemiselluloosan ja ligniinin määrä prosentteina neutraalidetergenttikuidusta (NDF) keväällä korjatussa sienikäsitellyssä ruokohelvässä.

Sieni	Kasvatusaika d	NDF g/g	Selluloosa %	Hemiselluloosa %	Ligniini %
Ei sientä		0.794	44.2	44.0	11.8
<i>Phlebia</i>	7d	0.754	42.9	45.0	12.1
<i>radiata</i>	14d	0.735	45.8	42.8	11.4
	20d	0.706	47.0	41.6	11.4
<i>Pleurotus</i>	7d	0.795	41.9	45.8	12.3
<i>ostreatus</i>	14d	0.772	43.0	45.0	12.0
	20d	0.740	48.9	41.8	9.3
<i>Phlebia</i>	7d	0.757	43.7	45.1	11.2
<i>tremellosa</i>	14d	0.703	46.5	42.0	11.5
	20d	0.692	34.2	56.8	9.0
Ei sientä*		0.854	46.2	43.6	10.2
<i>C. subver-</i>	7d	0.815	48.6	42.4	9.0
<i>mispورا*</i>	14d	0.740	50.4	41.4	8.2
	20d	0.724	51.9	39.7	8.4
Ei sientä*		0.790	44.7	46.0	9.3
<i>Phlebia*</i>	7d	0.780	46.7	44.3	9.0
<i>radiata</i>	14d	0.723	45.2	45.8	9.0
<i>Phlebia*</i>	7d	0.748	45.0	44.8	10.2
<i>tremellosa</i>	14d	0.711	46.9	44.0	9.1

Kasvatus 20 °C:ssa, 2 l bioreaktoreissa, 60 g kuivaa heinää + 180 ml vettä (glukoosia 50 mg/l). * Polypropeenipusseissa 100 g heinää, kostutettu 180 ml vettä, kasvatus 28 °C:ssa. Sekä reaktorit että pussit ilmastettiin kolme kertaa viikossa.

Taulukko 10. Keväällä korjatun *Ceriporiopsis subvermispورا* -sienellä käsitellyn ruokohelven massaominaisuudet.

Näyte, sieni ja kasvatusaika, d	Saanto %	Kappaluku	Viskositeetti ml/g	Hienoaines %
Ei sientä	47.1	21.6	995	9.8
<i>C. subvermispورا</i> , 7 d	48.7	20.4	975	7.0
<i>C. subvermispورا</i> , 14 d	47.0	19.7	820	7.7

selluloosan suhteellinen osuus kasvoi, kun taas hemiselluloosan ösuus väheni. Kun keväällä korjattua ruokohelpeä käytettiin kasvatuksissa, ligniinin määrä väheni kaikilla kolmella sienellä. Syksyllä korjattua ruokohelpeä käytettäessä tuloksissa oli enemmän vaihtelua.

Kokeessamme *C. subvermispora* oli keväällä korjattua ruokohelpeä käytettäessä lupaava esikäsitteilyyn hyvin soveltuva sieni (Taulukko 10). Saanto parani ja kappaluku laski jonkin verran. Hienoaineksen määrä väheni, eikä selluloosa merkittävästi hajonnut. Suhteellisen korkean selluloosapitoisuuden lisäksi sienikäsitelystä ruokohelvestä valmistetun massan viskositeetti oli korkea.

Tulokset osoittivat, että valkohosienet hajottavat ensisijaisesti hemiselluloosaa ja ligniiniä. Suhteellisen suuren selluloosapitoisuuden lisäksi sienikäsitelystä ruokohelpimassassa oli korkea viskositeetti. Näyttää siltä, että spesifisillä sienillä edullisissa käsitelyolosuhteissa saadaan keitossa 1–2 prosenttia parempi saanto. *Phanerochaete chrysosporium* -sienellä käsiteltyssä haapapuun sulfaattikeitossa saannon parantuminen korreloi käsittelyaikaa, mikä johtuu joko keittokemikaalien imeytymisen helpottumisesta tai holoselluloosa/ligniinisuhteen kasvamisesta (Oriaran *et al.* 1990). Keittokemikaalien imeytyminen ei kuitenkaan ole rajoittava tekijä heinän tai oljen keitossa eikä selitä sienikäsiteltyissä saatuja tuloksia.

3.1.4 Sienikäsitteilyn vaikutus massan paperitekniisiin ominaisuuksiin

Sienikäsitteilyn vaikutusta ruokohelpimassasta valmistetun hienopaperin ominaisuuksiin tutkittiin valmistamalla laboratorioarkkeja seoksesta, jossa oli 40 % ruokohelpimassaa, 40 % havupuumassaa (mänty) ja 20 % talkkia. Vertailuarkeissa oli tavanomainen hienopaperin koostumus eli 40 % koivumassaa, 40 % havupuumassaa ja 20 % talkkia. Tulokset osoittavat, että esikäsitteily *P. radiata* -sienellä (12 d) ja *P. tre-*

mellosa -sienellä (12 d) pienensi hienoaineen määrää (SR^o-luku eli Schopper-Riegler -luku pieni: Taulukko 11) ja vähensi tai liuotti hemiselluloosaa (Taulukko 7). Näissä näytteissä oli myös vertailuarkkeja jonkin verran paremmat arkin tiheys- ja ilmanvastusarvot. Todennäköisesti hienoaineen väheneminen ja hemiselluloosan hajoaminen vaikuttivat niihinkin. Sienikäsitteilyllä ennen keittoa ei ollut merkittävää vaikutusta arkkien lujuusominaisuuksiin eikä valonsirontaker toimiin. *P. chrysosporium* -sienellä käsitelystä haapapuusta (ilman havupuuta tai täyteaineita) valmistetuissa arkeissa on todettu melko samanlaisia muutoksia vertailuarkeihin verrattuna (Oriaran *et al.* 1990) kuin tässä työssä, jossa sienikäsitteilyllä ei saatu kappalukua pienenevään.

Kevätkorjatusta ruokohelpimassasta tehtiin arkkeja, joiden seossuhteet olivat 35 % lyhyttä kuitua, 35 % mäntyä ja 30 % talkkia (Taulukko 12). Testaukset *C. subvermispora* -sienellä käsitelystä ruokohelpimassasta tehdyllä hienopaperilla osoittivat, että sienikäsitteilyn massan monet ominaisuudet lähenevät vertailuna olleen mänty/koivumassan ominaisuuksia (Taulukko 12). Paperitekniisten testausten perusteella ilman sienikäsitteilyä valmistetun ruokohelpimassaseoksen ominaisuudet poikkesivat enemmän koivumassasta. Sienikäsitteilyn seurauksena arkin ilmanläpäisevyys parani ja repäisylujuus oli samaa luokkaa kuin koivumassan, samoin vetolujuus. SR^o-luku oli käsittelemättömästä ruokohelpimassasta valmistetussa arkissa huomattavasti suurempi kuin mänty/koivuarkissa. Sienikäsitteilyn ansiosta SR^o -luku selvästi pieni, joskaan ei mänty/koivuarkin tasolle. Taulukossa 13 on esitetty samojen massojen optisia ominaisuuksia ja vedenpoistuma. Varsinkin vedenpoistumassa näkyy sienikäsitteilyn positiivinen vaikutus. Sienikäsitellyt massat olivat myös jonkin verran vaaleampia kuin käsittelemätön mänty/heinämassa. Kokeemme mänty/koivumassa oli valkaistua massaa.

Suurempien heinä määrin käsitteilyä

Taulukko 11. Sienikäsittelyn vaikutus syksyllä korjatusta ruokohelvestä valmistetusta massasta tehtyjen arkkien ominaisuuksiin. Paperin koostumus 40 % havupuumassaa (mänty), 40 % lyhyttä kuitua ja 20 % talkkia. *Phlebia radiata*-sieni, kasvatusajat 7 tai 12 päivää.

Massanäyte	Tiheys kg/m ³	Kaksoistaitto- lujuus	Ilman läpäisevyys, s	Repäisyindeksi mNm ² /g	Vetoindeksi Nm/g	Valon siromakerroin m ² /kg	SR ^c -luku
Mänty/koivu	622	0.65	3.3	6.9	28.8	40.2	20.6
Mänty/heinä, ei sientä	609	1.11	5.0	8.5	33.5	39.1	20.5
Mänty/heinä, <i>P. radiata</i> , 7 d	617	1.05	6.6	7.9	33.1	41.0	20.5
Mänty/heinä, <i>P. radiata</i> , 12 d	590	0.94	3.2	8.0	32.4	39.8	19.2
Mänty/heinä, <i>P. ostreatus</i> , 7 d	621	1.09	5.8	9.4	36.1	39.1	22.8
Mänty/heinä, <i>P. tremellosa</i> , 12 d	575	0.9	3.1	8.2	32.9	39.2	19.7

Taulukko 12. Sienikäsittelyn vaikutus keväällä korjatusta ruokohelvestä valmistetusta massasta tehtyjen arkkien ominaisuuksiin. Paperin koostumus 35 % havupuumassaa (mänty), 35 % lyhyttä kuitua ja 30 % talkkia. *Ceriporiopsis subvermispora*-sieni, kasvatusajat 7 tai 14 päivää.

Massanäyte	Tiheys kg/m ³	Kaksoistaitto- lujuus	Ilman läpäisevyys, s	Repäisyindeksi mNm ² /g	Vetoindeksi Nm/g	Valon siromakerroin m ² /kg	SR ^c -luku
Mänty/koivu	653	0.70	5.9	6.8	18.3	41.6	20.0
Mänty/heinä, ei sientä	662	1.26	27.1	8.1	24.4	43.1	34.0
Mänty/heinä, <i>C. subv.</i> , 7 d	665	1.08	10.5	6.9	20.5	41.8	27.5
Mänty/heinä <i>C. subv.</i> , 14 d	662	1.04	11.7	7.0	21.1	43.0	26.4

Taulukko 13. Sienikäsittelyn vaikutus keväällä korjatusta ruokohelvestä valmistetusta massasta tehdyn paperin ominaisuuksiin. Paperin koostumus 35 % havupuumassaa (mänty), 35 % lyhyttä kuitua ja 30 % talkkia. Arkkien vedenpoistuma ja optiset ominaisuudet. *Ceriporiopsis subvermispora*-sieni, kasvatusajat 7 tai 14 päivää.

Massanäyte	Vedenpoistuma, s	ISO vaaleus	Valonsirontakerroin m ² /kg	Valon absorptiviteetti, m ² /kg	Opasiteetti-%
Mänty/koivu	7.0	85.5	40.72	0.38	79.1
Mänty/heinä	19.0	47.7	43.07	7.08	97.2
Mänty/heinä, C. subv., 7 d	10.0	50.9	41.76	4.93	95.0
Mänty/heinä, C. subv., 14 d	11.0	51.0	42.97	5.00	95.8

varten rakennettiin ilmastettava, pyörivä 600 l bioreaktori. Alustavissa suuremman skaalan kuumennus- ja pastörintikokeissa on osoittautunut, että sienen kolonisointikyky on kriittinen kohta, koska epästeriileissä oloissa homeet helposti valtaavat lahosieniltä alaa.

3.2 Anaerobitekniikka agrokuidun esikäsittelyssä

Tutkimuksen alkuvaiheessa selvitettiin mahdollisuuksia tuottaa kaasua agrokuidusta (FM Kimmo Kuusinen, työskentelyaika 4 kk; Kuusisen raportti 1993, ks. luku 5). Kasvimateriaalina olivat ruokohelppi ja vuohenherne, ja siirroksena oli lamminkon pohjamudasta saatu bakteerien sekaviljelmä. Kuivatun kasvimassan pesuvesien eli vesiliukoisten yhdisteiden anaerobikäsittely tuotti vain hyvin vähän biokaasua (3–6 l kaasua/kg kuiva-ainetta). Koko kasvimassan pitäminen anaerobisissa oloissa 21 vrk johti parempaan tulokseen. Ruokohelvestä saatiin 164 l ja vuohenherneestä 328 l biokaasua kuiva-ainekiloa kohden. Kuitusaanto eli käsittelyn jälkeen jäljellä oleva neutraalidetergenttikuitupitoisuus oli 63 % ruokohelvellä ja 28 % vuohenherneellä. Yksinkertaiset koearkit (keitto-olot 0,1 N NaOH, 1 h, 100 °C) olivat anaerobikäsittelyn tuloksena vaaleahkoja, mutta esim. vuohenherneen tikkuisuutta käsitteilyt eivät juuri vähentäneet. Anaerobikäsittely näyttää vähentävän sellunkeitossa haitallisia tekijöitä kuten parenkymisolukkoa, viherhiukkasia ym., mutta tätä ei tutkittu tarkemmin.

3.3 Agrokuitukasvit ei-toivottujen mikrobin kasvualustana

3.3.1 Kasvualustojen kemiallinen käsittely

Vaikeimmin ratkaistavia ongelmia on kasvimassan sterilointi tai käsittely siten, että sieni voi kilpailla heinäkasvien normaali-

flooran (homeet, sädesienet) kanssa. Sterilointia lievempiä kuumennuskäsittelyjä kokeiltiin, ja niiden mukaan 30 min 80 °C saattaisi riittää mm. *Phlebia radiata* -sienen kasvualustalle, mikäli heinä ei ole pahoin kontaminoitunutta. Joissakin tapauksissa jopa 60 °C näytti riittävän. Kilpailukyvyyn lisäämiseen voidaan ehkä käyttää myös kemikaaleja. Useimmiten säilöntäaine on hapan tai yhdistetty happamaan käsittelyyn. Näiden yhteensopivuus alkalisen sulfaatti-keiton kanssa saattaa olla huono.

Kemikaalien vaikutusta tutkittiin *P. radiata* -sienellä ja ruokohelvellä ilman sterilointia tai muita kuumennuskäsittelyjä. Tällöin kokeiltiin mm. muurahaishappoa 5 mg/g (säilörehuissa käytetty pitoisuus) ja 25 mg/g, propionihappoa 3 mg/g (elintarvikkeissa ylin sallittu määrä) ja 15 mg/g, sorbiinihappoa (K-sorbaattina) 2 mg/g (elintarvikkeissa ylin sallittu määrä) ja 10 mg/g, bentsoehappoa 1 mg/g (elintarvikkeissa ylin sallittu määrä) ja 5 mg/g, maitohappoa 10 mg/g (ei rajoituksia käytössä), natriumvetysulfiittia 0.57 mg/g (0.35 mg/g SO₂:ksi laskettuna), muurahaishappoa + Na-vetysulfiittia, propionihappoa + Na-vetysulfiittia, sekä bentsoehappoa + Na-vetysulfiittia. Aerobisissa oloissa ei voitu tehokkaasti estää kostean heinän homehtumista yksistään näitä kemikaaleja käyttämällä. Jos kemikaalin konsentraatiota lisättiin huomattavasti, mikrobitoiminta estyi, mutta myöskään *P. radiata* ei kasvanut.

Keväällä korjatulla ruokohelvellä kokeiltiin myös fungisidien (benomyyli ja ofenyyliifenoli) vaikutusta sienten kilpailukykyyn. *P. radiata*, *P. tremellosa* ja *C. subvermispora* kasvoivat vielä hyvin, kun fungisidejä käytettiin 10–20 µg/g heinää. Suurten määrien käsittely riittävän tasaisesti on käytännössä vaikeaa, koska pienissä pullokokeissakin syntyi satunnaisia homekasvustoja.

3.3.2 Kevätkorjatun ruokohelven mikrobiokontaminaatiot

Keväällä korjatusta ruokohelvestä keitetyistä massasta valmistetussa paperissa on pieniä mustia pilkkuja. Mikroskooppitarastelussa osa pilkuista muistutti osittain hajonneita sienten koteloasteita. Pilkut ovat raaka-aineesta peräisin, ja kestivät sekä keiton (alkaliset olosuhteet ja 160 °C) että valkaisun.

Pilkkujen yhteyttä kevätkorjatussa ruokohelvässä esiintyviin sieniin selvitettiin massanäytteitä mikroskopoimalla ja eristämällä ruokohelvinäytteistä sieniä tunnistusta varten. Näytteinä oli kaksi valkaistua massanäytettä (TCF ja ECF) ja keväällä Viikin koalueelta ja Jokioisilta korjattua ruokohelpeä. Ruokohelvinäytteissä oli paikoin hyvin runsaasti tummia pilkkuja sekä korsissa että lehdissä. Mikroskopoimalla voitiin nähdä sekä sienirihmastoja että kotelopulloja. Sienten eristystä ja tunnistusta varten korsien ja lehtien palaset pintasteriloitiin ennen viljelyä: 1% Na-hypokloriitissa 1 min., huuhtelu 2 × 15 min. sterilissä vedessä. Palasia inkuboitiin agar-maljoilla huoneenlämmössä (mallasagar ja vesisagar). Maljoilta eristettiin puhtasviljelmiä todennäköisten pilkkujen aiheuttajien tunnistamista varten. Jatkoviljelyjä tehtiin tarpeen mukaan. Sienet määrittäi amanuenssi Hilikka Koponen Helsingin yliopiston kasvibiologian laitokselta mikroskopoimalla maljaviljelmistä sekä mikroskooppivalokuvista.

Maljoilla kasvoi runsaasti yleisiä ns. peltosieniä kuten *Alternaria*- ja *Cladosporium*-sukuihin kuuluvia lajeja. Samoin sukuihin *Fusarium* ja *Epicoccum* kuuluvat lajit olivat yleisiä. Näytteistä tunnistettiin myös *Leptosphaeria*, jonka kotelopullot muistuttivat ruokohelvimassan mustia pilkkuja. *Leptosphaeria*-suvun lajit ovat yleisiä heinäkasvien saprofyyttejä tai heikkoja parasiitteja. Lajeja tunnetaan n. 200. Useat niistä kasvavat hyvin monella eri isäntäkasvilla, osa on isäntäspesifisiä (Webster 1970).

Massaan jääviä mustia pilkkuja voivat aiheuttaa muutkin sienet kuin *Leptospha-*

eria. Osa sienistä tuotti agaralustassa mustia kotelopulloja, jotka eivät kuitenkaan tuottaneet itiöitä, joista suku tai laji olisi voitu tunnistaa. Näille sienille tehtiin jatkoviljelyjä, mutta ne eivät keinotekoisilla alustoilla tuottaneet rakenteita, joista tunnistus olisi voitu tehdä. *Alternaria* -sukua oli paljon, ja sen suvulliset muodot (*Pleospora*) voivatkin olla yksi pilkkujen aiheuttajista, vaikka niitä ei näytteistä eristettykään.

Keväällä korjattu ruokohelpi on runsaasti kontaminoitunutta, koska se on pitkään alttiina ympäristöstä leviävillä mikrobeilla. Useiden kontaminoitumista aiheuttavien lajien elinkierto on liittyy tummia kemiallisesti kestäviä rakenteita, jotka muistuttavat ruokohelpimassan mustia pilkkuja. Spesifisiä keinoja ruokohelven kontaminoitumisen estämiseksi onkin vaikea kehittää. On huomionarvoista, että valkolahosienikäsitteily vähensi huomattavasti mustien pilkkujen värin intensiteettiä.

Kevätkorjatusta ruokohelvestä tutkittiin mahdollisten luonnosta peräisin olevien homeiden (talvituhosienten) tuottamien sellulaasien aktiivisuus uuttamalla puskurilla ja määrittämällä sellulaasiaktiivisuus. Sellulaasiaktiivisuudet olivat tuskin mitattavissa, eikä taso noussut vaikka koe uusittiin inkuboimalla heinää puskurilla kostutettuna 24 h huoneenlämmössä. Heinästä liukeni ruskehtavaa väriä, mikä saattoi häiritä määrittystä. Ksylanaasin määrittämistä ei kokeiltu, koska sitä häiritsevät samat tekijät kuin sellulaasimääritystä. Vaikka näitä entsyymejä ei pystyttykään toteamaan, ovat selluloosapitoisuuden lasku ja kuidun heikkeneminen ilmeisiä riskejä, jos olosuhteet muuttuvat mikrobikasvulle edullisiksi.

4 Yhteenveto

Agrokuitumassan saanto sienikäsitellyistä heinistä oli yhtä hyvä tai jopa vertailumassoja parempi käsittelyn ansiosta. Ilmeisesti ligniini hajosi tai muuntui sienten toiminnan seurauksena. Selvin ero käsittelemättö-

miin massoihin verrattuna oli merkittävästi vähentynyt hienoaineksen määrä sienikäsitellyissä näytteissä. Tämä osoitti sienten hajottavan tehokkaasti parenkymisoluja. Seitsemän päivän kasvatusajan jälkeen hienoaineen määrä käsitellyssä ruokohelpimassassa oli vain puolet verrattuna käsittelemättömästä ruokohelvestä keitettyyn massaan. Siten sienikäsitellyllä on mahdollista parantaa vedenpoistoa olki- ja heinämassoista saannon pienentämättä. Sienikäsitelystä agrokuitumassasta valmistetun hienopaperin paino- ja lujuusominaisuudet (koostumus 35–40 % ruokohelpimassaa, 35–40 % havupuumasaa ja 20–30 % talkkia) olivat yhtä hyvät tai jopa paremmat (esim. tiheys, ilman läpäisy) kuin vetailuarkeissa. Kaikki tulokset huomioonottaen paras paperi saatiin *C. subvermispora* -sienellä käsitellyllä kevätkorjatulla ruokohelvellä ja *P. tremellosa* -sienellä käsitellyllä (12 d) syyskorjatulla ruokohelvellä, mutta lupaavia tuloksia saatiin myös käsittelemällä massaa *P. radiata* -sienellä (12 d). *C. subvermispora* -käsittelyn tuloksena ligniinin määrä väheni, kappalu-ku pieneni ja arkkien monet paperitekniset ominaisuudet paranivat ja lähenivät koivumassan ominaisuuksia. Non-wood materiaalien käsittelyssä tuloksia voi edelleen parantaa optimoimalla olosuhteita sienikäsitelyssä ja valikoimalla selektiivisesti kasvualustaansa hajottavia sienilajeja. Siirtyminen isompiin raaka-ainemääriin osoitautui hankalaksi. Vastaavia ongelmia on todettu myös puuhakkeiden sienikäsitelyssä. Isommat raaka-ainemäärät vaativat myös teknisten ratkaisujen kehittämistä. Tehokkaasti ilmastettava 600 l bioreaktori on koekäytössä.

5 Tutkimushankkeeseen perustuvat muut julkaisut

Kongressijulkaisut

Mela, T., Hatakka, A., Hemming, M., Janson, K., Järvenpää, M., Lönnberg, B., Paavilainen, L., Pakkala, K., Pehkonen, A. & Suokannas, A. 1994. Production of agrofibre and its suitability for paper manufacture. In: Hennink, S., van Soest, L.J.M., Pithan, K. & Hof, L. (eds). Proceedings of Workshop on "Agriculture. Alternative Oilseed and Fibre Crops for Cool and Wet Regions of Europe". COST 814. Wageningen, The Netherlands, April 7–8, 1994. p. 85–90.

Hatakka, A., Mettälä, A. & Paavilainen, L. 1995. The effect of fungal pretreatment on pulping of non-wood lignocellulose. Proceedings of the 8th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry. Helsinki, Finland, June 6–9, 1995. Vol. I, p. 399–406. ISBN 952-90-6479-9.

Hatakka, A., Mettälä, A., Härkönen, T. & Paavilainen, L. 1996. Biopulping of gramineous plants by white-rot fungi. In: Srebotnik, E. & Messner, K. (eds). Biotechnology in the Pulp and Paper Industry: Recent Advances in Applied and Fundamental Research. Vienna: Facultas-Univ.-Verl. p. 229-232. ISBN 3-85076-405-2.

Hatakka, A., Mettälä, A., Vares, T., Kalsi, M., Lundell, T. & Paavilainen, L. 1996. Biopulping of non-woody plants and expression of fungal ligninolytic enzymes. Proceedings of the 4th Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignins and Other Wood Components. Technology Centre, Federal University of Pernambuco, Recife, PE, Brazil, November 28 - December 1, 1995. (in press)

Abstraktit

Hatakka, A., Mettälä, A., Härkönen, T. & Paavilainen, L. 1995. Biopulping of gramineous plants by white-rot fungi. The Sixth International Conference on Biotechnology in the Pulp and Paper Industry, Vienna, Austria, June 11–15, 1995. Abstract book, p. 90.

Hatakka, A., Vares, T., Kalsi, M., Lundell, T., Mettälä, A. & Paavilainen, L. 1995. Biopulping of non-woody plants and expression of fungal ligninolytic enzymes. The Fourth Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignins and Other Wood Components. Alternative Pulping and Bleaching Proc-

esses - Environmental Impact and Utilization of Wood By-Products. Technology Centre, Federal University of Pernambuco, Recife, PE, Brazil, November 28 - December 1, 1995. Abstracts, p. 61.

Hatakka, A., Mettälä, A., Vares, T. & Paavilainen, L. 1996. Fungal pretreatment of non-woody plants for chemical pulping and papermaking. Symposium on Environmentally Benign Pulping Methods. 211th American Chemical Society National Meeting, New Orleans, LA, USA, March 24–28, 1996. Book of Abstracts, Part 1, Cellulose, Paper and Textile Division (CELL), Abstract No. 202.

Esitelmät

Hatakka, A. 1995. The effect of fungal pretreatment on pulping of non-wood lignocellulose. The 8th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, June 6–9, 1995, Helsinki, Finland.

Hatakka, A. 1995. Biopulping of non-woody plants and expression of fungal ligninolytic enzymes. The 4th Brazilian Symposium on the Chemistry of Lignins and Other Wood Components. Technology Centre, Federal University of Pernambuco, Recife, PE, Brazil, November 28 - December 1, 1995.

Hatakka, A. 1995. Biopulping and ligninolytic enzymes on non-woody biomass. Seminar lecture, Institute de Quimica, University of Campinas, Campinas, São Paulo, Brazil, November 27, 1995.

Raportit ja kirjallisuusselvitykset

Kuusinen, K. 1993. Anaerobitekniikka agrokuuidun esikäsitelyssä. Tutkimusraportti. Helsingin yliopiston soveltavan kemian ja mikrobiologian laitos.

Mettälä, A., Sivelä, C. & Hatakka, A. 1996. Peltokasvien (heinien) ominaisuudet ja mikrobiologinen esikäsitely sellunvalmistusta varten. Kirjallisuuskatsaus. Soveltavan kemian ja mikrobiologian laitos, Helsingin yliopisto.

Muita tutkimusryhmän aiheeseen liittyviä julkaisuja ja abstrakteja

Vares, T., Kalsi, M. & Hatakka, A. 1995. Lignin peroxidases, manganese peroxidases and other ligninolytic enzymes produced by *Phlebia radiata* during solid state fermentation of wheat straw. Applied and Environmental Microbiology 61: 3515–3520.

Galkin, S., Ämmälähti, E., Kilpeläinen, I., Brunow, G. & Hatakka, A. 1995. Structure of lignin in non-wood plants of potential use for pulp and paper industry. Proceedings of the 8th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry. Hel-

Kirjallisuus

Akin, D.E., Sethuraman, A., Morrison III, W.H., Martin, S.A. & Eriksson, K.-E.L. 1993. Microbial delignification with white rot fungi improves forage digestibility. *Applied and Environmental Microbiology* 59: 4274-4282.

Galkin, S., Ämmälähti, E., Kilpeläinen, I., Brunow, G. & Hatakka, A. 1995. Structure of lignin in non-wood plants of potential use for pulp and paper industry. Proceedings of the 8th International Symposium on Wood and Pulp Chemistry. Helsinki, Finland, June 6-9, 1995. Vol. II p. 479-482. ISBN 952-90-6480-2.

Galkin, S., Ämmälähti, E., Kilpeläinen, I., Brunow, G. & Hatakka, A. Characterization of the lignin in reed canary grass *Phalaris arundinacea*. Submitted to *Holzforschung*.

Hatakka, A. 1983. Pretreatment of wheat straw by white-rot fungi for enzymic saccharification of cellulose. *European Journal of Applied Microbiology and Biotechnology* 18: 350-357.

Hatakka, A. 1994. Lignin-modifying enzymes from selected white-rot fungi: production and role in lignin degradation. *FEMS Microbiology Reviews* 13: 125-135.

Hatakka, A. & Uusi-Rauva, A. 1983. Degradation of ¹⁴C-labelled poplar wood lignin by selected white-rot fungi. *European Journal of Applied Microbiology and Biotechnology* 17: 235-242.

Hatfield, R.D., Jung, H.-J.G., Ralph, J., Buxton, D.R. & Welmer, P.J. 1994. A comparison of the insoluble residues produced by the Klason lignin and acid detergent lignin procedures. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 65: 51-58.

Johnsrud, S.C., Fernandez, N., Lopez, P., Gutiérrez, I., Sáez, A. & Eriksson, K.-E. 1987. Properties of fungal pretreated high yield bagasse pulps. *Nordic Pulp and Paper Journal, Special issue* 2: 47-52.

Kirk, T.K., Burgess, R.R. & König Jr., J.W. 1992. The use of fungi in pulping of wood: An overview of biopulping research. In: Leatham, G.F. (ed.). *Frontiers in Industrial Mycology*. New York, London: Chapman & Hall. p. 99-111.

Kirk, T.K. & Farrell, R.L. 1987. Enzymatic "combustion": the microbial degradation of lignin. *Annual Reviews of Microbiology* 41: 465-505.

Martinez, A.T., Camarero, S., Guillen, F., Gutierrez, A., Munoz, C., Varela, E., Martinez, M.J., Barrasa, J.M., Ruel, K. & Pelajo, M. 1994. Progress in biopulping of non-woody materials: chemical, enzymatic and ultrastructural aspects of wheat straw delignification with ligninolytic from genus *Pleurotus*. *FEMS Microbiology Reviews* 13: 265-274.

Messner, K. & Srebotnik, E. 1994. Biopulping: An overview of developments in an environmentally safe paper-making technology. *FEMS Microbiology Reviews* 13: 351-364.

Orliran, T.P., Labosky, P., Jr. & Blankenhorn, P.R. 1990. Kraft pulp and papermaking properties of *Phanerochaete chrysosporium*-degraded aspen. *Tappi Journal* 73: 147-152.

Srebotnik, W. & Messner, K. 1994. A simple method that uses differential staining and light microscopy to assess the selectivity of wood delignification by white-rot fungi. *Applied and Environmental Microbiology* 60: 1383-1386.

Vares, T. & Hatakka, A. Suullinen tiedonanto.

Vares, T., Niemenmaa, O. & Hatakka, A. 1994. Secretion of ligninolytic enzymes and mineralization of ¹⁴C-ring-labelled synthetic lignin by three *Phlebia tremellosa* strains. *Applied and Environmental Microbiology* 60: 569-575.

Webster, J. 1970. *Introduction to Fungi*. London: Cambridge University Press. p. 276. ISBN 0 521 0764 0.

Osa 2. Agroraaka-aineen entsymaattiset käsittelyt

Part 2. Enzymatic treatment of agrofibres

Jaakko Pere, Anja Leminen & Liisa Viikari

Tiivistelmä

Avainsanat:

entsyymikäsittely, alkalikeitto, Linum usitatissimum, massan ominaisuudet, Phalaris arundinacea, valkaisu

Tutkimuksessa käytettiin agroraaka-aineina ruokohelpeä (*Phalaris arundinacea*) ja pellavaa (*Linum usitatissimum*). Näytteitä käsiteltiin entsyymeillä ennen keittoa ja valkaisua tavoitteena helpottaa delignifioitumista. Entsyymikäsittelyt eivät edistäneet merkittävästi keittoa, eivätkä parantaneet saantoa tai massoja paperitekniisiä

ominaisuuksia.

Tutkimuksissa ei yhdistetty mekaanista käsittelyä entsyymikäsittelyyn, mikä olisi saattanut tehostaa entsyymien vaikutusta. Tuloksiin vaikutti myös entsyymikäsittelyssä käytetty pektiini-valmiste, joka ei ollut tarkoitukseen optimaalinen.

Abstract

Enzymatic treatment, alkaline cooking, bleaching, Phalaris arundinacea, Linum usitatissimum, pulp properties

The agro-raw materials used in the study were reed canary grass (*Phalaris arundinacea*) and flax (*Linum usitatissimum*). Before cooking and bleaching, the samples were treated with enzymes to facilitate delignification. The enzyme treatments did not promote the cooking significantly, neither did they increase the yield or improve the

papermaking properties of pulps.

In the study the enzymatic treatment was not supplemented with mechanical treatment, a procedure that might have enhanced the effect of the enzymes. The results would probably have been better had the pectin been more appropriate for the purpose.

Sisällys

Tiivistelmä	37
Abstract	38
1 Johdanto	41
2 Raaka-aineet ja menetelmät	41
3 Tulokset	42
3.1 Entsyymikäsittelyiden vaikutus ruokohelven ja vuohenherneen keitettävyyteen	42
3.2 Pellavan entsyymikäsittely yhdistettynä alkalipesuun	42
3.3 Entsyymikäsitellyn pellavan valkaistavuus	45
4 Yhteenveto	45
Kirjallisuus	46

1 Johdanto

Yksivuotisten kuituraaka-aineiden kemiallinen koostumus (selluloosa:hemiselluloosa:ligniini -suhde) ja kuitutekniset ominaisuudet (esim. lujuus) vaihtelevat suuresti kasvilajista riippuen. Ruokohellessä ligniiniä on n. 20 %, mikä on hieman vähemmän kuin puuvartisissa kasveissa (Theander 1991). Pitkäkuituisissa kasveissa, kuten pellavassa, hampussa ja puuvillassa ligniiniä on alle 5 %, mikä helpottaa kuidun modifiointia hiilihydraatteihin vaikuttavilla entsyymeillä. Yksivuotisilla kasveilla hemiselluloosa on pääasiassa ksylaania ja pektiiniä, joiden määrä ja koostumus vaikuttavat oleellisesti kuidun pintakemiallisiin ominaisuuksiin. Ksylaaniin happamilla sivuryhmillä ja pektiinillä on merkittävä vaikutus mm. kuidun turpoamiseen ja pintavaraukseen.

Selluloosaa hydrolysoivia ja muokkaavia entsyymejä ovat endoglukanaasit (EG) ja sellobiohydraasit (CBH). Eri sellulaasien vaikutuksia kuitumatriisiin ei tarkoin tunneta, mutta käyttämällä kuidun muokkauksessa yksittäisiä sellulaaseja sellulaaseoksen sijaan voidaan vähentää sokereiden tuottoa sekä aikaansaada yksilöllisiä rakennemuutoksia kuituun. Ksylaania pilkkovia entsyymejä on useita. Osa niistä hydrolysoi itse ksylaanirunkoa (endoksyanaasit) ja osa ksylaaniin sivuryhmiä (esim. α -arabinosidaasi, asetylksylanesteraasi). Samoin myös pektiiniä modifioivia entsyymejä on useita. Ne vaikuttavat joko happamista sokereista muodostuneeseen pääketjuun tai siihen liittyneisiin sivuryhmiin.

Tutkimuksen tavoitteena oli selvittää, voidaanko non wood -kuitujen delignifioitumista edistää kemiallista käsittelyä (keitto, alkalipesu, valkaisu) edeltävällä entsyymikäsittelyllä. Työssä käytettiin raaka-aineen hiilihydraatteihin vaikuttavia entsyymejä, pääasiassa pektinaaseja ja sellulaaseja. Entsyymikäsittelyillä pyrittiin selektiivisesti hydrolysoimaan raaka-aineen pektiiniä etenkin pellavalla ja avaamaan

kuidun rakennetta siten, että kemikaalit voisivat paremmin tunkeutua kuitumatriisiin.

2 Raaka-aineet ja menetelmät

Entsyymit. Tutkimuksessa käytetyt sellulaasit (CBH I, EG I) ja ksylanaasit (Xyl pI 5,5 ja pI 9) tuotettiin *Trichoderma reesei* -homeella. Entsyymit puhdistettiin kasvuliuksesta aiemmin kuvatuilla menetelmillä (Pere *et al* 1995, Tenkanen *et al* 1992). Lisäksi käytettiin kaupallista pektinaasivalmistetta Pectinex Ultra SPL (Novo Nordisk), joka valmistajan mukaan sisältää useita kasvin soluseinän hemiselluloosaan ja selluloosaan vaikuttavia entsyymejä.

Raaka-aineet. Kokeisiin käytetty ruokohelpi saatiin MTT:ltä Jokioisilta, vuohenherne Helsingin Yliopiston maa- ja kotitalousteknologian laitokselta ja kuivafraktioitu pellavan korsiosa VTT:n Energiatekniikan tutkimusyksiköstä Espoosta. Ruokohelpi lajiteltiin käsin ja keittokokeeseen käytettiin kasvin korsiosaa.

Entsyymikäsittelyt. Näytteet käsiteltiin 5 %:n sakeudessa, lämpötilassa 45 °C ja pH-arvossa 5. Käsittelyaika oli 24–48 tuntia. Ksylanaasit ja pektinaasit annosteltiin aktiivisuuksina (nkat/g) ja sellulaasit proteiinina (mg/g). Entsyymien toimintaa arvioidtiin liuokseen vapautuneiden pelkistävien sokereiden määränä (DNS, g/l) ja hydrolyysitehokkuus laskettiin alkuperäistä kuituvapainoa kohden.

Kemialliset käsittelyt. Näytteet keitettiin (NaOH + antrakiniini) kuusipaikkaisella ilmahaudekeittimellä Teknillisen korkeakoulun puunjalostustekniikan laitoksen selluloosatekniikan laboratoriossa. Keitto-olot olivat seuraavat:

Kuitumäärä	150 g abs. kuivana
Neste/kuitu -suhde	5,2:1
Alkaliannos	14 %
Antrakiniiniannos	0,1 %
Keittolämpötila	165 °C

Nostonopeus 20 °C–165 °C n.70 min
Keittoaika 14–15 min
H-tekijä 250

Keiton jälkeen massat pestiin kuumalla vedellä, lingottiin ja homogenoitiin. Keittotulosta arvioitiin määrittämällä saanto, tikkupitoisuus (Sommerville, 0,15 mm), kappaluku (SCAN-C 1:77) ja viskositeetti (SCAN -C 15:62).

Alkalipesuun käytettiin sekä pelkkää lipeää (NaOH-annos 2 % kuivapainosta) että lipeää ja vetyperoksidia (H₂O₂ -annos 2 % kuivapainosta). Käsittelylämpötila oli 80 °C ja -aika 2 tuntia. Käsittelyn jälkeen näytteet pestiin ennen kappa- (SCAN-C 1:77) ja saantomäärityksiä.

Pektinaasikäsittelyn vaikutusta pellavan valkaistavuuteen tutkittiin kokeessa, jossa massat entsyymikäsiteltiin ennen kolmivaiheisia peroksidi- ja klooridioksidivalkaisuja. Valkaisuolosuhteet on esitetty taulukossa 1.

3 Tulokset

3.1 Entsyymikäsitteilyiden vaikutus ruokohelven ja vuohenherneen keitettävyyteen

Kokeen tarkoituksena oli selvittää, voidaanko ruokohelven ja vuohenherneen delignifioitumista edistää, kun osa raaka-aineiden hemiselluloosasta, lähinnä pektiinistä, on entsyymaattisesti poistettu. Käsittelyt suoritettiin kaupallisella pektinaasivalmisteella (Pectinex Ultra, annos 10 000 nkat/g), jonka vaikutusta pyrittiin myös tehostamaan lisäämällä joko sellulaasia (CBH I tai EG I, 2 mg/g) tai kyslanaasia (2000 nkat/g). Entsyymien aikaansaama hydrolyysiaste oli tyypillisesti 0,8–1,5 % alkuperäisestä kuiva-aineesta.

Raaka-aineen lyhytaikaisella entsyymikäsitteilyllä ei voitu parantaa ruokohelven eikä vuohenherneen keitettävyyttä (Taulukko 1). Ruokohelvellä entsyymikäsitteilyjen massojen kappaluvut ja tikkupitoi-

suudet olivat selvästi korkeammat kuin vertailumassassa. Yhdistelmäkäsittelyssä, joka sisälsi pektinaasia, sellulaasia (CBH I) ja kyslanaasia, massan kappaluku oli yli kolme yksikköä (20,3) korkeampi kuin käsittelemättömän massan kappaluku (17,0). Samoin em. yhdistelmäkäsittely nosti myös merkittävästi lajitteluhäviötä, mikä viittaa entsyymien vaikuttavan kuituaineen pilkkoutumiseen. Kuitujen pilkkoutuminen aiheutui todennäköisesti erilaisten sellulaasien synergistisestä vaikutuksesta.

Vuohenherne ei keittynyt ollenkaan kokeen olosuhteissa, joten entsyymikäsitteilyiden keittoa edistävää vaikutusta ei voida arvioida.

Ruokohelvellä entsyymihydrolyysi kohdistui ilmeisesti pääosin raaka-aineen sisältämään pölymäiseen hienoaineeseen, eikä juuri lainkaan korsiosaan.

Moniin kemikaaleihin verrattuna entsyymit ovat suurikokoisia, mikä vaikeuttaa niiden tunkeutumista kuitumaiseen rakenteeseen ja aikaansaa siten melko alhaisen hydrolyysitehokkuuden (Grethlein 1985). Tämän vuoksi etenkin tiivisrakenteisen kuitumaisen raaka-aineen huokoisuutta olisi ilmeisesti pitänyt lisätä mekaanisesti ennen entsyymikäsitteilyä tai sen yhteydessä, jotta käsittelyn tehoa olisi voitu parantaa.

3.2 Pellavan entsyymikäsitteily yhdistettynä alkalipesuun

Kokeessa käytettiin kuivafraktioitua ja esikuidutettua pellavaa, jossa korren primääri-rakenne oli rikottu ja kuidut esiintyivät kimppuina. Raaka-aine entsyymikäsiteltiin pektinaasilla (Pectinex) ja pektinaasi-sellulaasi -seoksella (Pectinex + CBH I). Mikroskooppisesti oli aiemmin todettu sellulaasin lisäävän kuitukimppujen rakenteen avautumista ja parantavan siten kuituuntumista verrattuna tilanteeseen, jossa massaa käsiteltiin pelkästään pektinaasilla. Entsyymikäsitteilyiden jälkeen massat alkalipestiin lipeällä sekä yhdessä vetyperoksidin kanssa. Tulokset on esitetty taulukossa 2.

Taulukko 1. Entsyymaattisesti käsitellyn ruokohelven ja vuohenherneen keittotulokset ja massaominaisuudet.

Raaka-aine	Entsyymi-käsittely	Kokonais-saanto %	Tikku-pitoisuus %	Lajittelu-häviö %	Kappaluku	Viskositeetti ml/g
Ruokohelpi	–	46,9	0,79	9,80	17,0	1160
Ruokohelpi	Pectinex	46,8	0,86	8,40	19,1	1170
Ruokohelpi	Pectinex, CBH I, Xyl	47,8	1,06	14,91	20,3	1160
Ruokohelpi	Pectinex, EG I	47,4	1,22	7,49	18,8	1115
Vuohenherne	–	50,9	–	–	–	–
Vuohenherne	Pectinex	51,6	–	–	–	–

Taulukko 2. Entsyymikäsitellyn ja alkalipesun vaikutus pellavan delignifioitumiseen ja saantoon.

Entsyymikäsitelly	Liukoiset sokerit, % ka	Pesuolosuhteet		Kappaluku	Saanto, %
		NaOH, %	H ₂ O ₂ , %		
Vertailu	0,5	2	2	24,3	91,0
Pectinex	1,2	2	–	19,6	83,7
Pectinex	1,2	2	2	17,5	81,7
Pectinex + CBH I	1,7	2	–	19,8	73,5
Pectinex + CBH I	2,8	2	2	16,8	70,7

Taulukko 3. Valkaisuolosuhteet entsyymikäsitellylle pellavalle.

Peroksidivalkaisu	P1-vaihe	P2-vaihe	P3-vaihe
Sakeus, %	10	10	10
Lämpötila, °C	85	85	85
Reaktioaika, min	120	240	240
H ₂ O ₂ -annos, %	4	3	2
NaOH-annos, %	4,5	3,5	3
MgSO ₄ -annos, %	0,5	0,5	0,5
DTPA-annos, %	0,3	0,3	0,3
Klooridioksidivalkaisu	D1-vaihe	D2-vaihe	D3-vaihe
Sakeus, %	10	10	10
Lämpötila, °C	55	65	75
Reaktioaika, min	45	120	180
ClO ₂ -annos, %	5	–	3
NaOH-annos, %	–	2	0,5

Taulukko 4. Entsyymikäsitellyn pellavan paperitekniset ominaisuudet peroksidii- ja kloorioksidivalkaisun jälkeeen.

Peroksidivalkaisu	Entsyymiannokset/g	Liuenneet sokeri % ka	Happamat sokeri % ka	Valkaisu-kemikaalikulutus H ₂ O ₂ tai ClO ₂ , %	Vaaheus %	Saanto %	SR-luku	Tiheys kg/m ³	Vetoindeksi Nm/g	Repäisyindeksi mNm ² /g
	0	1,20	0,02	7,3	79,8	73,9	11,4	325	3,4	13,5
	100	2,14	0,15	6,8	7,8	75,4	11,2	321	4,8	15,0
	500	3,64	0,29	6,6	78,8	75,7	10,7	362	4,5	15,0
	2500	4,56	0,39	6,3	79,9	75,6	10,7	329	4,2	13,0
	12 500	6,92	0,53	6,2	79,5	70,6	10,2	387	3,4	5,4

Dioksidivalkaisu	Entsyymiannokset/g	Liuenneet sokeri % ka	Happamat sokeri % ka	Valkaisu-kemikaalikulutus H ₂ O ₂ tai ClO ₂ , %	Vaaheus %	Saanto %	SR-luku	Tiheys kg/m ³	Vetoindeksi Nm/g	Repäisyindeksi mNm ² /g
	0	1,20	0,02	7,9	82,6	76,7	11,5	333	7,3	25,0
	100	2,14	0,15	7,9	81,8	74,5	10,4	321	5,8	19,0
	500	3,64	0,29	7,9	80,0	75,4	10,7	344	6,2	18,0
	2500	4,56	0,39	7,9	76,0	76,4	10,1	365	4,6	5,3
	12 500	6,92	0,53	7,9	78,4	75,6	11,4	363	6,8	14,0

Pektinaasi lisäsi selvästi delignifioitumista, mutta samalla myös kokonaissaanto laski n. 10 % käsittelemättömään näytteen verrattuna, kun alkalipesu suoritettiin yhdessä vetyperoksidin kanssa. CBH I:n lisääminen pektinaasipreparaattiin nosti selvästi hydrolyysiastetta, mikä edelleen laski kokonaissaantoa. Kuitenkaan sellulaasi (CBH I) ei tehostanut pektinaasin delignifioitumista edistävää toimintaa.

Pektinaasipreparaatti sisälsi myös sellulaaseja (endoglukanaaseja) sekä hemisellulaaseja mm. ksylanaaseja. Ilmeisesti CBH I:n lisääminen aikaansai voimakkaan selluloosan hydrolyysin, mikä aiheutui sellulaasien synergisestä toiminnasta yhdistelmäkäsittelyssä (Pectinex + CBH I). Jotta sellulaasien lisäämisellä saataisiin haluttu kuiturakennetta avaava ja siten myös pektiinin hydrolyysiä edistävä vaikutus, tulisi erityyppisten sellulaasien määrä ja keskinäinen suhde optimoida tarkemmin kuin tässä työssä.

3.3 Entsyymikäsittelyn pellavan valkaistavuus

Pellavan korsiosia sisältää vain 2–5 % ligniiniä (Hurter 1988, McDougall *et al* 1993), jolloin raaka-aineen jalostaminen paperinvalmistukseen soveltuvaksi massaksi ei välttämättä vaadi rajua kemiallista keittoa. Tämän vuoksi selvitettiin, voidaanko yksinkertaisella entsyymikäsittelyllä yhdistettynä käytössä oleviin valkaisumenetelmiin (peroksidi, klooridioksidi) valmistaa armeerausmassaksi soveltuva massaa. Näytteet käsiteltiin kaupallisella Pectinex-valmisteella käyttäen eri entsyymiannoksia (100–12 500 nkat/g). Käsittelyn jälkeen massat pestiin vedellä ja valkaistiin kolmi-vaiheisesti peroksidilla ja klooridioksidilla. Valkaisuolosuhteet on esitetty taulukossa 3.

Valkaisutulokset on esitetty taulukossa

4. Liuokseen vapautuneiden sokereiden määrä lisääntyi suorassa suhteessa käytet-

tyyn annokseen. Ainoastaan n. 8 % vapautuneista sokereista oli peräisin pektiinistä ja loput selluloosasta ja ksylaanista. Entsyymikäsittely pienensi hieman peroksidikulutusta, mutta ei vähentänyt klooridioksidin kulutusta. Pienillä entsyymiannoksilla oli peroksidivalkaisussa vähäinen vaikutus massojen lujuuteen, mutta ei vaikutusta vaaleuteen. Suurimmalla annoksella (12 500 nkat/g) massan repäisylujuus huononi kuitenkin selvästi, mikä viittaa merkittävään selluloosan hydrolyysiin.

Klooridioksidivalkaisussa entsyymikäsitteltyjen massojen ominaisuudet olivat kaikilla entsyymiannoksilla huonommat kuin käsittelemättömän vertailumassan (Taulukko 4). Klooridioksidivalkaisulla saatiin merkittävästi vaaleampaa ja lujempaa massaa kuin peroksidivalkaisulla.

Käytetty entsyymipreparaatti ei ilmeisesti ollut tarkoitukseen optimaalinen. Todennäköisesti pektiinin hydrolyysiasteen tulisi olla huomattavasti korkeampi ja se tulisi aikaansaada spesifisemmin (so. vähäisemmällä selluloosan ja hemiselluloosan hydrolyysillä) kuin tässä kokeessa.

4 Yhteenveto

Tutkimuksessa käsiteltiin ruokohelpeä ja pellavaa entsyymeillä tavoitteena helpottaa raaka-aineiden delignifioitumista ennen keittoa ja kemiallisia käsittelyjä. Entsyymikäsittelyt eivät kuitenkaan merkittävästi edistäneet keitettävyyttä, nostaneet saantoa tai parantaneet massojen paperitekniisiä ominaisuuksia. Mahdollisesti entsyymikäsittelyiden yhdistäminen mekaaniseen käsittelyyn olisi voinut parantaa entsyymien tunkeutumista kuitumatriisiin ja siten tehostaa pektiinin hydrolysoitumista kuitujen väliltä. Lisäksi entsyymikäsittelyissä käytetty pektinaasivalmiste ei ollut optimaalinen kyseiseen tarkoitukseen, mihin viittaa pektiinin alhainen hydrolyysiaste suhteessa kokonaishydrolyysiin.

Grethlein H. 1985. The effect of pore size distribution on the rate of enzymatic hydrolysis of cellulosic substrates. *Bio/Technology* 2: 155–159.

Hurter A. 1988. Utilization of annual plants and agricultural residues for the production of pulp and paper. Tappi Proceedings of Pulping Conference, New Orleans, October 30–November 2, p. 139–160.

McDougall G., Morrison I., Stewart D., Weyers J. & Hillman J. 1993. Plant fibres: Botany, Chemistry, and Processing for Industrial Use. *Journal of Science of Food and Agriculture* 62: 1–20.

Pere J., Siika-aho M., Buchert J. & Viikari L. 1995. Effects of purified *Trichoderma reesei* cellulases on the fiber properties of kraft pulp. *Tappi Journal* 78: 71–78.

Tenkanen M., Puls J. & Poutanen K. 1992. Two major xylanases of *Trichoderma reesei*. *Enzyme Microbiology and Technology* 14: 566–574.

Theander O. 1991. Chemical analysis of lignocellulose materials. *Animal Feed Science and Technology* 32: 33–44.

**Osa 3. Agrokuitumassojen
valmistus ja soveltuvuus paperin
raaka-aineeksi - fosfaatti- ja
hydroksidikeitot**

**Part 3. Phosphate and hydroxide pulping of agrofibres
and paper making potential of pulps**

*Jan Janson, Timo Jousimaa, Mikko Hupa
& Rainer Backman*

Janson, Jan¹⁾, Jousimaa, Timo¹⁾, Hupa Mikko²⁾ & Backman, Rainer²⁾. Agrokuidun tuotanto ja käyttö Suomessa. Tutkimuksen loppurapotti, III osa. Vaihtoehtoiset kuidutusmenetelmät. Osa 3. Agrokuitumasojen valmistus ja soveltuvuus paperin raaka-aineeksi - fosfaatti- ja hydroksidikeitot. Maatalouden tutkimuskeskus, 1996. 11 s. + liite.

¹⁾ Oy Keskuslaboratorio, Paper Science Centre PL 70, 02151 ESPOO

²⁾ Åbo Akademi, Kemisk-Tekniska Fakulteten, Porthansgatan 3, 20500 Åbo

Tiivistelmä

Avainsanat: Autokaustisointi, fosfaattikeitto, hydroksidikeitto, valkaisu, jäteliemi, massan ominaisuudet, paperin ominaisuudet, Festuca arundinacea

Ruokonatan (*Festuca arundinacae*, Schr.) soveltuvuutta paperin raaka-aineeksi tutkittiin käyttäen alkalisena keittokemikaalina autokaustisoituvaa trinatriumfosfaattia ja katalyyttinä antrakinonia. Fosfaatti osoitautui teholtaan natriumhydroksidin (soodan) veroiseksi ja antrakinoni paransi keiton selektiivisyyttä. Sekä happi- että klooridioksidikemikaaleilla päästiin valkaisuun 80–85 %:n vaaleuteen, mutta ruohomassojen fysikaaliset ominaisuudet olivat jonkin verran koivumassoja hei-

kommat. Laboratoriokokeiden tulokset osoittivat kuitenkin, että osa lyhytkuituisesta puumassasta voidaan korvata puuvapaissa kirjoitus- ja painopapereissa valkaistulla ruokonatafosfaatilla. Fosfaattijäteliemi ei tarvitse kaustisointia ja polttokokeiden mukaan sille sopii leijuarina- ja kaasutusreaktoritekniikat. Raportissa esitetään tulevaisuuden fosfaattipohjainen tehdaskaavio ja pohditaan ratkaisuja silikaatin poistoon.

Abstract

Key words: Autocausticizing, phosphate cooking, hydroxide cooking, bleaching, spent liquor, pulp properties, paper properties, combustion, Festuca arundinacea

The papermaking potential of tall fescue (*Festuca arundinacea*, Schr) was studied using the autocausticizing trisodium phosphate as an alkaline cooking chemical and anthraquinone as catalytic agent. Phosphate was as effective as hydroxide (soda), and anthraquinone improved the selectivity of cooking. Bleaching with both oxygen (TCF) and chlorine dioxide (ECF) chemicals resulted in 80–85% brightness, but the physical properties of grass pulps were somewhat poorer than those of birch

pulps. The laboratory tests showed, however that part of the short-fibred wood pulp in woodfree writing and printing papers can be replaced by bleached tall fescue phosphate pulp. Phosphate spent liquor does not need causticizing and, as shown by burning tests, it can be treated with fluidized bed furnace and gasification techniques. A solution to the silicate problem is discussed in connection with a future phosphate-based flow sheet.

Sisällys

Tiivistelmä	49
Abstract	50
1 Tavoitteet	53
2 Menetelmät	53
3 Tulokset	53
3.1 Keitto ja valkaisu	53
3.2 Massojen ominaisuudet	54
3.3 Paperitekniset ominaisuudet	54
3.4 Jäteliemien ominaisuudet ja polttokokeet	54
3.5 Fosfaattiselutehtaan kaavio	56
4 Tulosten tarkastelu	56
5 Muut projektin julkaisut	57
Kirjallisuus	57
LIITE	

1 Tavoitteet

Tavoitteina oli valmistaa laboratoriomittakaavassa paperimassoja pelloilla viljeltäviä kasveja käyttäen epätavanomaisia, mutta ruohokasveille sopivia menetelmiä, tutkia massojen paperitekniset ominaisuudet sekä selvittää alustavasti valittavan keittomenetelmän ja kemikaalikierron soveltuvuus tehdasprosessiin. Tutkittavaksi otettiin trinatriumfosfaatti, joka on helpposti autokaustisoituva keittokemikaali (Janson 1979a). Sen alkalisuuden on todettu riittävän ruohokasvien delignifioimiseen (Janson 1979b).

2 Menetelmät

Keiton optimoimiseksi valmistettiin ruokonatasta (*Festuca arundinacea* Schr.) (Taulukko 1) lämpötiloja, keittoaikoja, alkaliannoksia ja antrakini-pitoisuuksia (AQ) vaihtelemalla useita fosfaatti- ja hydroksidi (sooda)massoja. Fosfaattimassoja (Na_3PO_4 + AQ/kappatavoite 19) verrattiin hydroksidimenetelmällä (NaOH + AQ/kappatavoite 16) valmistettuihin massoihin. Kaikki massat valkaistiin 80-85% vaaleuteen kolmella eri valkaisuusekvenssillä: OQZPP, QPZPP ja DEDED. Molemmassa keittomenetelmässä tutkittiin antrakiniä katalyyttinä käyttäen eri pitoisuuksia. Ruokonatamassojen arkiominaisuuksia verrattiin sellaisinaan kaupallisen valkaistun koivusulfaattimassan arkiominaisuuksiin. Ruokonatamassoja sekoitettiin myös eri suhteissa jauhettuun valkaistuun koivusulfaattiin, jolloin ne yhdessä muodostivat laboratorioarkkikokeissa 70 %:n lyhytkuituisuuden seoksessa, jonka pitkäkuituisuuden (30 %) muodosti valkaistu mäntysulfaatti.

Lisäksi tutkittiin kahden ruokonatakeiton (NaOH + AQ ja Na_3PO_4 + AQ) jätelipeiden koostumukset ja poltto-ominaisuudet Åbo Akademin menetelmällä (Hupa *et al.* 1987). Vertailuna käytettiin

Taulukko 1. Ruokonataraaka-aineen koostumus.

	% *)
Silikaatti (SiO_2), %	3,1
Uuteaineet (CH_2Cl_2 , EtOH)	7,5
Proteiini	3,9
Metalli-ionit	2,4
Asetyyli	2,4
Ligniini	18,8
Selluloosa	34,0
Arabiiniglukuroniksyylaani	22,1
Muut polysakkaridit	5,8
Kuidunpituus, mm (pituuspainotettu)	0,72

*) % kuivapainosta
Ruokonata korjattiin syyskuuussa 1992 (Hemming, Helsingin yliopisto)

havupuun sulfaattikeiton mustalipeää.

Fosfaattikeiton mustalipeiden polttopiisuuksia ja silikaattipitoisuuksia tutkittiin myös, jotta saataisiin luonnosteltua ruohopohjaista raaka-ainetta fosfaattimenetelmällä prosessoivan tulevaisuuden massatehtaan kaavio.

3 Tulokset

3.1 Keitto ja valkaisu

Ruokonadan keitossa oli trinatriumfosfaatti natriumhydroksidia tehokkaampi alemmilla kemikaaliannoksilla (<2,7 mol/kg), mutta korkeammilla annoksilla päinvastoin. Antrakini-ilisäys nopeutti keittoa ja paransi tulosta keiton saannon ja akseptin osalta molemmissa keitoissa; optimilisäys oli 1,0-1,2 mmol/kg. Keittolämpötilan vaikutus tutkitulla 145-165 °C alueella oli vähäinen. Keittoaikaa kappaluukuun 16 tarvittiin 30 minuuttia fosfaattikeitolla maksimilämpötilassa ja alkaliannoksella 4,40 mol/kg. Keittojen lajitellut saannot, akseptit, kappaluvussa 16 olivat fosfaattimassalla 43-44 % ja vastaavasti hydroksidimassalla

Taulukko 3. Jauhamattomien, valkaistujen ruokonatamassojen ominaisuudet. Vertailu jauhamattomaan valkaistuun tehdaskoivusulfaattiin.

Ominaisuus	Keittomenetelmä (Nosto 60 min 165 °C:een, jossa 30 min, AQ 1,20 mmol/kg):						
	NaOH (3,55 mol/kg) + AQ			Na ₃ PO ₄ (4,22 mol/kg) + AQ			Koivusulfaatti
	Kappa 15,7			Kappa 19,0			Tehdasmassa
	Valkaisusekvenssi:						
	OQZPP	QPZPP	DEDED	OQZPP	QPZPP	DEDED	DEDED
Massan ominaisuudet:							
Suotautumisvastus, °SR	38,00	37,5	39,0	31,0	31,0	44,0	16,0
Kuidun pituus, mm	0,58	0,56	0,58	0,55	0,55	0,57	0,86
Kuidun pituusmassa, mg/m	0,140	0,148	0,131	0,133	0,136	0,129	0,115
Vaaleus, %	82,2	81,5	84,2	81,1	75,7	84,1	
Arkkien ominaisuudet:							
Tiheys, g/m ²	839	855	851	780	799	861	690
Ilmanläpäisyvastus, Gurley s	110	91	260	26	46	420	2,1
Vetoindeksi, Nm/g	55,0	55,2	72,2	43,3	49,3	74,8	45,5
Repäisyindeksi, mNm ² /g	5,15	5,09	4,68	4,89	4,94	4,21	7,7

Taulukko 4. Ruokonatasellun (2/3 fosfaattimassaa + 1/3 hydroksidimassaa) keskimääräinen vaikutus seosarkkien (ei lisäaineita) ominaisuuksiin. Ruohonatasellun osuus muuttuu 0 %:sta 50 %:iin lyhytkuitumassasta.

Massakoostumus:

Valkaistu mäntysulfaatti, jauhatus 2 J/m 200 kWh/t, osuus arkissa 30 %

Valkaistu koivusulfaatti, jauhatus 1J/m, 180 kWh/t

Osuus arkissa 70 %

Osuus arkissa 35 %

Valkaistu ruokonatasellu,

Osuus arkissa 0 %

Osuus arkissa 35 %

jauhamaton, n. 36 °SR

Ominaisuus:

Vetoindeksi, Nm/g	75	71
Repäisyindeksi, mNm ² /g	9,1	7,8
Tiheys, kg/m ²	770	800
Ilmanläpäisyvastus, Gurley s	50	170
Vaaleus, %	86	83
Valosirontakerroin, m ² /kg	25,7	24,5

ruohokasvien silikaatista liukenee keittoli-
peään, mikä on poistettava jäтелиemestä en-
nen haihdutusta (Kulkarni *et al.* 1984). Jos
keitetään alhaiseen jäännösalkaliin, niin
silikaattia jää enenevässä määrin massaan,
josta se poistetaan alkalisessa valkaisu-
vaiheessa (Jaarmo 1995).

Molemmat ruokonatamustalipeät tur-
posivat selvästi vähemmän pyrolyysijakson
aikana kuin havupuusulfaatin mustalipeä.
Kokonaispalamisaika oli pisin ruohofos-
faatin mustalipeällä ja lyhyin havupuusul-
faatin mustalipeällä. Lämmöntuotto oli
ruohohydroksidin mustalipeällä suurempi
kuin muilla, johtuen sen pienemmästä epä-
orgaanisen aineen osuudesta. Fosfaattili-
emen polttojäännöksellä oli erittäin korkea
sulamispiste, noin 1300 °C. Muilla vastaava
arvo oli 700–800 °C. Tämä tarkoittaa, että
fosfaattijäteliemi, jolla oli myös korkea kaa-
susaahto, soveltuu sekä leijuarinapoltoon
että kaasutukseen.

3.5 Fosfaattiselutehtaan kaavio

Laboratoriotulosten pohjalta suunniteltiin
trinatriumfosfaattia keittokemikaalina
käyttävän ruohomassatehtaan luonnos-
kaavio (Liite 1): Täydennyskemikaalina
voidaan käyttää happamiin pesu- ja ot-
sonivalkaisuvaiheisiin lisättävää fosforihap-
poa ja happi- ja peroksidivaiheisiin lisättävää
natriumhydroksidia. Silikaattiongelmaan
esitetään vaihtoehtoja riippuen siitä, mihin
silikaatti keiton jälkeen kulkeutuu. Val-
kaisemattomaan massaan jäävää silikaattia
voidaan poistaa alkaalisista valkaisuvesistä
saostamalla kalsiumhydroksidilla. Mikäli
silikaatti jää kokonaan tai osittain keiton
jälkeen mustalipeään, voidaan se siitä saos-
taa hiilidioksidilla ja sentrifugoida pois.

Vaihtoehtoisesti, mikäli valkaisematon

ruohomassa on keiton jälkeen riittävän sili-
kaattivapaata, voidaan se valkaista myös
minkä tahansa sellutehtaan koivulinjassa.

4 Tulosten tarkastelu

Fosfaattikeitto näyttää sopivan hyvin ruo-
konata- ja vastaavien ruohokasvisellujen
valmistamiseen, mitä tulee keittävyyteen,
massan ominaisuuksiin, kemikaalikierron
toimivuuteen, jäтелиemen polttoon ja ruo-
hoille tyypillisen silikaatinpoisto-ongel-
man ratkaisemiseen. Kemikaalikierron
prosessointia helpottaa trinatriumfosfaatin
autokaustisoituvuus. Fosfaattimassan tu-
loket olivat vertailuna käytetyn hydroksi-
dimassan tulosten kanssa yhdenmukaiset.
Ilmeisesti käytetystä ruokonataraaka-ai-
neesta johtui, että sekä puhtaiden massojen,
että puumassasekoitusten arkit olivat
tiiviimpiä ja tietyiltä fysikaalisilta omi-
naisuuksiltaan hieman huonompia kuin
vastaavien puhtaiden puumassojen. Toden-
näköisesti esikäsitellyllä ruokohelvellä olisi
saatu näissä keitoissa paremmat tulokset.

Ruohofosfaattimassa soveltuu laborato-
riokokeiden perusteella ainakin osittain
koivusulfaattia korvaavaksi massakom-
ponentiksi hienopaperin valmistuksessa.
Tämä edellyttää kuitenkin vielä massa- ja
paperiteknisten prosessien optimointia
sekä ruohosellumassan ominaisuuksien
täsmäämistä lopputuotteille asetettui-
hin vaatimuksiin. Fosfaattipohjainen
keittoprosessi on teknisesti ja ympäris-
tövaikutuksiltaan kehityskelpoinen vai-
htoehto ruohokasveille. Esitetty tehdas-
kaavio on pilotkokeiden ja tarkemman sili-
kaattiseurannan puuttuessa vielä vaihtoeht-
oja sisältävä ehdotus. Sen taloudellisuutta
ei tutkittu.

5 Muut projektin julkaisut

Seuraavat julkaisut ovat aiemmin ilmestyneet osaprojektin pohjalta:

Janson J., Jousimaa T., Hupa M. & Backman R. 1994. The use of *Festuca arundinaceae*: pulping,

bleaching, papermaking and spent liquor recovery (poster). In: Third European Workshop on Lignocellulosics and Pulp (EWLP 94). Advances in Totally Chlorine Free Bleaching Chemistry - Structure and Reactivity of Wood Components. KTH, STFI, Stockholm, August 28–31, 1994. p. 278–282.

Janson, J., Jousimaa, T., Hupa, M. & Backman, R. 1996. Phosphate-based pulping of agrofibres including papermaking and spent liquor recovery. Nordic Pulp and Paper Research Journal 11: 4–9, 14.

Kirjallisuus

Jaarmo, S. 1995. Piin poistaminen TCF-valkaisun suodoksista. Espoo: Teknillinen korkeakoulu. (Diplomityö). 75 p. + 6 App.

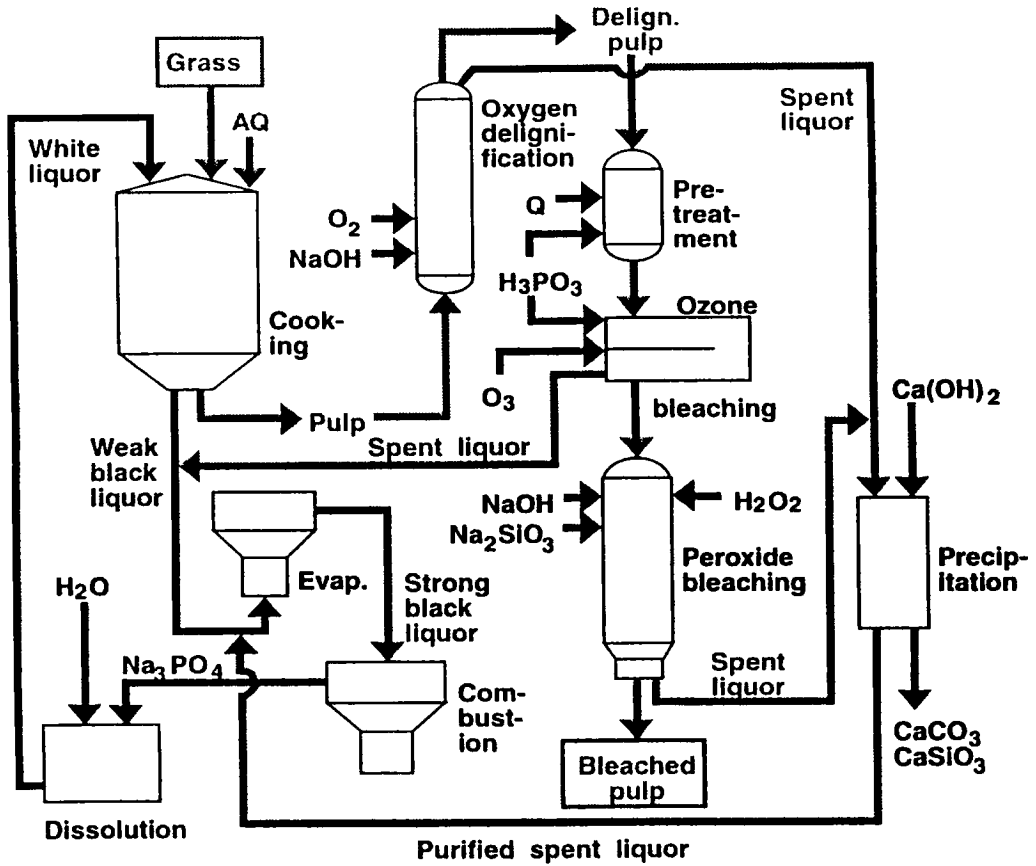
Janson, J. 1979a. The use of conventional alkali in cooking and bleaching. Part V. Autocausticizing reactions. Paperi ja Puu 61: 20–24, 27–30.

Janson, J. 1979b. Autocausticizing alkali and its use in pulping and bleaching. Paperi ja Puu 61: 495–504.

Hupa, M., Solin, P., & Hyötö, P. 1967. Combustion behaviour of black liquor droplets. Journal of Pulp Paper Science. 13: J67–J72.

Kulkarni, A.G., Kolambe, S.L., Mathur, R.M. & Pant, R. 1984. Studies on desilication of bamboo kraft black liquor. IPPTA 21: 37–44.

Fosfaattikeittomenetelmään pohjautuvan valkaistua ruhosellua valmistavan massa-tehtaan kaavio.



Draft scheme of a phosphate-based grass pulp mill.

White liquor	Valkolipeä	Bleached pulp	Valkaistua massa
Grass	Ruoho	Spent liquor	Jäteliemi
Cooking	Keitto	Precipitation	Saostus
Pulp	Massa	Purified spent liquor	Puhdistettu jäteliemi
Oxygen delignification	Happidelignifiointi	Weak black liquor	Laiha mustalipeä
Delign. pulp	Delign. massa	Evaporation	Haihdutus
Pre-treatment	Esikäsitteily	Strong black liquor	Vahva mustalipeä
Ozone	Otsoni	Combustion	Poltto
Bleaching	Valkaisu	Dissolution	Liutus
Peroxide bleaching	Peroksidivalkaisu		

Osa 4. Agrokuitujen keitto ja valkaisu Milox-menetelmällä

**Part. 4. Pulping and bleaching of agrofibres
with the Milox method**

Anu Seisto & Jorma Sundquist

Tiivistelmä

Avainsanat: Milox-keitto, Milox-valkaisu, massan ominaisuudet, silikaatti, Festuca arundinacea, Galega orientalis, Phalaris arundinacea

Työn tavoitteena oli valmistaa laboratoriomittakaavassa muurahaishappoon ja vetyperoksidiin perustuvalla Milox-menetelmällä paperisellua ruokonadasta ja vuohenherneestä siten, että kemikaalitarpeet ja kustannukset optimoidaan ja minimoidaan. Massat valkaistiin alkalisella peroksidilla 80–85 % vaaleuteen. Tavoitteena oli myös valkaista hydroksidi- ja fosfaattimenetelmillä keitettyjä ruokonatamassoja Milox-valkaisuusekvenssillä 80–85 % vaaleuteen. Lisäksi selvitettiin piin määrä peltokasveista valmistetussa valkaisemattomassa ja alkalisella peroksidilla valkaistussa Milox-massassa, sekä keitto- ja valkaisuvaiheiden jäтелиemissä.

Ruokonata delignifioituu Milox-menetelmällä helposti. Kaksivaiheisella menetelmällä keitettäessä muurahaishappovaiheen lämpötilaksi riittää 100 °C ja keittoajaksi 1h. Näin päästään 38 % saannolla kappaluukuun 15 (viskositeetti 780 dm³/kg). Massa vaalenee 83 % vaaleuteen pelkällä alkalisella peroksidilla. Myös vuohenherne delignifioituu kaksivaiheisella Milox-menetelmällä hyvin, mutta vaatii muurahaishappovaiheessa 110 °C lämpötilan ja 2 h keittoajan.

Korsifraktiota keitettäessä päästään 35 % saannolla kappaluukuun 30 (viskositeetti 720 dm³/kg). Massa vaalenee pelkällä alkalisella peroksidilla lähes 85 % vaaleuteen. Keitossa ja valkaisussa tarvittava kokonaisperoksidimäärä on 80 % vaaleuteen pyrittäessä ruokonatamassalla 73 kg/t massaa ja vuohenherne-massalla 94 kg/t massaa.

Valkaistujen ruohomassojen paperitekniset, erityisesti optiset, ominaisuudet ovat melko hyvät. Testit tehtiin jauhamattomilla massoilla. Massojen vaaleuden pysyvyys on erittäin hyvä.

Hydroksidi- ja fosfaattimenetelmillä keitetyt ruokonatamassat vaalenevat peroksi-muurahaishappovaiheen jälkeen pelkällä alkalisella peroksidilla noin 75 % vaaleuteen.

Milox-menetelmällä peltokasveista voidaan keittää massaa, joka sisältää kaiken kasvissa olleen piin. Keittokemikaalit voidaan kierättää kuten puuraaka-ainetta käytettäessä.

Tuloksia voidaan hyödyntää tutkittaessa mahdollisuuksia valmistaa paperia siten, että osa lyhytkuituisesta massasta korvataan peltokasveista valmistetulla massalla.

Abstract

Key words: Milox pulping, Milox bleaching, formic acid, pulp properties, silicate, Festuca arundinacea, Galega orientalis, Phalaris arundinacea.

The aim of the study was to produce paper pulp from tall fescue (*Festuca arundinacea*) and goat's rue (*Galega orientalis*) at laboratory scale with the Milox method based on formic acid and hydrogen peroxide by optimizing and minimizing the use and costs of chemicals. The pulps were bleached with alkaline peroxide to 80–85% brightness. Attempts were also made to bleach tall fescue pulps, cooked with hydroxide and phosphate methods, to 80–85% brightness using the Milox bleaching sequence. The silica concentration was determined in unbleached Milox pulp and in Milox pulp bleached with alkaline peroxide, and in the spent liquors of cooking and bleaching stages.

The Milox process delignifies tall fescue very easily. When a two-stage method is used in cooking, a temperature of 100°C and a cooking time of 1 h are enough for the formic acid stage. A kappa number of 15 is then obtained at a yield of 38 % (viscosity 780 dm³/kg). Pulp is bleached to 83 % brightness with alkaline peroxide only. Goat's rue is also easily delignified by the two-stage Milox method, but requires a temperature of 110°C and cooking time of 2 h at the formic acid stage. Cooking the straw fraction gives a kappa number of 30

at a yield of 35% (viscosity 720 dm³/kg). The pulp is bleached to almost 85% brightness with alkaline peroxide alone. When the aim is 80% brightness, the total amount of peroxide needed in cooking and bleaching is 73 kg/t for tall fescue pulp and 94 kg/t for goat's rue pulp.

According to the preliminary tests, the paper making properties of bleached grass pulps are fairly good. The optical properties of grass Milox pulps in particular are excellent. The tests were conducted on unbeaten pulps. The permanence of pulp brightness was very good.

The tall fescue pulps pulped with hydroxide and phosphate methods are bleached after the peroxy-formic acid stage to a brightness of about 75% with alkaline peroxide alone.

With the Milox method it is possible to cook agro plants so that the pulp obtained contains all the silica incorporated in the raw material. The acid pulping method enables the cooking chemicals to be recovered as when using wood raw material.

The results can be applied in examining the feasibility of manufacturing paper in such a manner that part of the short-fibre pulp is replaced by pulp produced from agro plants.

Sisällys

Tiivistelmä	63
Abstract	64
1 Johdanto	67
2 Menetelmät	67
3 Massan valmistus ruokonadasta	69
3.1 Ruokonadan keitto	69
3.2 Ruokonatamassan valkaisu	70
4 Massan valmistus vuohenherneestä	75
4.1 Vuohenherneen keitto	75
4.2 Vuohenhernemassan valkaisu	75
5 Ruokonata- ja vuohenhernemassojen paperitekniset ominaisuudet	80
6 Milox-valkaisusekvenssi ruokonatamassan valkaisussa	83
7 Pii Milox-keitossa ja alkalisessa peroksidivalkaisussa	84
8 Yhteenveto	86
9 Projektin muut julkaisut	87
Kirjallisuus	87
LIITTEET	
1 Ruohomilox-keittojen tulokset	
2 Ruohomilox-massojen valkaisun tulokset	
3 Milox-menetelmällä valkaistujen ruohohydroksidi- ja ruohofosfaatti- massojen valkaisun tulokset	

1 Johdanto

Agrosellu-ohjelmaan liittyen tutkittiin KCL:ssä laboratoriomittakaavassa paperisellun valmistamista peltokasveista. Tässä osaprojektissa tutkittiin ruokonadan ja vuohenherneen keittymistä Milox-menetelmällä, sekä näiden massojen vaalenevuutta alkalisella peroksidilla. Lisäksi tutkittiin fosfaatti- ja hydroksidimenetelmillä valmistetun massan (Janson *et al.* 1994) vaalenevuutta Milox- valkaisu-sekvenssillä. Työn tavoitteena oli selvittää mahdollisuuksia valmistaa Milox-menetelmällä paperisellua yksivuotisista kasveista siten, että saanto säilyisi kohtalaisen hyvänä, ja keitossa ja valkaisuissa (tavoitevaaleus 80–85 %) kuluisi mahdollisimman vähän vetyperoksidia. Koska ruohomassoilla on tarkoitus korvata lyhytkuituista koivumassaa, niitä verrattiin koivumilox- ja koivusulfaattimassoihin.

Milox-menetelmä on vetyperoksidiin ja muurahaishappoon perustuva sellun valmistus- ja valkaisu-menetelmä, jossa keittokemikaaleista muodostuu peroksimuurahaishappoa. Peroksimuurahaishappo on erittäin tehokas delignifioiva reagenssi (Gierer 1982, Johnson 1975).



Menetelmällä pystytään valmistamaan paperimassaa sekä lehti- että havupuuhakkeesta. Tällöin käytetään kolmivaiheista Milox-menetelmää, jossa ensimmäisenä ja kolmantena keittovaiheena on keitto peroksimuurahaishapolla ja toisena keitto pelkällä muurahaishapolla (Kuva 1; Poppius 1988, Poppius *et al.* 1988, Seisto 1993). Koivuhake keittyy menetelmällä mäntyä helpommin, toisessa keittovaiheessa riittää lämpötilaksi 100 °C. Keittoaika on tällöin kolme tuntia, johon sisältyy lämpötilan nosto keittolämpötilaan. Mäntyhake vaatii korkeamman lämpötilan, noin 130 °C, mutta keittoajaksi riittää nosto maksimilämpötilaan + yksi tunti. Koivuhakkeella päästään näin kappalukuun 3–7 ja mänty-

hakkeella vastaavasti kappalukuun 29–37; saanto on molemmilla massoilla noin 40 %. Molemmat massat vaalenevat täyteen vaaleuteen pelkällä alkalisella peroksidilla, ja vaaleuden pysyvyys on erittäin hyvä. Kokonaisvetyperoksidinkulutus (keitto + valkaisu) täysvalkaistua koivusellutonna kohti on noin 60 kg ja mäntyselutonna kohti noin 150 kg. Koivumassan paperitekniset ominaisuudet ovat sulfaattimassan luokkaa.

Peroksimuurahaishappo (PFA)-käsitteyllä pystytään parantamaan huomattavasti sekä lehti- että havupuusta valmistetun sulfaattisellun jäännösligniinin reaktiivisuutta happipohjaisiin valkaisu-kemikaaleihin (Poppius *et al.* 1989, Poppius-Levlin *et al.* 1991a, Poppius-Levlin *et al.* 1991b). PFA-käsittelyn jälkeen massat voidaan valkaista pelkällä alkalisella peroksidilla 80–86% vaaleuteen, tai OZP- sekvenssillä täyteen vaaleuteen.

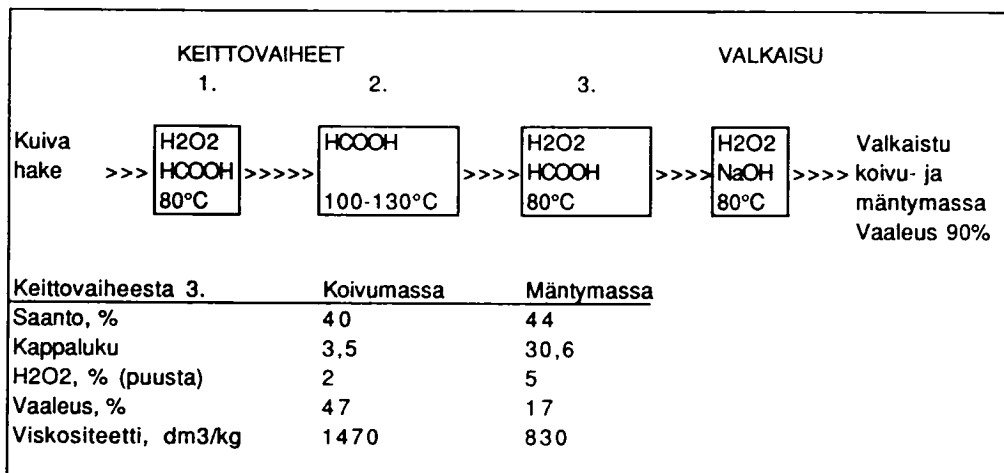
2 Menetelmät

Yksivaiheinen Milox-keitto

100 g kuivaa ruohoa (ka. n. 90 %) imeytettiin muurahaishapon ja vetyperoksidin seoksessa (neste:ruoho = 5:1) 30 minuuttia vakuuissa, ja sen jälkeen kuumennettiin vesihauteessa pystyjäähdyttäjän alla 3 tuntia. Lämpötila nostettiin hitaasti (2 h) maksimiinsa, 80 °C. Jäteliemi suodatettiin pois ja ruoho kuidutettiin muurahaishapossa Waring Blendorilla (30 s, 17 000 kierrosta). Massa pestiin ensin muurahaishapolla ja sitten vedellä. Määritettiin kokonaisuus ja lajiteltiin massa rakosihdillä. Tikut kuivatettiin ja punnittiin, lajiteltu massa arkattiin ja kuivatettiin 30 °C:ssa.

Kaksivaiheinen Milox-keitto

Ensimmäinen vaihe: 50–100 g kuivaa ruohoa keitettiin muurahaishappoliuoksessa (neste:ruoho = 5:1) autoklaavissa 45–180 minuuttia, lämpötilassa 100–110 °C. Nosto



Kuva 1. Koivu- ja mäntyhakkeen keittäminen kolmivaiheisella Milox- menetelmällä (Poppius 1989, Poppius et al 1988, Seisto 1993).

maksimilämpötilaan kesti noin 15 minuuttia. Jäteliemi suodatettiin pois ja ruoho kuidutettiin muurahaishapossa Waring Blendorilla (30 s, 17 000 kierrosta). Massa pestiin pienellä määrällä muurahaishappoa.

Toinen vaihe: Kuidutettu ruoho kuumennettiin muurahaishapon ja vetyperoksidin seoksessa (neste:ruoho = 4:1 alkuperäisestä ruohomäärästä laskettuna) vesihauteessa pystyjäähdyttäjän alla 3 tuntia. Lämpötila nostettiin hitaasti (Liite 1) maksimiinsa, 80 °C. Jäteliemi suodatettiin pois. Massa pestiin ja käsiteltiin kuten edellä.

Kolmivaiheinen Milox-keitto

Ensimmäinen vaihe: 100 g kuivaa ruohoa imeytettiin muurahaishapon ja vetyperoksidin seoksessa (neste:ruoho = 5:1) 30 minuuttia vakuuissa, ja kuumennettiin tämän jälkeen vesihauteessa pystyjäähdyttäjän alla 3 tuntia. Lämpötila nostettiin hitaasti (Liite 1) maksimiinsa, 80 °C. Jäteliemi suodatettiin pois.

Toinen vaihe kuten kaksivaiheisen keitton ensimmäinen vaihe sillä erotuksella, että neste:ruoho on 4:1 alkuperäisestä ruohomäärästä laskettuna.

Kolmas vaihe kuten kaksivaiheisen kei-

ton toinen vaihe.

Keittoajat ja -lämpötilat sekä vetyperoksidimäärät on esitetty liitteissä 1 ja 2. Keitot 50 ja 100 g skaalassa absoluuttisen kuivaa ruohoa.

Alkalininen peroksidivalkeus

Massat valkaistiin alkalisella vetyperoksidilla pH:ssa 10,5–11, 10 % sakeudessa ja 80 °C lämpötilassa, 4–5 vaiheessa. Ensimmäinen vaihe kesti 1 h ja muut vaiheet 3 h. Käytetyt stabilisaattorit olivat DTPA:n natriumsuola (0,2 % massasta) ja magnesiumsulfaatti (0,5 % massasta).

Milox-valkaisuusekvenssi

25 g massaa ja 150 ml muurahaishappoa sekoitettiin, ja happo imettiin pois büchner-supilon avulla. Tämän jälkeen massa pestiin 2 × 50 ml muurahaishapolla; pesuissa tapahtui liuottimen vaihdon lisäksi myös metallien poisto. Tämän jälkeen massan joukkoon lisättiin muurahaishapon ja vetyperoksidin (1 % massasta laskettuna) seos, massan ja liuoksen suhde oli 6:1. Massan annettiin reagoida seoksen kanssa joko huoneenlämmössä kahden vuorokauden ajan, tai vesihauteessa pystyjäähdyttäjän alla

80 °C lämpötilassa kolmen tunnin ajan. Jälkimmäisessä tapauksessa lämpötila nostettiin hitaasti maksimiinsa. Jäteliemi suodatettiin pois ja massa pestiin ensin muurahaishapolla ja sitten vedellä. Alkalinen peroksidivalkaisu kuten edellä.

Q-vaihe

Kelatointivaiheessa käytettiin metallien poistamiseksi EDTA:a (0,4 % massasta) 10 % sakeudessa pH:ssa 4,5. Käsittelyaika oli 60 min 50 °C:ssa.

Analyysit

Arkeista määritettiin kappaluku (SCAN-C 1:77), viskositeetti (SCAN-CM 15:88) ja vaaheus El-Repho laitteella. Valkaistusta massoista määritettiin viskositeetti ja vaaheus.

Eräistä massoista ja niiden keittojen jäteliemistä määritettiin piipitoisuus (KCL 231:92). Yhdestä valkaistusta ruokonatamassasta ja yhdestä vuohenhernemassasta määritettiin paperitekniset ominaisuudet ilman jauhatusta.

Silikaattipitoisuuden määrittämiseen käytettyjen ruokohelpi- ja ruokonata-näytteiden käsittelyt

Kaksivaiheinen Milox-keitto:

Ensimmäinen vaihe: 100 g kuivaa ruohoa imeytettiin muurahaishappoliuoksessa (neste:ruoho = 5:1) 30 minuuttia vakuumisessa, ja sen jälkeen keitettiin autoklaavissa yhden tunnin ajan, lämpötilassa 100 °C. Nosto maksimilämpötilaan kesti noin 15 min. Jäteliemi suodatettiin pois ja ruoho kuidutettiin muurahaishapossa Waring Blendorilla (30 s, 17 000 kierrosta). Massa pestiin pienellä määrällä muurahaishappoa.

Toinen vaihe: Kuidutettu ruoho kuumennettiin muurahaishapon ja vetyperoksidin seoksessa (neste:ruoho = 4:1 alkuperäisestä ruohomäärästä laskettuna) vesihauteessa pystyjäähdyttäjän alla 3 tuntia. Lämpötila nostettiin hitaasti (Liite 1) maksimiinsa, 80 °C. Jäteliemi suodatettiin

pois, ja massa pestiin ensin muurahaishapolla ja sitten vedellä. Määritettiin kokonaissaanto ja lajiteltiin massa rakosihdillä.

Alkalinen peroksidivalkaisu:

Massat valkaistiin alkalisella vetyperoksidilla pH:ssa 10,5–11, 10 % sakeudessa ja 80 ja 90 °C lämpötilassa, 3 vaiheessa. Ensimmäinen vaihe kesti 2 h ja muut 4 h. Stabiilisaattoreina käytettiin DTPA:n natriumsuolaa (0,2 % massasta) ja kidevedellistä magnesiumsulfaattia (0,2 % massasta).

Analyysit:

Massa- ja jätelieminäytteistä määritettiin piipitoisuus KCL:ssä kehitetyllä menetelmällä. Sen mukaisesti näyte tuhkastettiin ja siitä valmistettiin sulate. Sulate liuotettiin vedellä ja tehtiin happamaksi suolahapolla. Liuoksen piipitoisuus määritettiin AAS:llä.

3 Massan valmistus ruokonadasta

3.1 Ruokonadan keitto

Ruokonadalla tehtiin yksi-, kaksi- ja kolmivaiheisia Milox-keittoja. Yksivaiheisessa Milox-keitossa käytetään muurahaishapon ja vetyperoksidin seosta, maksimilämpötila on 80 °C. Kaksivaiheisessa menetelmässä keitetään ruohoa ensin pelkässä muurahaishapossa, ja tämän jälkeen muurahaishapon ja vetyperoksidin seoksessa. Kolmivaiheisessa menetelmässä puolestaan on ensin peroksimuurahaishappovaihe, jonka jälkeen keitto jatkuu kuten kaksivaiheinen Milox-keitto. Keitto-olosuhteet ja massojen ominaisuudet ovat taulukoituna liitessä 1. Ruokonata keittyy yksivaiheisella menetelmällä, 10 % peroksidiannoksella, kappaluokun 41,7. Rejektin osuus saannosta oli suuri, noin kolmasosa. Kaksivaiheisella me-

netelmällä ruokonata keittyi huomattavasti paremmin kuin yksivaiheisella menetelmällä. Kappaluku laski selvästi vaikka peroksidia käytettiin vähemmän (5 %), eikä rejektiä ollut lainkaan. Ensimmäisessä, eli muura-haishappovaiheessa koivuhakkeelle käytetty kolmen tunnin keittoaika oli ruokonadalle liian pitkä. Ruoho kuituuntui jo keitossa, mutta oli lähestulkoon pelkkää hienoainetta, ja keittoliemen poisto massasta oli erittäin hidasta. Tämän vuoksi keitto-aikaa lyhennettiin 60 ja 45 minuuttiin. Keittoajan lyhentäminen yhteen tuntiin vaikutti kappalukuun alentavasti, 45 minuutin keittoaika näyttäisi sen sijaan olevan liian lyhyt (Kuva 2). Saanto kasvoi keittoajan lyhetyssä (Kuva 3).

Kaksi- ja kolmivaiheisissa Milox-keitoissa käytettiin 3 % peroksidiannoista, muura-haishappo-vaiheen keittoajaksi valittiin yksi tunti. Kuvissa 4 ja 5 on esitetty massojen kappaluvut ja saannot. Kolmivaiheisella menetelmällä keitetyn massan kappaluku on alhaisempi, mutta saanto hieman huonompi.

Keitossa käytettävän peroksidin määrää laskettiin edelleen 1,5 %:iin. Kaksivaiheisella menetelmällä päästiin näin kappaan 15,1, ja lähes 40 % saantoon. Rejektiä ei edelleenkään ollut lainkaan. Kappaluku kasvaa lähes lineaarisesti peroksidimäärän vähentyessä (Kuva 6), mutta saantoon vaikutus on hyvin vähäinen.

Ruokonadan piipitoisuutta tutkittiin alkuperäisestä raaka-aineesta, sekä massasta ja keiton jäteliemistä. Happamasta pH:sta johtuen pii ei liukene keittoliemeen, vaan jää massaan. Tästä on etua Milox-keiton jäteliemen haihdutusta ja kierrätystä ajatellen.

3.2 Ruokonatamassan valkaisu

Ruokonatamassa vaalenee tavoitevaaleuteen, 80–85 %, pelkällä alkalisella peroksidilla, mutta kuluttaa alhaisesta kappaluvustaan huolimatta enemmän peroksidia kuin koivuhakkeesta valmistettu Milox-massa.

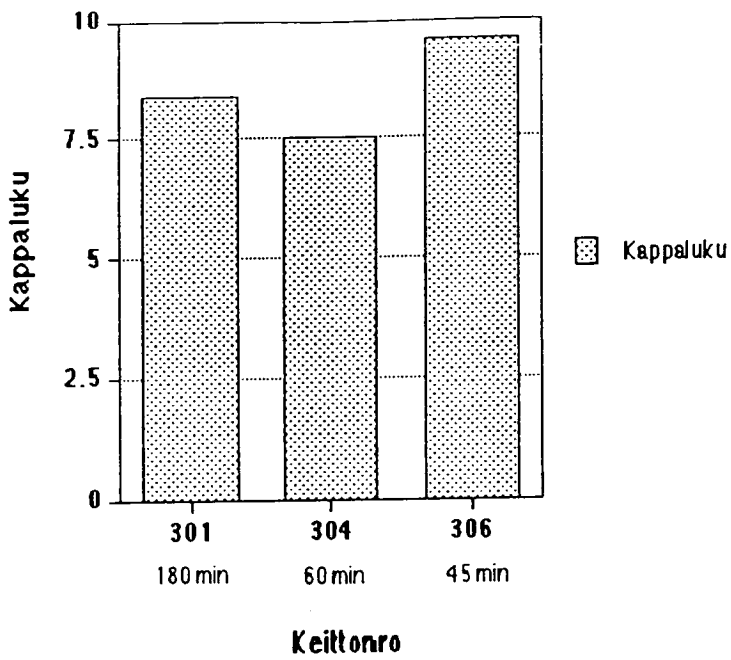
Taulukko 1. Milox-menetelmällä valmistettujen ja alkalisella peroksidilla valkaistujen ruokonata- ja koivumassojen kuluttamat peroksidimäärät valkaistua sellutonnaa kohti eri vaaleuksiin pyrittäessä.

Massa	H ₂ O ₂	H ₂ O ₂	Yhteensä	Vaaleus
	keitossa	valkaisuss		
	kg/t	kg/t	kg/t	%
Ruokonata	40	24	64	75
		33	73	80
		41	81	83
Koivu	48	6	54	75
		7	55	80
		8	56	83

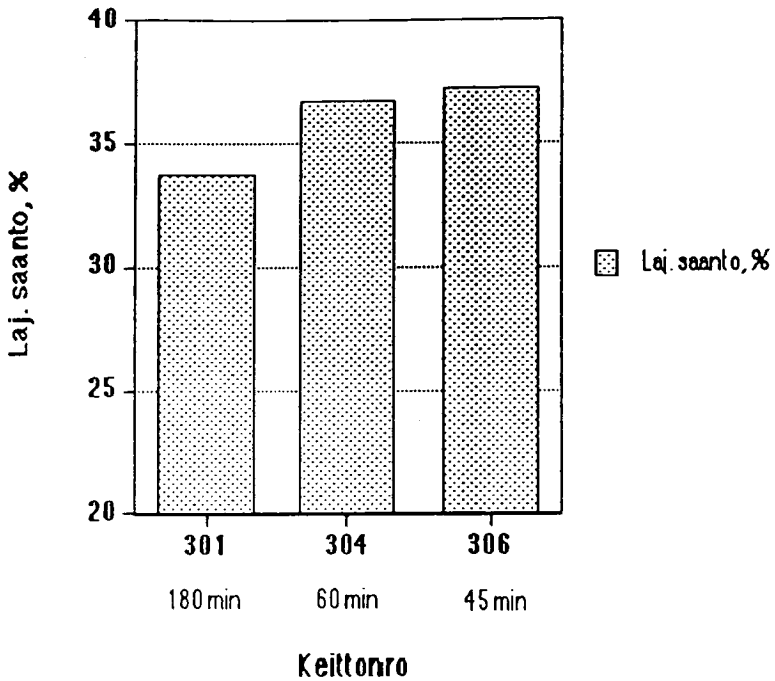
Ruokonatamilox-massan jäännöslignini näyttäisi siis olevan rakenteeltaan hyvin erilaista kuin koivumilox-massan. Valkaisun saanto on melko alhainen, noin 80 %. Valkaistut massat, käytetyt peroksidimäärät ja valkaistujen massojen ominaisuudet ovat taulukoituna liitteessä 2. Muura-haishappo-vaiheen pituudella ei ole juuri vaikutusta massojen vaalenemiseen (Kuva 7), massojen lähtövaaleudet ovat myös hyvin lähellä toisiaan. Samoin kaksi- ja kolmivaiheisilla menetelmillä keitetty massat vaalenevat hyvin samalla lailla (Kuva 8).

Peroksidin määrän vähentäminen keitossa ei vaikuta massan vaalenevuuteen, kuten kuvasta 9 ilmenee. Parhaaseen vaaleuteen, 83,4 % päästään viidellä P-vaiheella ja 3,3 % peroksidin kulutuksella.

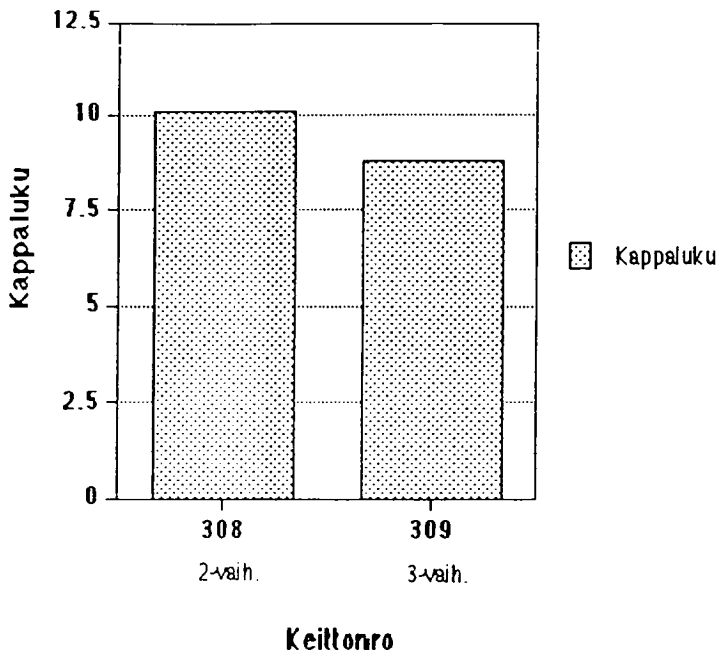
Taulukossa 1 on vertailtu ruokonata- ja koivumilox-massoja niiden keitossa ja valkaisussa vaatiman peroksidin määrän suhteen, eri vaaleuksiin pyrittäessä. Ruokonadalle riittää keitossa pienempi määrä peroksidia, mutta valkaisussa ruokonata kuluttaa sitä selvästi enemmän kuin koivu. Lisäksi valkaisun saanto on ruokonatamassalla yli 10 %-yksikköä koivumassaa huonompi. Valkaisua optimoimalla voitaisiin luultavasti päästä jonkin verran parempiin



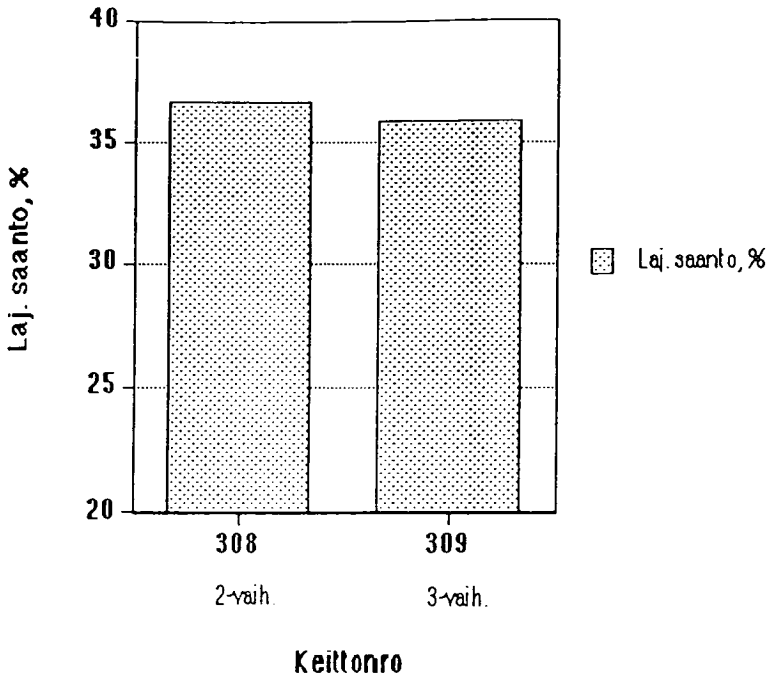
Kuva 2. Muurahaishappovaiheen keittoajan vaikutus ruokonatamilox- massan kappalukuun 2-vaiheisessa keitossa (5% H₂O₂).



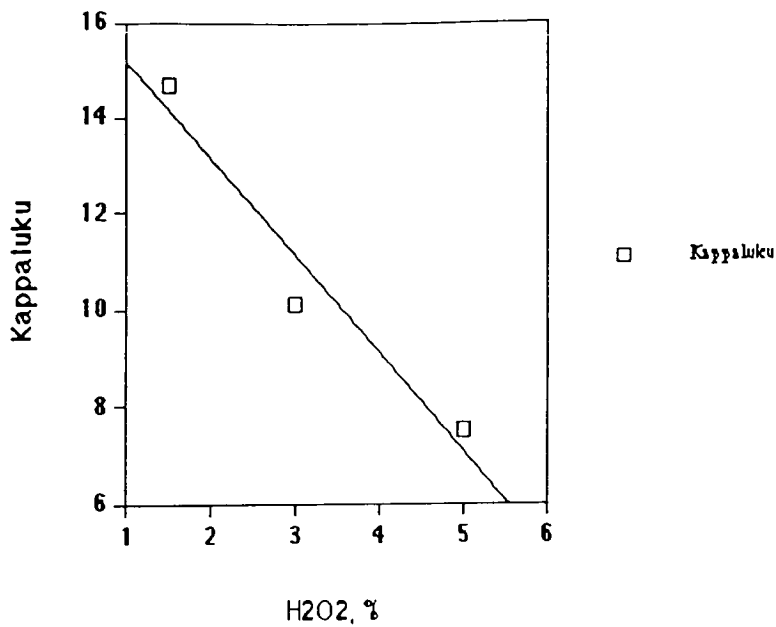
Kuva 3. Muurahaishappovaiheen keittoajan vaikutus ruokonatamilox- massan saantoon 2-vaiheisessa keitossa (5% H₂O₂).



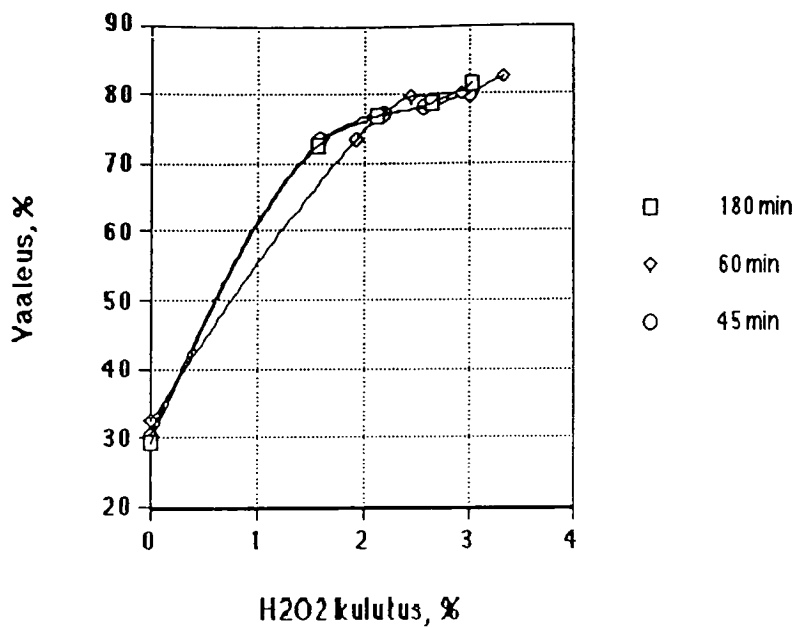
Kuva 4. Kaksi- ja kolmivaiheisilla Milox-menetelmillä keitettyjen ruokonatamassojen kappaluvut (3% H₂O₂).



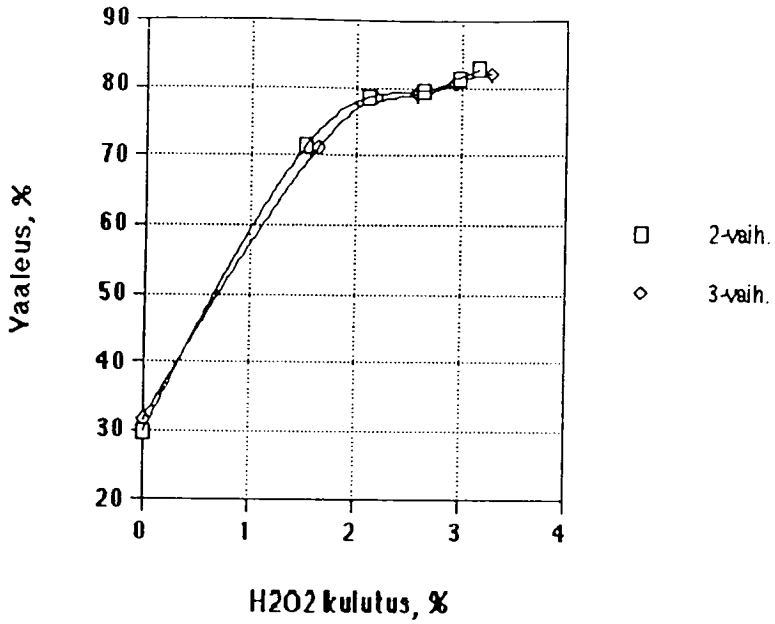
Kuva 5. Kaksi- ja kolmivaiheisilla Milox-menetelmillä keitettyjen ruokonata-massojen saannot (3% H₂O₂).



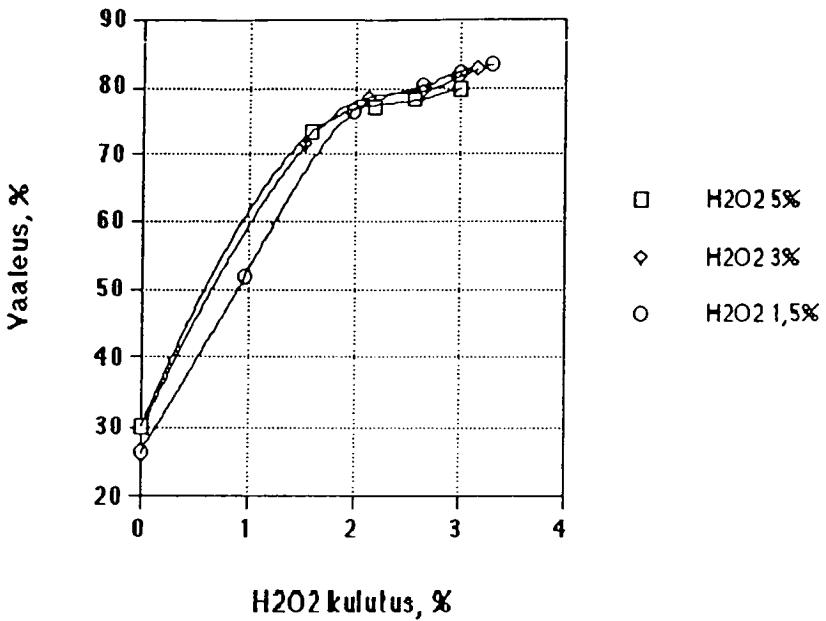
Kuva 6. Keittoon annostellun vetyperoksidin määrän vaikutus kaksivaiheisella Milox-menetelmällä valmistetun Milox-massan kappalukuun.



Kuva 7. Muurahaishappovaiheen pituuden vaikutus 2-vaiheisella Milox-menetelmällä valmistetun ruokonatamassan vaalenemiseen alkalisella peroksidilla.



Kuva 8. Kaksi- ja kolmivaiheisilla Milox-menetelmillä keitettyjen ruokonatamassojen vaaleneminen alkalisella peroksidilla.



Kuva 9. Ruokonatamilox-massan keitossa käytettävän peroksidin määrän vähentämisen vaikutus alkalisessa peroksidivalkaisussa.

tuloksiin. Reaktioajan pidentäminen ja lämpötilan nosto parantavat vaaleutta, joten haluttaessa päästäisiin mahdollisesti vielä korkeampiin loppuvaaleuksiin samantalaisella peroksidiannostuksella.

4 Massan valmistus vuohenherneestä

4.1 Vuohenherneen keitto

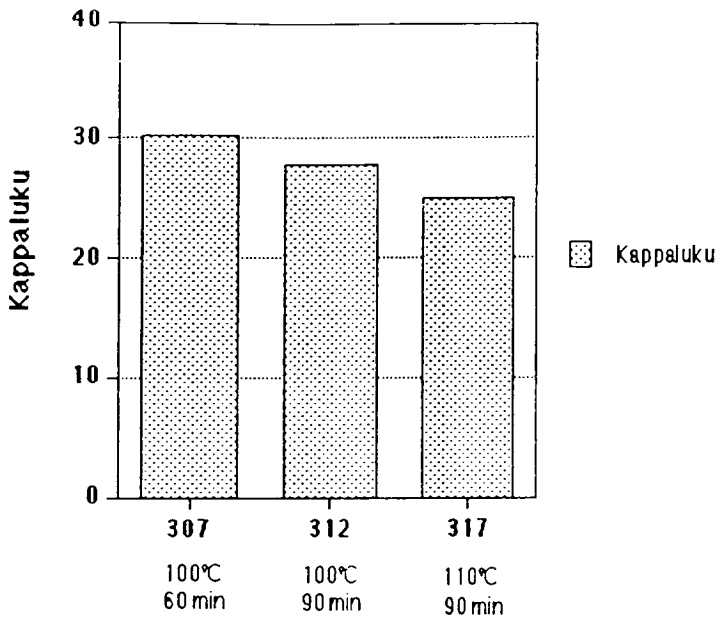
Vuohenherneellä tehtiin kaksi- ja kolmivaiheisia keittoja sekä siten, että keitossa oli mukana kaikki kasvin osat, että siten, että kasvi jaettiin korsi- ja lehtifraktioihin. Keitto-olosuhteet ja massojen ominaisuudet ovat taulukoituna liitteessä 1. Vuohenherne delignifioituu selvästi ruokonataa huonommin, joten muurahaishappovaiheen aikaa ja lämpötilaa piti korottaa. Lämpötilan ja ajan vaikutukset kolmivaiheisella menetelmällä keitetyn massan ominaisuuksiin on esitetty kuvissa 10 ja 11, ja kaksi-vaiheisella menetelmällä keitetyn massan ominaisuuksiin kuvissa 12 ja 13. Peroksidin määrä oli kaikissa keitoissa 4 %. Kolmivaiheisella menetelmällä keitetessä muurahaishappovaiheen aikaa pidennettiin ensin 60 minuutista 90 minuuttiin, ja tämän jälkeen lämpötilaa korotettiin 100 °C:sta 110 °C:seen. Kappaluku laski ajan pidentyessä ja lämpötilan noustessa. Ajan pidentäminen aiheutti myös lajitellun saannon kasvun ja rejektin määrän vähenemisen; korkeampi lämpötila ei niihin enää vaikuttanut. Kaksi-vaiheisessa keitossa lämpötilan kohottamisella 100 °C:sta 110 °C:seen oli suurempi vaikutus delignifioitumiseen kuin keittoajan pidentämisellä 90 minuutista 120 minuuttiin. Saanto on kaikilla massoilla samaa luokkaa, noin 25 %. Kaksi- ja kolmivaiheisilla Milox-menetelmillä keitettyjen vuohenhernemassojen kappaluissa ja saannoissa ei ollut eroa.

Keittoon annosteltiin peroksidia vain 4 % ruohosta laskettuna. Määrä kuitenkin

moninkertaistuu kun lasketaan peroksidin tarve massatonnia kohti. Tällöin otetaan huomioon saantohäviöt, ja näinollen 4 % peroksidiannos keitossa tarkoittaa 25 % saannolla 160 kg peroksidia/tonni valkaisuainetta massaa. Keitto-olojen muuttaminen vaikutti massojen saantoon vain vähän. Sen vuoksi kokeiltiin raaka-aineen jakamista korsi- ja lehtifraktioihin. Tulokset on esitetty kuvissa 14 ja 15. Lehtifraktiosta ja korsifraktiosta keitettyjen massojen kappaluvut olivat 4 % peroksidiannoksella lähes samat, mutta lehtifraktion poistaminen lisää saantoa merkittävästi. Korsimassassa on kuitenkin melko paljon rejektiä, joten keittoaikaa pidennettiin 120 minuuttiin. Kappaluku säilyi samana, saanto laski hieman, mutta oli kuitenkin edelleenkin yli 30 %. Näissä keitto-oloissa kokeiltiin vielä peroksidin määrän vähentämistä puoleen, eli 2 %:iin. Näin päästiin kappalukuun 30, lajitellun saannon ollessa lähes 35 %. Massojen kappaluvut, saannot ja rejektit on esitetty kuvissa 16 ja 17. Koska muurahaishappovaiheen lämpötilalla oli kaksivaiheisella menetelmällä keitetessä suurempi vaikutus massan ominaisuuksiin kuin keittoajalla, oltaisiin mahdollisesti päästy vielä alhaisempaan kappalukuun, jos korsifraktiota oltaisiin keitetty 120 °C lämpötilassa. Tällöin olisi luultavasti 90 minuutin keittoaika riittänyt.

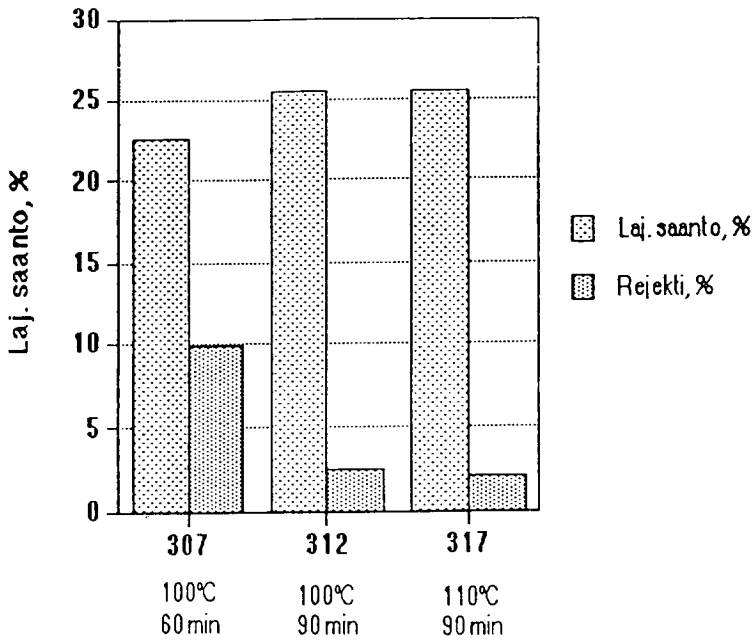
4.2 Vuohenhernemassan valkaisu

Vuohenhernemilox-massa vaalenee yli 85 % vaaleuteen pelkällä alkalisella peroksidilla. Peroksidin kulutus on samaa luokkaa kuin ruokonatamiloxmassalla. Valkaistut massat, käytetyt peroksidimäärät ja valkaistujen massojen ominaisuudet ovat taulukoituna liitteessä 2. Kolmivaiheisella menetelmällä keitetessä muurahaishappovaiheen keittoajan pidentäminen paransi huomattavasti vuohenhernemassan vaalenevuutta (Kuva 18). Keiton muurahaishappovaiheen lämpötilaa korottamalla pystytään peroksidin kulutusta vähentämään noin 80 % vaaleuteen pyrittäessä,



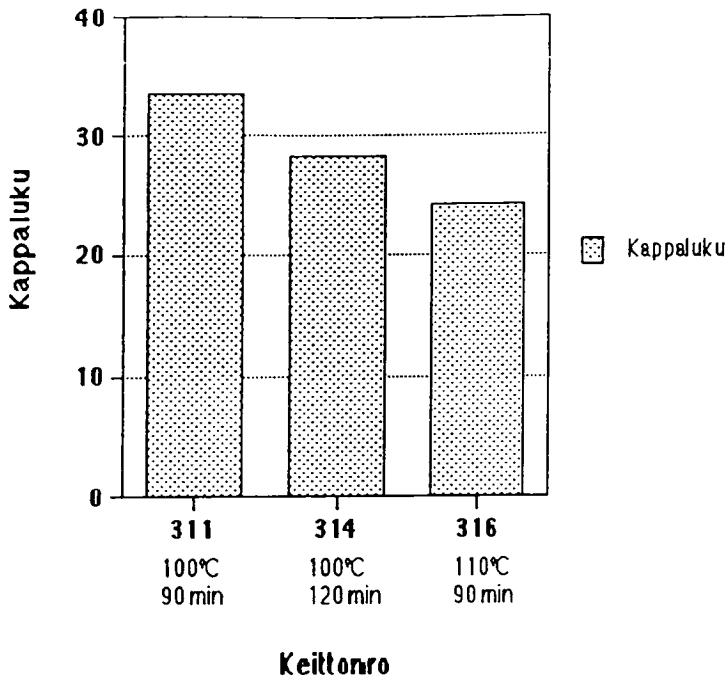
Keittoroo

Kuva 10. Muurahaishappovaiheen ajan ja lämpötilan vaikutus kappalukuun vuohenhermeen kolmivaiheisessa Milox-keitossa (4% H₂O₂).

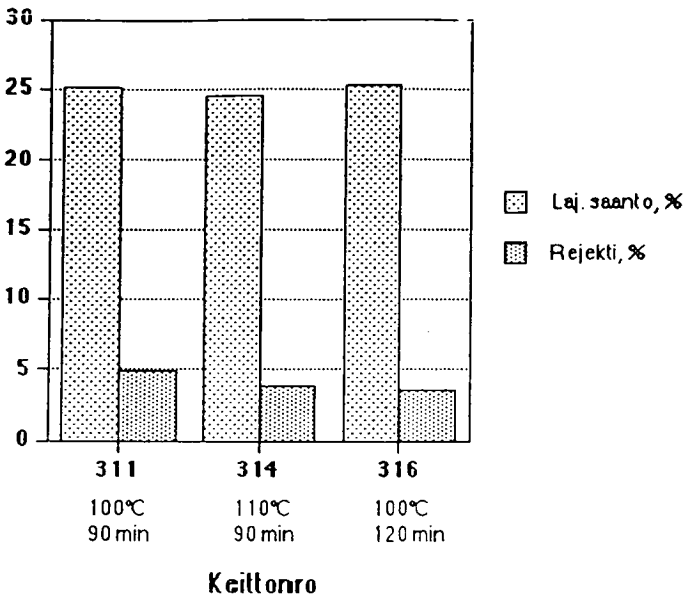


Keittoroo

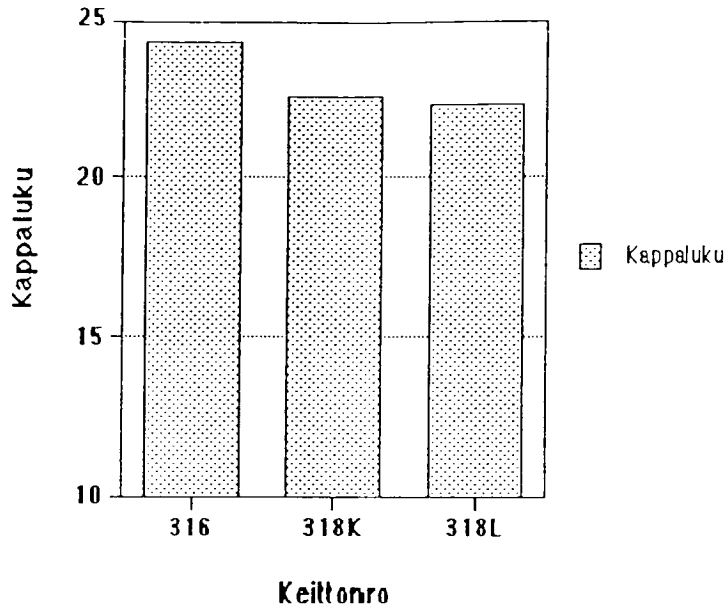
Kuva 11. Muurahaishappovaiheen ajan ja lämpötilan vaikutus lajiteltuun saantoon ja rejektiin vuohenhermeen kolmivaiheisessa Milox-keitossa (4% H₂O₂).



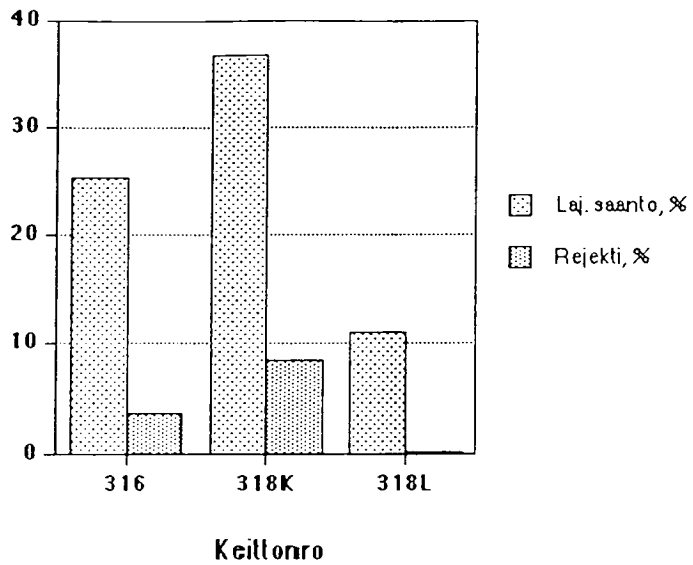
Kuva 12. Muurahaishappovaiheen ajan ja lämpötilan vaikutus kappalukuun vuohenhermeen kaksivaiheisessa Milox-keitossa (4% H₂O₂).



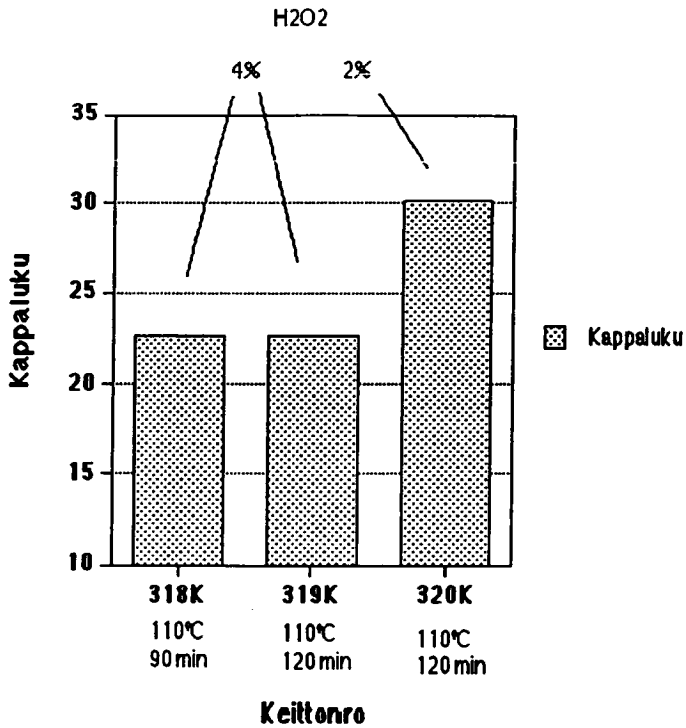
Kuva 13. Muurahaishappovaiheen ajan ja lämpötilan vaikutus lajiteltuun saantoon ja rejektiin vuohenhermeen kaksivaiheisessa Milox-keitossa (4% H₂O₂).



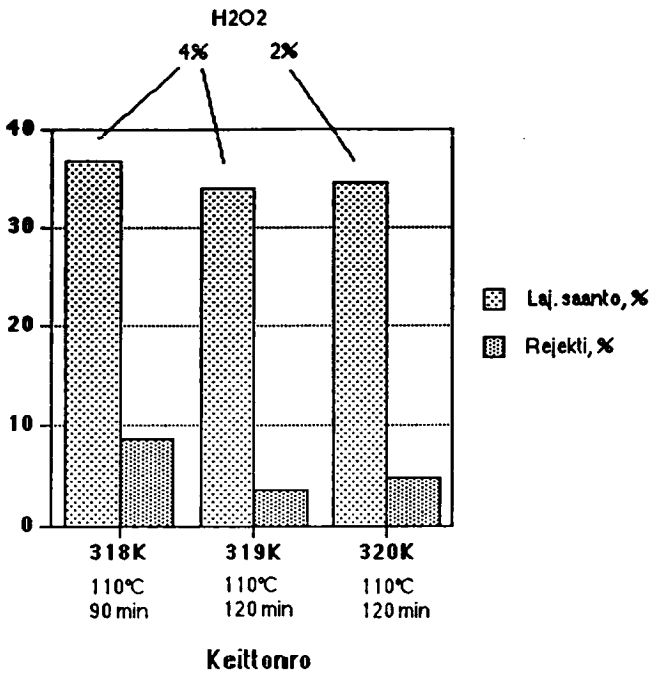
Kuva 14. Fraktioinnin vaikutus vuohenhernemilox-massan kappalukuun, K=korsifraktio ja L=lehtifraktio (4% H₂O₂).



Kuva 15. Fraktioinnin vaikutus vuohenhernemilox-massan lajiteltuun saantoon ja rejektiin, K=korsifraktio ja L=lehtifraktio (4% H₂O₂).



Kuva 16. Muurahaishappovaiheen lämpötilan korottamisen ja peroksidin määrän vähentämisen vaikutus voohenhemimilox-massan kappalukuun.



Kuva 17. Muurahaishappovaiheen lämpötilan korottamisen ja peroksidin määrän vähentämisen vaikutus voohenhemimilox-massan lajiteltuun saantoon ja rejektiin.

mutta loppuvaaleus on neljän P-vaiheen jälkeen huonompi kuin alhaisemmassa lämpötilassa keitetyllä massalla. Kaksivaiheisella menetelmällä keitettyjen massojen vaalenevuudessa ei ole suuria eroja muuraishappo-vaiheen lämpötilan ja ajan muuttuessa, kuten kuvasta 19 voidaan havaita. Korkeammassa lämpötilassa keitetty massa saavuttaa 80 % vaaleuden hieman muita massoja nopeammin, mutta loppuvaaleus ja kokonaisperoksidinkulutus on kaikilla massoilla samaa luokkaa. Kaksi- ja kolmi-vaiheisilla menetelmillä keitettyjen massojen vaalenevuuksien välillä ei ole juuri eroa. Kun verrataan massojen keitossa ja valkaisuissa yhteensä tarvittavia peroksidimääriä, on kaksivaiheinen menetelmä edullisempi johtuen kolmi-vaiheisella menetelmällä keitetyn massan huonommasta saannosta.

Lehtifraktion poistaminen raaka-ainesta vaikutti selvästi massan vaalenevuuteen. Kuvassa 20 on esitetty vaaleudet peroksidin kulutuksen funktiona sekä massalle, joka on keitetty fraktioimattomasta raaka-ainesta, että pelkästään korsifraktiosta valmistetulle massalle. Korsimassa vaalenee hieman parempaan loppuvaaleuteen selvästi pienemmällä peroksidin kulutuksella kuin koko kasvista valmistettu massa.

Muurahaihashappovaiheen ajan pidentäminen massan keitossa ei vaikuttanut massan vaalenevuuteen juuri lainkaan (kuva 21). Paras loppuvaaleus neljän P-vaiheen jälkeen oli 88 %. Kun keitossa käytettävän peroksidin määrää vähennettiin puoleen, eli 2 %:iin, vaalenevuus heikkeni jonkin verran. Neljällä P-vaiheella päästiin näin 84,5 % vaaleuteen noin 3 % peroksidin kulutuksella massasta laskettuna.

Taulukossa 2 on verrattu Milox-menetelmällä valmistettujen vuohenherne- ja koivumassojen keitossa ja valkaisuissa vaatimia peroksidimääriä eri vaaleuksiin pyrittäessä. Keitossa käytetyn peroksidin suhteen näkyy jo ero koivun hyväksi. Suurimmat erot ovat kuitenkin valkaisuissa, mikä johtuu todennäköisesti massojen jäännösligniinin rakenteen erilaisuudesta. Vuohenhernemassa kuluttaa enemmän pe-

Taulukko 2. Milox-menetelmällä valmistettujen ja alkalisella peroksidilla valkaistujen vuohenherne- ja koivumassojen kuluttamat peroksidimäärät valkaistua sellutonnaa kohti eri vaaleuksiin pyrittäessä.

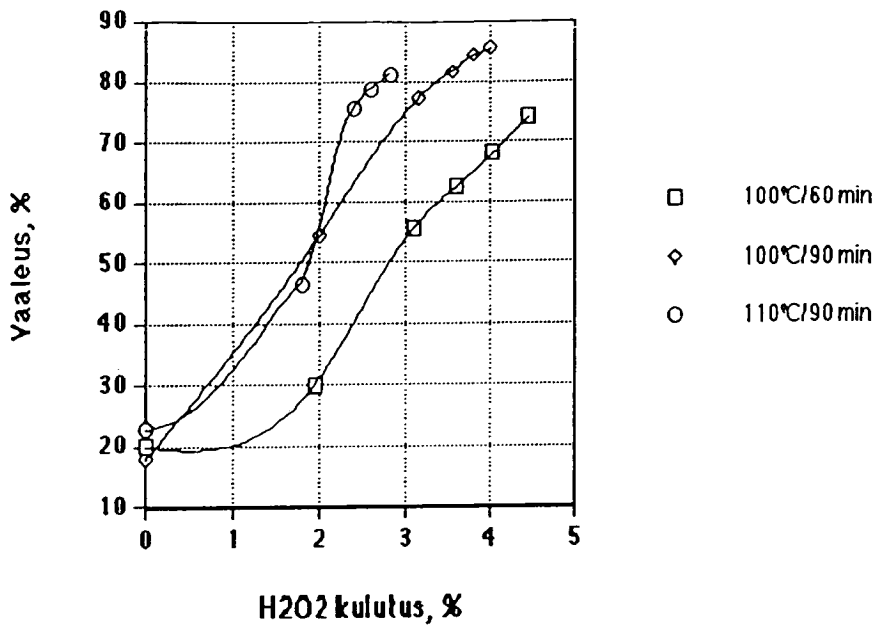
Massa	H ₂ O ₂	H ₂ O ₂	Yhteensä	Vaaleus
	keitossa	valkaisuissa		
	kg/t	kg/t	kg/t	%
Vuohenherne	58	34	92	75
		36	94	80
		39	97	85
Koivu	48	6	54	75
		7	55	80
		9	57	83

roksidia, ja sen valkaisun saanto on huonompi kuin koivumassan. Valkaisun optimoinnilla voitaisiin vuohenhernemassan tuloksia luultavasti jonkin verran parantaa.

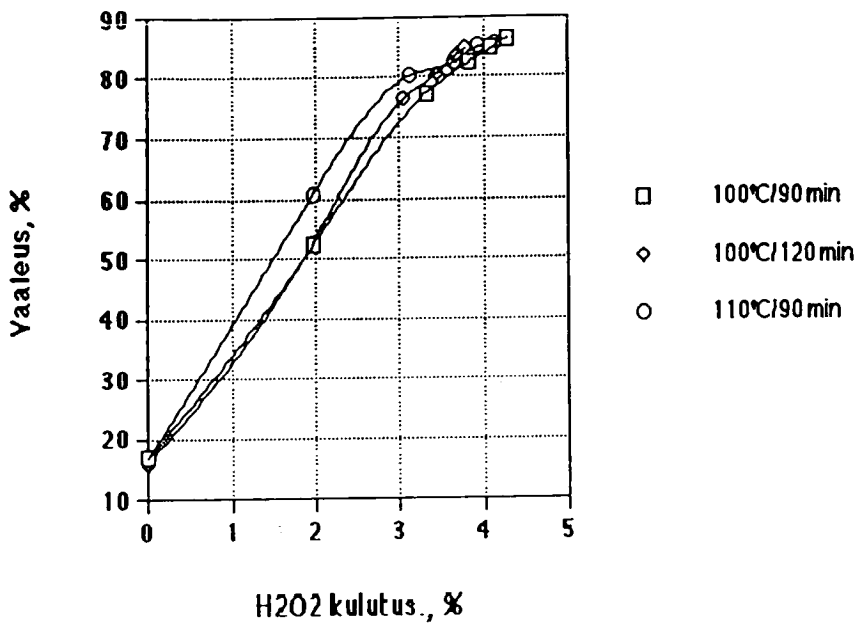
5 Ruokonata- ja vuohenhernemassojen paperitekniset ominaisuudet

Ruohomassojen kuidut ovat jonkin verran lyhyempiä kuin koivuhakkeesta valmistettujen massojen. Ne säilyvät alkalisessa peroksidivalkaisuissa kuitenkin melko hyvin (Liite 4).

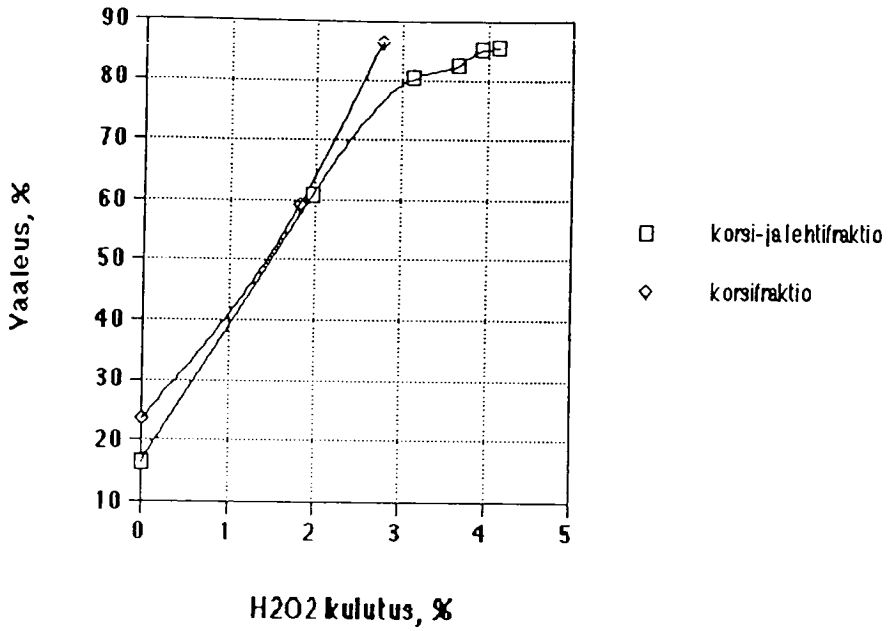
Valkaistujen ruokonata- ja vuohenhernemilox-massojen paperiteknisistä ominaisuuksista tehtiin alustavia kokeita. Tulokset on esitetty taulukossa 3. Tulokset ovat suuntaa antavia, koska massan vähyydestä johtuen lujuusominaisuuksia ei pystytty testaamaan standardin mukaisesti. Optisilta ominaisuuksiltaan jauhamaton ruohomilox-massa on erittäin hyvää. Vaikka massat eivät ole täysvaaleita, niiden valonsirontakerroin on samaa luokkaa kuin



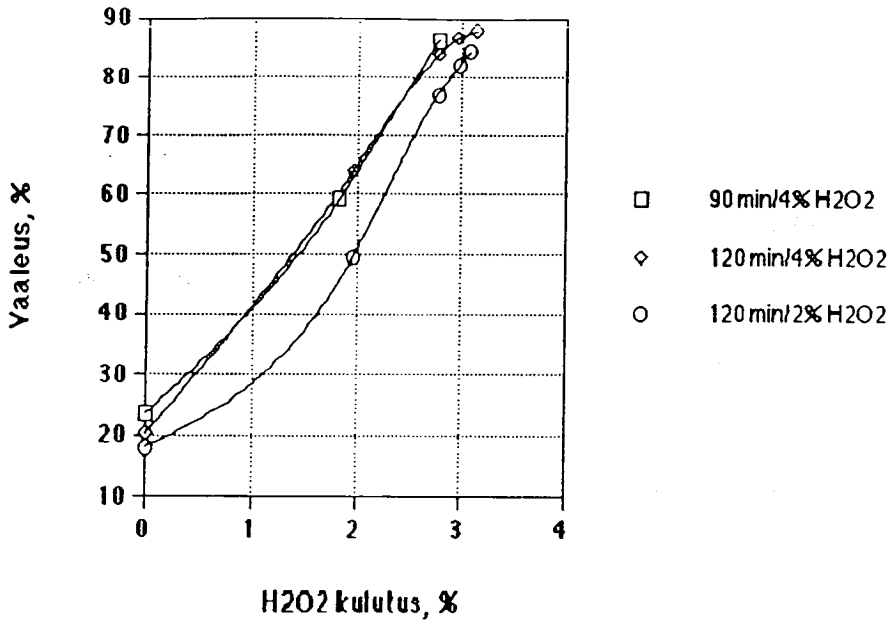
Kuva 18. Kolmivaiheisella Milox-menetelmällä keitettyjen vuohenhememassojen vaalenevuus alkalisella peroksidilla (keitossa 4% H₂O₂).



Kuva 19. Kaksivaiheisella Milox-menetelmällä keitettyjen vuohenhememassojen vaalenevuus alkalisella peroksidilla (keitossa 4% H₂O₂).



Kuva 20. Vaaleus peroksidin kulutuksen funktiona massalla, joka sisältää sekä korsi- että lehtifraktion, ja massalla, joka sisältää pelkän korsiifraktion (4% H₂O₂).



Kuva 21. Korsi-massan vaaleuden kehittyminen alkaisessa peroksidivalkaisussa, kun keiton ensimmäisen vaiheen aikaa pidennetään ja keitossa käytettävän peroksidin määrää vähennetään.

Taulukko 3. Milox-menetelmällä keitettyjen ja alkalisella peroksidilla valkaistujen jauhamattomien koivu-, ruokonata- ja vuohenhernemassojen paperitekniisiä ominaisuuksia.

	Koivu	Ruokonata	Vuohenherne
Neliömassa, g/m ²		76.8	71.1
Tiheys, kg/m ³	640	784	671
Ilmanläpäisyvastus, Gurley, s	1.1	60	30
Vetoindeksi, Nm/g	18.0	29.6	24.1
Repäisyindeksi, mNm ² /g	3.65	4.55	2.34
Valonsirontakerroin, m ² /kg	40.0	40.0	43.7
Vaaleus, %	87.3	82.4	85.9

Taulukko 4. Valkaistujen ruokonata- ja vuohenhernemilox-massojen jälkikellertyminen.

Näyte	R ₀₀ ennen	R ₀₀ 5h	ΔR ₀₀ 5h	Pc (457 nm)
Ruokonata	81.93	81.94	0.01	0.00
Vuohenherne	84.92	85.42	-0.50	-0.09

jauhamattoman koivumilox- massan, ja noin kymmenen yksikköä parempi kuin jauhamattoman, konventionaalisesti valkaistun koivusulfaattimassan.

Sekä valkaistun ruokonata- että vuohenhernemilox-massan vaaleuden pysyvyys on erittäin hyvä. Näytteitä valotettiin Heraeus Suntest CPS-laitteessa 5 tunnin ajan, ja niistä ajettiin UV-VIS-heijastusspektrit sekä ennen valotusta että valotuksen jälkeen. Spektreistä mitattiin heijastusarvot (R₀₀) 457 nm kohdalla, jonka jälkeen arvoista laskettiin PC-arvot. Tulokset on esitetty taulukossa 4. Viiden tunnin valotus ei aiheuta kellertymistä lainkaan.

6 Milox-valkaisusekvenssi ruokonatamassan valkaisussa

Hydroksidi- ja fosfaattimassat vaalenevat PFA-käsittelyn jälkeen alkalisella peroksidilla noin 75 % vaaleuteen. On kuitenkin huomattava, että P-vaiheiden oloja ei ole optimoitu, joten korkeampaan loppuvaaleuteen olisi luultavasti mahdollista päästä. Samoissa oloissa fosfaattimassa, jolle ei ole tehty PFA-aktivointia vaaleni vain 38 %:iin. Metallien poisto massasta EDTA-käsittelyllä ennen ensimmäistä P-vaihetta nosti massan vaaleuden vain 42 %:iin (Liite 3). Muita sekvenssejä ei massan vähyydestä johtuen pystytty kokeilemaan. Valkaistut massat, käytetyt peroksidimäärät ja valkaistujen massojen ominaisuudet ovat taulukoituna liitteessä 3. Hydroksidimassan PFA-vaihe tehtiin ainoastaan 80 °C lämpö-

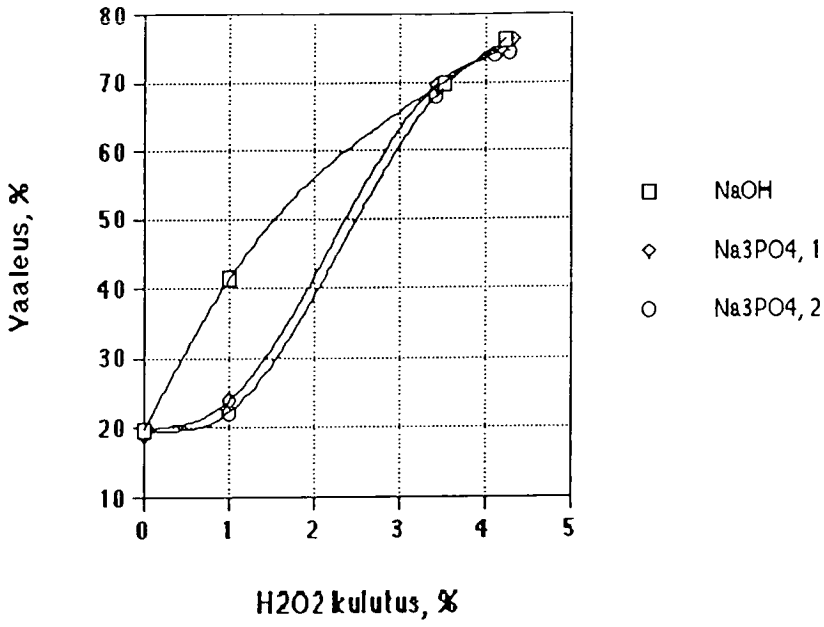
Taulukko 5. Piipitoisuus ruohossa (ruokonata ja -helpi), Milox-keiton jäteliemissä ja massassa sekä keiton että alkaisen peroksidivalkaisun edetessä.

		Ruokonata		Ruokohelpi	
		Si	Si	Si	Si
		g/kg	g/kg ruohoa	g/kg	g/kg ruohoa
Ruoho		7.5	7.5	12.5	12.5
<u>1. vaihe</u>					
	Jäteliemi	0.07	0.01	0.13	0.03
	Kuidutustiemi	0.01	0.0		
	Pesuliemi	0.002	0.01		
	Massa	20.3	9.6		
<u>2. vaihe</u>					
	Jäteliemi	0.01	0.02	0.01	0.0
	Pesuliemi	0.0	0.0		
	Massa	23.7	9.2	20.6	10.3
<u>Valkaisu (80 °C)</u>					
massa	P1	2.2	0.7	2.2	0.8
	P2			0.6	0.2
	P3	0.3	0.1	0.4	0.1
<u>Valkaisu (90 °C)</u>					
massa	P1			4.0	1.5
	P2			1.1	0.4
	P3			0.5	0.2

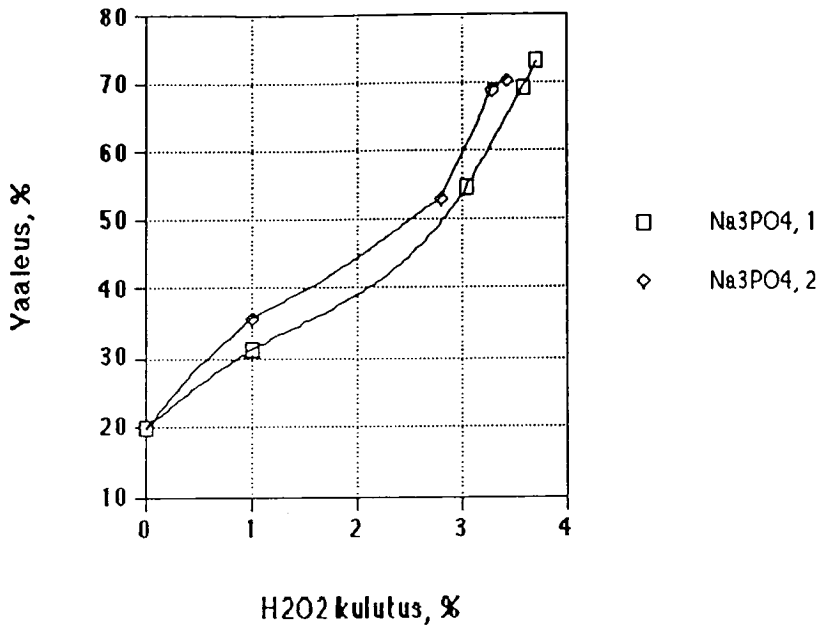
tilassa. Fosfaattimassoja oli kaksi, joista toisen keitossa käytettiin alkaliannosta 3,85 mol/kg (Na_3PO_4 , 1), ja toisen 3,55 mol/kg (Na_3PO_4 , 2). Näille molemmille tehtiin PFA-vaiheet sekä 80 °C lämpötilassa että huoneenlämmössä. Kuvassa 22 on esitetty vaaleus peroksidin kulutuksen funktiona massoille, joiden PFA-vaihe tehtiin korotetussa lämpötilassa. Massat vaalenivat hyvin samanlaiseen loppuvaaleuteen, samalla peroksidin kulutuksella, tosin hydroksidimassalle tehtiin PFA-vaiheen jälkeen kaksi P-vaihetta ja fosfaattimassoille kolme. Tavoitevaaleutta ei kuitenkaan aivan saavutettu. Huoneenlämmössä tehty PFA-vaihe ei lisännyt jäännösligniniin reaktiivisuutta yhtä paljon kuin korkeampi lämpötila, vaan kolmen P-vaiheen jälkeen massojen vaaleus oli niukasti yli 70 % (Kuva 23).

7 Pii Milox-keitossa ja alkalisessa peroksidivalkaisussa

Taulukossa 5 on esitetty piipitoisuuden määrittämisestä saadut varsinaiset analyysitulokset, sekä piin määrä laskettuna käytettyä ruohokiloa kohti. Milox-keittomenetelmä on erittäin hapan, jonka vuoksi silikaattiyhdisteet eivät liukene keittoliemeen, vaan kulkeutuvat massan mukana valkaisuun. Koska jäteliemet eivät sisällä silikaattiyhdisteitä, keittokemikaalit voidaan regeneroida kuten puuraaka-ainetta käytettäessä. Piipitoisuuden määrittämisestä saatujen tulosten tulkintaa sekä raaka-aineesta että massasta



Kuva 22. NaOH- ja Na₃PO₄-massojen yaaheus peroksidin kulutuksen funktiona (PFA)_{P_n}-sekvenssissä (PFA-vaihe 80 °C).



Kuva 23. Na₃PO₄-massojen yaaheus peroksidin kulutuksen funktiona (PFA)_{PPP}-sekvenssissä (PFA-vaihe 20 °C).

vaikeuttaa se, että piin määrä vaihtelee suu-
resti kasvin eri osissa. Esimerkiksi syksyllä
korjatussa ruokohelvässä SiO_2 :n osuus kor-
ren kuiva-aineesta on 1,5 % ja lehden kuiva-
aineesta 3,4 % (Theander 1991). Tästä
johtuen piin määrä vaihtelee riippuen näyt-
teen sisältämän lehtijakeen määrästä, ja
silikaattitaseen laskeminen on erittäin han-
kalaa. Koska Milox-keittoja varten raaka-ai-
netta ei jaettu eri fraktioihin, johtuvat
taulukossa esiintyvät erot ruohon ja massan
piipitoisuuksien välillä lähinnä lehtifrakti-
on epätasaisesta jakaantumisesta. Analyysi-
en perusteella ei siis voida kertoa, mikä on
silikaattiyhdisteiden absoluuttinen osuus.
Sen sijaan analyysit osoittivat, että jäte-
liemissä piitä ei ole juuri lainkaan. Piitä
poistuu nähtävästi myös lajittelussa hieno-
aineen mukana; piin määrä on suurempi
ensimmäisen kuin toisen keittovaiheen jäl-
keen otetuissa massanäytteissä.

Ruohomassojen tavoitevaaleutena on
aikaisemmissa tutkimuksissa (Janson *et al.*
1994) pidetty 80–85 % vaaleutta. Tähän Mi-
lox-menetelmällä valmistetut ruohomassat
vaalenevat pelkällä alkalisella peroksidilla.
Massat valkaistiin kahdessa eri lämpötilassa
kolmella P-vaiheella, jolloin vaaleus sekä
ruokonata- että ruokohelpimassoilla oli
noin 82 %. Valkaisun lämpötilan korotta-
minen ei juurikaan vaikuta massaan jäävän
piin osuuteen. Taulukosta 5 voidaan nähdä,
että massan piipitoisuus kolmen P-vaiheen
jälkeen on pieni, 0,3–0,4 g/kg valkaistua
massaa, eli 300–400 ppm. Aikaisemman tut-
kimuksen (Keitaanniemi 1979) mukaan
puuta raaka-aineena käyttävässä sulfaatti-
tehtaassa piitä tulee kemikaalikiertoon
yhteensä 1,3 kg/sellutonnei hakkeen, kor-
vauskalkin ja raakaveden mukana. Selluun
jäänyt pii poistuu osittain massan lajittelus-
sa ja valkaisussa niin, että valkaistuun, kui-
vattuun selluun piitä jää 0,2 kg/sellutonnei.
Määrä on näin ollen lähes sama kuin val-
kaistuun Milox-ruohomassaan jäävä sili-
kaattiyhdisteiden määrä.

8 Yhteenveto

Milox-menetelmä sellun valmistuksessa ja
valkaisussa perustuu vetyperoksidiin ja
muurahaishappoon, joista muodostuu me-
netelmän oloissa peroksimuurahaishappoa.
Tutkimuksen tavoitteena oli valmistaa
Milox-menetelmällä paperimassaa peltokas-
veista siten, että kemikaalitarpeet ja kustan-
nukset tulisi optimoitua ja minimoitua.
Pääkasvilajeiksi valittiin ruokonata ja vuo-
henherne. Massat valkaistiin tavoitevaa-
leuteen 80–85 % pelkällä alkalisella
peroksidilla. Tavoitteena oli myös valkaista
hydroksidi- ja fosfaattimenetelmillä val-
mistettuja ruokonatamassoja Milox- val-
kaisusekvenssillä.

Keitoissa käytettiin teknistä (85 %)
muurahaishappoa. Delignifioitumisen
tehostamiseen pyrittiin lähinnä muura-
haishappovaiheen keittoparametrejä
muuttamalla. Sekä ruokonataa että vuo-
henherttä käytettäessä parhaisiin tuloksiin
päästiin kaksivaiheisella Milox-menetel-
mällä; ensin keitto pelkässä muurahaish-
hapossa, sitten muurahaishapon ja
vetyperoksidin seoksessa (80 °C/3 h). Ru-
konadalla muurahaishappovaiheen lämpö-
tilaksi riitti 100 °C ja ajaksi 1 h,
vuoehenherne vaati 110 °C lämpötilan ja
keittoajaksi 2 h. Näin päästiin ruokonadalla
38 % saannolla kappalukuun 15 (vis-
kositeetti 780 dm³/kg) ja vuoehenherneellä
35 % saannolla kappalukuun 30 (vis-
kositeetti 720 dm³/kg). Ruokonata voidaan
keittää kokonaan, mutta vuoehenherneestä
joudutaan poistamaan lehtifraktio, jotta
saanto olisi yli 30 %.

Molemmat massat vaalenevat yli 80 %
vaaleuteen pelkällä alkalisella peroksidilla.
Kun pyritään 80 % vaaleuteen, on keitossa
ja valkaisussa tarvittava kokonaisperoksidi-
määrä ruokonadalla 73 kg/t massaa ja vuo-
ehenherneellä 94 kg/t massaa.

Massojen vaaleuden pysyvyys on erit-
tään hyvä. Viiden tunnin valotuksen jälkeen
noin 84 % vaaleuteen valkaistu ruohomi-
lox-massa ei kellerry lainkaan, eli PC- arvo
on 0.

Hydroksidi- ja fosfaattimenetelmillä valmistettuja massoja valkaistiin Milox-valkaisusekvenssillä siten, että PFA- vaiheessa käytettiin kahta eri lämpötilaa. Parhaaseen tulokseen päästiin 80 °C lämpötilassa, jolloin vaihe kesti 3 h (sisältää noston maksimilämpötilaan). Kun massat tämän jälkeen valkaistiin pelkällä alkalisella peroksidilla, päästiin noin 75 % vaaleuteen. Ilman PFA-aktiivointia, EDTA:lla käsitelty fosfaattimassa vaaleni vain 42 %:iin alkalisella peroksidisekvenssillä.

Happamalla alueella silikaattiyhdisteet eivät liukene, vaan siirtyvät massan mukana valkaisuun. Tämä on merkittävä muuraishappoon ja vetyperoksidiin perustuvalla Milox-menetelmällä valmistetun ruohomassan etu. Kun piitä ei liukene keiton jäteliemiin, kemikaalit voidaan kierrättää ilman erikoisjärjestelyjä samalla tavoin kuin puuraaka-ainetta käytettäessä. Alkali-

ssa peroksidivalkaisussa lähes kaikki pii liukenee; 80–85 % vaaleuteen valkaistuun massaan jää kolmen P-vaiheen jälkeen piitä noin 300–400 ppm.

9 Projektin muut julkaisut

Osaprojektin tuloksista on aiemmin julkaistu seuraavat raportit:

Seisto, Anu. 1994. Peltokasvien keitto ja valkaisu Milox-menetelmällä. Espoo: KCL Paper Science Centre. PSC Communications 60. 34 p.

Seisto, Anu & Sundquist, Jorma. 1994. Silikaatit MILOX-ruohomassan keitossa ja valkaisussa. Espoo: KCL Paper Science Centre. PSC Communications 68. 13 p.

Kirjallisuus

Gierer, J. 1982. The chemistry of delignification. A general concept. Part II. *Holzforchung* 36:2, 54–64.

Janson J., Jousimaa T., Hupa M. & Backman R. 1994. The use of *Festuca arundinaceae*: pulping, bleaching, papermaking and spent liquor recovery (poster). In: Third European Workshop on Lignocellulosics and Pulp (EWLP 94). *Advances in Totally Chlorine Free Bleaching Chemistry - Structure and Reactivity of Wood Components*. KTH, STFI, Stockholm, Sweden, August 28-31, 1994. p. 278–282.

Johnson, D.C. 1975. Lignin reactions with peroxyacetic acid. *Proceedings of the 1st International Symposium on Delignification with Oxygen, Ozone and Peroxides*. Raleigh, NC, U.S.A., May 27–29, 1975. p. 217–228.

Keitaanniemi, O. 1979. Eräät alkuaineet sulfaattisellun valmistuksessa. Espoo, Teknillinen Korkeakoulu, puunjalostustekniikan laitos. 127 p. (Lisensiaattityö)

Poppius, K. 1988. Sellunvalmistus orgaanisilla liuottimilla - uutta sellutekniikkaa. Sulfaattisellun keitto ja happivalkaisu. Hyvinkää, INSKO 160- 89 VIII, 11.–12.10.1989, (kurssimoniste) 21 p.

Poppius, K., Keränen, E., Sundquist, J., Toikkanen, L. 1988. Oy Keskuslaboratorio. Julkaise-maton seloste.

Poppius, K., Hortling, B., Sundquist, J. 1989. Chlorine-free bleaching of chemical pulps - the potential of organic peroxyacids. *Proceedings of the International Symposium on Wood and Pulping Chemistry*, TAPPI. Raleigh, NC, U.S.A., May 22-25, 1989, p. 145–150.

Poppius-Levlin, K., Toikkanen, L., Tuominen, I., Sundquist, J. 1991a. Increased reactivity of kraft pulps towards non-chlorine bleaching chemicals. Proceedings of the 6th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry. Melbourne, Canada, April 30 - May 4, 1991, Vol.1: 99–106.

Poppius-Levlin, K., Toikkanen, L., Tuominen, I., Sundquist, J. 1991b. Chlorine-free bleaching of kraft pulps. Proceedings of the International Pulp

Bleaching Conference, SPCI. Stockholm, Sweden, June 11-14, 1991. Vol.3: 103–120.

Seisto, A. 1993. Havupuumassan valmistus Miloximenetelmällä. Espoo: Teknillinen Korkeakoulu, puunjalostustekniikan laitos. 104 p. (Diplomityö)

Theander, O. 1991. Chemical analysis of lignocellulose materials. Animal Feed Science and Technology 32: 35–44.

Ruohomilox-keittojen tulokset

Yksivaiheiset ruokonatamilox-keitot, 80 oC/3 h

Keittonro	H2O2 %	Kappa- luku	Viskositeetti dm3/kg	Vaaleus %	Laj. saanto %	Rejetti %
AS-300	10	41,7	650	30,2	44,0	14,3

Kaksivaiheiset ruokonatamilox-keitot, 1. vaihe 100 oC, 2.vaihe 80 oC/3 h

Keittonro	H2O2 %	1. vaihe min	Kappa- luku	Viskositeetti dm3/kg	Vaaleus %	Laj. saanto %	Rejetti %	Muut muuttajat
AS-301	5	180	8,4	590	29,4	33,7	0,0	
AS-302	5	60	6,8	650	34,6	35,9	0,0 *)	
AS-304	5	60	7,5	650	32,5	36,7	0,0	
AS-306	5	45	9,6	660	30,4	37,2	0,0	
AS-308	3	60	10,1	710	29,8	36,7	0,0	
AS-310	1,5	60	15,1	780	26,5	37,5	0,0	
AS-315	1,5	60	14,7	770	28,3	38,6	0,0	

*) 1. vaih. neste:ruoho 10:1

Kolmivaiheiset ruokonatamilox-keitot, 1. ja 3. vaihe 80 oC/3 h, 2.vaihe 100 oC.

Keittonro	H2O2 %	2. vaihe min	Kappa- luku	Viskositeetti dm3/kg	Vaaleus %	Laj. saanto %	Rejetti %
AS-309	3	60	8,8	880	31,7	35,9	0,0

LIITE 1 (2/2)

Kaksivaiheiset vuohenhernemilox-keitot, 2. vaihe 80 oC/3 h

Keittonro	H2O2 %	1. vaihe °C/min	Kappa- luku	Viskositeetti dm3/kg	Vaaleus %	Laj. saanto %	Rejeki %	Muut muuttujat
AS-303	5	100/60	24,3	690	18,9	23,1	6,3	
AS-311	4	100/90	33,7	720	16,8	25,2	4,9	
AS-313	4	110/90	28,3	710	16,6	24,1	0,5	
AS-314	4	100/120	28,2	680	16,2	24,6	3,8	50g
AS-316	4	110/90	24,3	610	24,3	25,3	3,5	
AS-318K	4	110/90	22,6	650	23,7	36,7	8,5	50g
AS-318L	4	110/90	22,3	510	15,9	10,9	0,1	50g
AS-319K	4	110/120	22,6	730	20,5	33,9	3,6	
AS-320K	2	110/120	30,1	720	18,3	34,5	4,7	

Kolmivaiheiset vuohenhernemilox-keitot, 1. ja 3. vaihe 80 oC/3 h

Keittonro	H2O2 %	2. vaihe °C/min	Kappa- luku	Viskositeetti dm3/kg	Vaaleus %	Laj. saanto %	Rejeki %	Muut muuttujat
AS-305	10	100/60	14,8	770	24,5	22,5	3,7	
AS-307	4	100/60	30,2	790	19,8	22,6	9,9	
AS-312	4	100/90	27,8	820	17,9	25,6	2,5	
AS-317	4	110/90	25,0	730	22,9	25,6	2,1	

Ruohomilox-massojen valkaisu tulokset

Keittonro	H2O2 annos, %	H2O2 kulutus, %	Vaaleus, %	Viskositeetti dm ³ /kg
AS-301	0	0,00	29,4	590
	2	1,57	72,6	630
	3,5	2,13	76,8	560
	4,5	2,65	78,8	650
	5,5	3,03	81,4	650
AS-304	0	0,00	32,5	650
	2	1,93	73,5	610
	3,5	2,45	79,7	630
	4,5	2,93	80,2	630
	5,5	3,33	82,6	630
AS-306	0	0,00	30,4	660
	2	1,59	73,3	700
	3,5	2,18	77,3	720
	4,5	2,56	78,1	730
	5,5	3,00	80,1	720
AS-308	0	0,00	29,8	710
	2	1,53	71,4	730
	3,5	2,12	78,7	740
	4,5	2,65	79,6	740
	5,5	2,98	81,5	720
	6,5	3,17	82,6	710
AS-309	0	0,00	31,7	880
	2	1,64	71,1	890
	3,5	2,19	78,4	890
	4,5	2,59	78,8	900
	5,5	2,95	80,8	890
	6,5	3,29	82,1	880
AS-310	0	0,00	26,5	780
	1	0,97	51,9	720
	2,5	1,99	70,3	700
	3,5	2,64	80,3	690
	4,5	3,00	82,5	680
	5,5	3,30	83,4	680
AS-315	0	0,00	28,3	770
	2	1,86	61,1	810
	3,5	2,53	74,8	810
	4,5	2,81	77,5	830
	5,5	2,96	80,1	820

Vuohenhernemilox-massojen valkaisuksen tulokset

Keittoonro	H ₂ O ₂ annos, %	H ₂ O ₂ kulutus, %	Vaaleus, %	Viskositeetti dm ³ /kg
AS-307	0	0,00	19,8	790
	2	1,95	30,1	870
	3,5	3,10	55,6	820
	4,5	3,60	62,3	840
	5,5	4,03	67,8	810
	6,5	4,45	73,8	810
AS-311	0	0,00	16,8	720
	2	1,99	52,5	780
	3,5	3,33	77,2	680
	4,5	3,83	82,4	650
	5,5	4,09	84,7	630
	6,5	4,29	86,5	630
AS-312	0	0,00	17,9	820
	2	1,99	54,3	890
	3,5	3,16	77,2	810
	4,5	3,54	81,6	770
	5,5	3,79	84,2	750
	6,5	4,01	85,6	750
AS-313	0	0,00	16,6	680
	2	1,98	60,9	750
	3,5	3,14	80,3	670
	4,5	3,65	82,6	630
	5,5	3,94	85,2	620
	6,5	4,13	85,6	610
AS-314	0	0,00	16,2	710
	2	1,99	53,0	740
	3,5	3,06	76,3	710
	4,5	3,46	80,6	710
	5,5	3,68	83,6	700
	6,5	3,78	84,9	690
AS-317	0	0,00	22,9	730
	2	1,81	46,3	790
	3,5	2,40	75,6	780
	4,5	2,60	78,6	760
	5,5	2,82	81,0	750
	AS-318K	0	0,00	23,7
2		1,83	59,3	700
5,5		2,78	86,5	670
AS-319K	0	0,00	20,5	730
	2	1,97	64,3	760
	3,5	2,78	84,0	710
	4,5	2,97	87,0	710
	5,5	3,14	88,0	700
	AS-320K	0	0,00	18,3
2		1,97	49,8	770
3,5		2,78	77,1	660
4,5		2,98	82,3	650
5,5		3,08	84,5	650

Milox-menetelmällä valkaistujen ruohohydroksidi- ja ruohofosfaattimassojen valkaisun tulokset

Massa	PFA-vaihe °C/aika	H2O2 annos, %	H2O2 kulutus,	Vaaleus, %	Viskositeetti dm ³ /kg
NaOH	80/3h	0	0,00	19,8	1060
		1	1,00	41,4	870
		4	3,52	70,0	700
		6	4,24	76,3	670
Na3PO4, 1	80/3h	0	0,00	19,9	1000
		1	1,00	24,0	840
		4	3,42	69,4	740
		6	4,17	74,9	740
		7	4,34	76,0	750
Na3PO4, 2	80/3h	0	0,00	19,4	1010
		1	1,00	22,3	820
		4	3,42	67,9	760
		6	4,10	74,0	760
		7	4,29	74,3	770
Na3PO4, 1	20/2vrk	0	0,00	19,9	1000
		1	1,00	31,2	860
		4	3,05	54,9	830
		6	3,58	69,3	790
		7	3,71	73,0	800
Na3PO4, 2	20/2vrk	0	0,00	19,4	1010
		1	1,00	35,6	880
		4	2,81	53,2	880
		6	3,29	68,7	850
		7	3,42	70,2	850
Na3PO4,2		0	0,00	19,4	1010
		3	2,99	25,0	960
		5	4,98	32,9	
		6	5,93	37,6	910
Na3PO4,2,Q		0	0,00		
		3	2,97	24,3	950
		5	4,96	34,9	
		6	5,95	42,2	910

Osa 5. Ruokohelven etanoliikeitto

Del 5. Etanolkokning av rörflen

Part 5. Ethanol pulping of reed canary grass

Tom Hultholm & Bruno Lönnberg

Tiivistelmä

Avainsanat: IDE-keitto, TCF-valkaisu, Phalaris arundinacea, paperin ominaisuudet, massan ominaisuudet, jäteliemi

Tässä osaprojektissa tutkittiin erilaisten etanolipohjaisten sellumenetelmien soveltuvuutta, kun raaka-aineena käytetään ruokohelpeä. IDE-menetelmä näyttää olevan paras vaihtoehto silikaattipitoisille nonwood-kasveille. Laboratoriotulokset osoittivat, että IDE-menetelmällä voidaan valmistaa kuitumassoja, jotka lujuutensa ja valkaistavuutensa puolesta soveltuvat hienopaperin raaka-aineeksi. Yksinkertaisin etanoliprosessi, autokatalysoitu etanolikeitto, jossa raaka-aine keitetään etanolissa ilman lisäaineita, tuottaa massoja, joiden jäännösligniinipitoisuus on korkea ja lujuusominaisuudet verraten heikot. Näin tuotetut massat eivät sovellu hienopaperin valmistukseen.

IDE-prosessi jakautuu imeytys-, depolymerointi- ja ekstrahointivaiheisiin. Imeytysvaiheessa raaka-aine imeytetään voimakkaassa natriumkarbonaattiliuoksessa. Depolymerointivaiheessa imeytetty ra-

ka-aine keitetään etanoli-vesiliuoksessa bulkkidelignifioinnin aikaansaamiseksi. Prosessin kolmannessa vaiheessa ekstrahoidaan keitetystä massasta depolymeroitua ligniiniä tuoreella vesi-etanoliliuoksella.

Massanvalmistus nonwood-raaka-aineista IDE-menetelmällä saattaa olla taloudellisesti kannattavaa pienehkössä mittakaavassa, jolloin raaka-aineen kuljetus ja varastointi voidaan helposti hallita. Kemikaalien talteenottoa on pystytty yksinkertaistamaan luopumalla natriumhydroksidin käytöstä, jolloin kaustisointia ei tarvita. Prosessi ei myöskään sisällä rikkiä. Silikaatit liukenevat imeytysvaiheessa. Tällöin silikaatti voidaan poistaa selektiivisesti ja mustalipeän haihduttaminen ja poltto käy helpommin.

IDE-prosessilla voidaan ruokohelven lisäksi valmistaa kuitumassoja mm. oljesta, järviruóosta ja pellavasta.

Sammanfattning

Nyckelord: IDE kokning, TCF blekning, Phalaris arundinacea, pappersegenskaper, massaegenskaper, avlut

Avsikten med detta delprojekt har varit att undersöka olika etanolbaserade kokmetoders lämplighet för framställning av fibermassor av rörflen. Av de undersökta kokmetoderna verkar IDE-metoden vara den bäst lämpade för rörflen och andra silikathaltiga råmaterial. Preliminära laboratorieresultat har visat, att man med den alkaliska IDE-metoden erhåller rörflensmassor med egenskaper (styrka och blekbarhet) som gör dem lämpade för finpappersframställning. Den enklaste etanolprocessen, dvs autokatalyserat etanolkok, ger massor med mycket hög restligninhalt och relativt låg styrka, varför de inte är särskilt väl lämpade för finpapper.

IDE-processen kan indelas i tre olika steg. Dessa är Impregneringssteget, Depolymeriseringssteget samt Extraktionssteget. I det första steget impregneras råmaterialet med en stark Na_2CO_3 -lösning. I det efterföljande depolymeriseringssteget "kokas" det impregnerade gräset i en etanol-vattenblandning varvid bulkdelignifiering inträffar. I de avslutande

extraktionsstegen, eventuellt bara ett steg, extraheras ytterligare en del av det kvarvarande degraderade ligninet ur råmaterialet med färsk etanolvattenblandning.

Med IDE-metoden torde massaframställning av agrogrödor vara ekonomiskt lönande i liten skala. Därmed kan transporten och lagerhållningen av råmaterialet bemästras, vilka vid stora produktionsanläggningar torde blir problematiska. Alkaliåtervinningen har kunnat förenklas genom att man avstår från användningen av NaOH , vilket utesluter kausticeringsanläggningen. Ytterligare bör nämnas att processen inte innehåller svavel. Silikatet lakas ur råmaterialet i processens första steg, dvs impregneringssteget. Detta ger nya möjligheter för ett selektivt avlägsnande av silikatet.

IDE-processen har visat sig fungera även för andra nonwood material än rörflen. Bl a har vetealm, vass och lin framställts med IDE. Resultaten för vetealm har varit utomordentligt goda.

Abstract

Key words: IDE cooking, TCF bleaching, Phalaris arundinacea, paper properties, pulp properties, spent liquor

The objective of this subproject was to study the applicability of different ethanol-based pulp methods to reed canary grass (*Phalaris arundinacea*). Of these, the IDE method seems to be the most appropriate for silicate-bearing non-wood plants. The laboratory results showed that, in terms of strength and bleachability, the fibre pulps produced with the IDE method can be used as raw material of fine paper. The simplest ethanol process, autocatalytic ethanol cooking, in which the raw material is cooked in ethanol without additives, produces pulps with a high residual lignin concentration and rather low strength. They are not, therefore, appropriate for fine paper production.

The IDE process has three stages: impregnation, depolymerization and extraction. In the first stage, the raw material is impregnated in strong sodium carbonate solution. In the depolymerization stage, the impregnated

raw material is cooked in ethanol-water solution to induce bulk delignification. In the third stage, the depolymerized lignin is extracted from the cooked pulp with a fresh ethanol-water solution.

Production of pulp from non-wood raw material with the IDE method may be economically viable at a small scale, when transport and storage of the raw material can be managed fairly easily; it would be more difficult for big production units. Recovery of chemicals has been simplified by forgoing the use of sodium hydroxide and so making causticization unnecessary. The process does not contain sulphur. Silicates are dissolved at the impregnation stage and can thus be removed selectively, which facilitates the evaporation and burning of black lye.

Fibre pulps can be produced not only from reed canary grass but also from straw, the common reed (*Phragmites communis*) and flax with the IDE process.

Sisällys

Tiivistelmä	97
Sammanfattning.....	98
Abstract	99
1 Johdanto	103
2 IDE-prosessi.....	103
3 Keittotulokset	105
3.1 Autokatalysoitu etanolikeytto	105
3.2 IDE-keitot	105
3.2.1 Imeytysvaihe.....	105
3.2.2 Depolymerisointivaihe	106
3.3 Raaka-aineen fraktiointi.....	106
4 Vehnänöljen IDE-keitot.....	106
5 Ruokohelvestä valmistetun IDE-massan valkaisu	107
6 Seosarkkien ominaisuudet	107
7 Yhteenveto.....	107
Kirjallisuus	108
LIITTEET	
1 Taulukot 1–7	
2 Kuvat 2–21	

1 Johdanto

Metsättömissä maissa on jo kauan käytetty nonwood-kasveja kuitumassojen valmistukseen. Soodamenetelmä on yleisin keittomenetelmä. Tuotantolaitokset ovat yleensä pieniä ja vanhanaikaisia. Pienimmissä laitoksissa saattaa kemikaalien talteenotto puuttua kokonaan tai ainakin alkalien talteenotto on riittämätön erilaisista tuotantovaikeuksista johtuen. Tuotantovaikeudet aiheutuvat silikaateista, jotka liukenevat raaka-aineesta alkalisessa keitossa. Silikaateista johtuvat vaikeudet on hyvin dokumentoitu ja niitä on kemikaalikierron jokaisessa vaiheessa (Hu & Pu 1990). Riittämätön alkalien talteenotto aiheuttaa ympäristö- ja taloudellisuusongelmia.

Perinteisten keittomenetelmien sopimattomuus agrokuiduille on viime aikoina lisännyt kiinnostusta uusia keittomenetelmiä kohtaan. Italian Foggiassa toimii tehdas, joka keittää olkea natriumkarbonaattiliuoksessa (natriumhydroksidi korvauskemikaalina) erityisessä ”turbo-pulper” keittimessä happikaasupaineen alaisena (Fiala & Nardi 1985). Croonin (1995) mukaan massa voidaan valkaista 80 ISO-vaaleuteen ilman kloorikemikaaleja ja veden kulutus ja vesipäästöt ovat erittäin pienet. Pohjois-Amerikassa kehitettyä ALCELL-prosessin (autokatalysoitu etanolikeitto) soveltuvuutta erityyppisille yksivuotisille kasveille on myös testattu (Winner *et al.* 1991). MILOX-prosessilla (keitto muurahais- ja vetyperoksidin seoksessa) on myös onnistuttu valmistamaan kuitumassoja mm. ruokohelvestä ja järviruo’osta.

Åbo Akademiassa on kehitetty etanolia käyttävä alkalinen menetelmä, ns. IDE-prosessi, jolla pystytään valmistamaan havupuusta kuitumassaa (Backman *et al.* 1994). Tästä menetelmästä on muunnettu sopiva massanvalmistusmenetelmä mm. oljelle ja ruokohelvelle. Laboratoriokokeissa on saatu rohkaisevia tuloksia sellunsaannosta ja jäännösligniiniipitoisuudesta (Lönnerberg *et al.* 1994).

2 IDE-prosessi

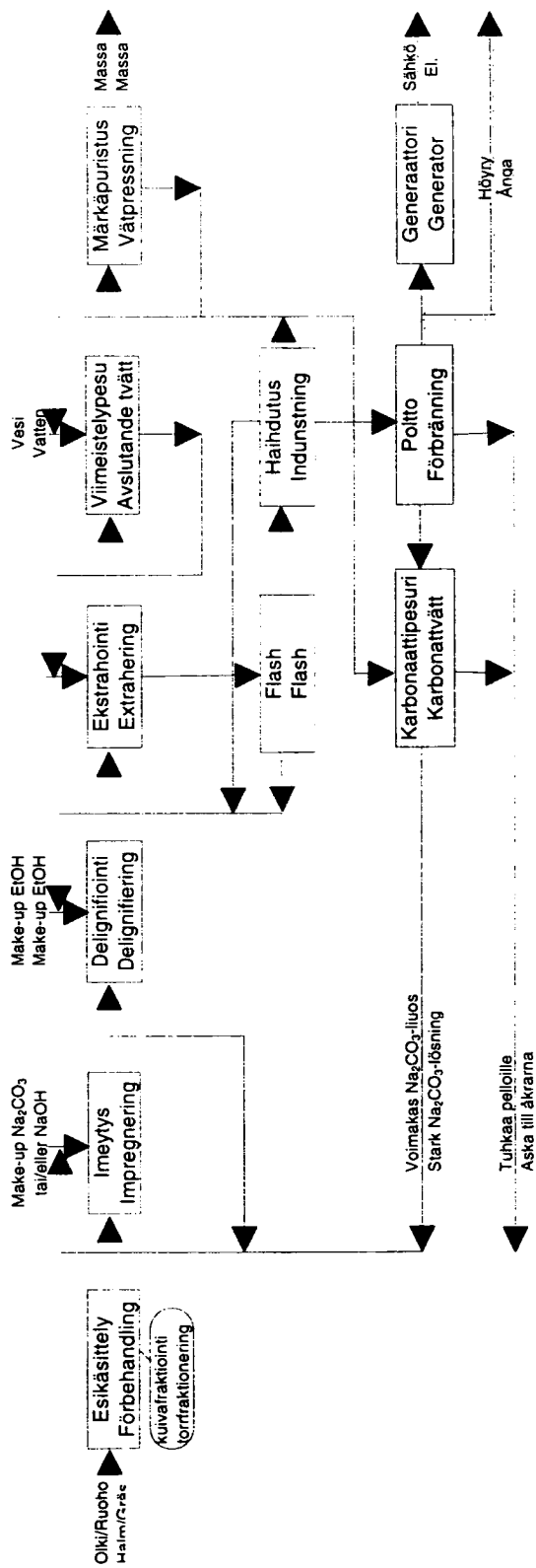
IDE-prosessi on kolmivaiheinen prosessi, jossa raaka-aine ensin imeytetään voimakkaassa natriumkarbonaattiliuoksessa (imeytysvaihe eli 3-vaihe). Imeytettyä raaka-ainetta depolymeroidaan tämän jälkeen vesi-etanoliseoksessa (depolymerointivaihe eli D-vaihe). Prosessin kolmannessa vaiheessa, ekstrahointivaiheessa (E-vaiheessa), raaka-aine lopulta ekstrahoidaan tuoreella vesi-etanoliliuoksella tai pelkällä vedellä. Yksivuotisille kasveille tarkoitetun IDE-prosessin kaavio on esitetty kuvassa 1.

Tehtaalle tuleva raaka-aine (olki, ruoho) tulee ensin kuivafraktioita, jotta suurin osa lehtimateriaalista saadaan poistetuksi. Tämän jälkeen raaka-aine imeytetään natriumkarbonaattiliuoksessa. Imeytysvaiheessa pH on korkea, ja suurin osa raaka-aineen silikaatista liukenee. Imeytysvaihe toimii siis myös desilikoitavaiheena. Imeytysolosuhteet ovat tyypillisesti 100–120 °C ja 30–120 min.

Imeytysvaiheen jälkeen seuraa depolymerointivaihe, jossa bulkkidelignifiointi tapahtuu. Keittoliuoksena käytetään vesi-etanoliliuosta (n. 50 p-%). Yksivuotisille kasveille on 150–170 °C riittävän korkea lämpötila. Alle 160 °C lämpötiloissa keiton paine pysyttelee alle 10 baarin arvoissa. Painekestävyydeltään normaalit keittoastiat sopivat siis suoraan tähän prosessiin.

Depolymerointivaiheen jälkeen keittoliuos syrjäytetään tuoreella etanolilla tai vedellä. Tuoreella etanolilla tehostuu depolymeroidun ligniinin ekstrahointi massasta. Käytännössä ekstrahointi tapahtuu vastavirtaperiaatteella, jolloin massa lopuksi pestään vedellä. Lämpötilaprofiili on ekstrahointivaiheessa laskeva ja vastaa loppuvaiheessa ”high-heat”-pesun lämpötilaa.

IDE-prosessi on siis rikitön ja natriumhydroksiditon massanvalmistusprosessi. Tämä yksinkertaistaa kemikaalien kiertoa. D- ja E-vaiheiden mustalipeä haihdutetaan etanolin erotuksen jälkeen. Etanoli sisältää mm. metanolia sekä muurahais- ja etikahappoa, jotka joudutaan poistamaan.



Kuva 1. IDE-massatehtaan yleiskaavio.
Figur 1. Ett allmänt schema över en IDE -massafabrik.

Haihdutettu mustalipeä voidaan polttaa esimerkiksi leijupetikattilassa, josta natriumkarbonaatti voidaan ottaa talteen lentotuhkana. Natriumkarbonaatti palautetaan pesun jälkeen imeytysvaiheeseen. Silikaatit ja muut epäorgaaniset yhdisteet kannattaa myös poistaa tuhkana. Pienen mittakaavan tehtaassa tuhka voitaisiin palauttaa pelloille.

Make-up alkalia voidaan lisätä natriumhydroksina I- tai D-vaiheissa. Tämä parantaa silikaatin poistumista I-vaiheessa ja D-vaiheen delignifointia.

Koska IDE-prosessi on etanolipohjainen, prosessivettä on vastaavasti vähemmän. Mikäli tuotetaan pelkästään valkaisematonta massaa ja prosessivesi haihdutetaan, IDE-massatehdas on lähes jätteen. Massa valkaistaan tällöin lähistöllä olevassa valkaisulinjassa, jonne se kuljetetaan märkänä. Valkaisun investointikustannukset eivät tällöin kohdistu IDE-tehtaaseen, eikä tarvita vedenpuhdistamoja eikä kuivauskonetta. Koska IDE-massan silikaattipitoisuus on alhainen, silikaattien liukeneminen alkalisissa valkaisuvaiheissa on vähäistä. Tämä on välttämätön edellytys valkaisimon vesikiertojen sulkemiselle.

3 Keittotulokset

Seuraavassa esitetään tulokset autokatalysoiduista etanolikeitoista sekä IDE-keitoista. Keitto-olot ja tulokset ovat taulukoituina liitteessä 1. Raaka-aineena käytettiin kevätkorjattua ruokohelpeä (Vöyri 1994). Sama ruohoerää käytettiin projektin pilot-kokeessa. Raaka-aine oli fraktioimatonta ellei toisin mainita.

3.1 Autokatalysoitu etanolikeitto

Aikaisemmat kokeet ovat osoittaneet, että autokatalysoitu etanolikeitto tuottaa massoja, joiden jäännösligniinipitoisuus on erittäin korkea. Sama päti myös ruokohelpeä

raaka-aineena käytettäessä. Koetulokset ilmenevät liitteen taulukosta 1 sekä liitteen kuvasta 2. Massojen jäännösligniinipitoisuus (klooriluku) oli korkea. Siksi niitä ei valkaistu hienopaperimassoiksi. Niiden soveltuvuutta muihin paperi- ja kartonkilaituihin ei tässä tutkimuksessa selvitetty.

3.2 IDE-keitot

Koetulokset esitetään kahdessa osassa. Ensimmäisessä käsitellään imeytysvaihetta ja sen olojen vaikutusta keittotulokseen. Toisessa osassa käsitellään depolymerointivaihetta.

IDE-prosessin peruskonsepti on seuraava:

Imeytys: 0,5 mol natriumkarbonaatti/l, 100 °C, 30 min

Keitto: 50 p-% etanoli, 160 °C, 60 min

Ekstrahointi: 50 p-% etanoli, 120 min (syrjäytys 60 min välein).

Keitto-olot ilmenevät liitteen taulukosta 2.

3.2.1 Imeytysvaihe

I-vaiheessa tutkittiin natriumkarbonaatin konsentraatiota, lämpötilaa ja aikaa. Liitteen 2 kuvista 3–9 ilmenee näiden muuttujien vaikutus massojen saantoon, määrään, kloorilukuun sekä tuhka- ja silikaattipitoisuuteen.

Na₂CO₃-pitoisuus

Natriumkarbonaattipitoisuus vaikuttaa ratkaisevasti massan ominaisuuksiin. Erittäin määrää ja klooriluku jäävät korkeiksi alhaisilla karbonaattipitoisuuksilla. Korkeampi karbonaattipitoisuus taas alentaa massan tuhka- ja silikaattipitoisuutta. Liuoksen pH-arvo riippuu karbonaattipitoisuudesta, ja korkea pH tehostaa silikaatin liukenemistä. Koska massan silikaattipitoisuuden pitää olla mahdollisimman alhainen, peräti 0,5 M, imeytysliuos lienee välttämätön.

Imeytysaika ja -lämpötila

Imeytysvaiheen pidentäminen ja lämpötilan nostaminen verrattuna IDE-prosessin peruskonseptiin ei ratkaisevasti vaikuta rejektin määrään tai massan kloorilukuun. Sen sijaan massan tuhka- ja silikaattipitoisuutta nämä muutokset alentavat.

Natriumkarbonaatin kulutus

Imeytyksen jälkeen imeytysliuos valutetaan keittimestä. Raaka-aine sitoo kuitenkin osan imeytysliuksesta, joka siten kulkeutuu keittoon. Mukana siirtyvä karbonaatti pitää lopulta ottaa talteen mustalipeää polttamalla. Suositeltavaa on, että keittoon jäävän imeytyslioksen määrä olisi mahdollisimman alhainen. Liitteen 2 kuvasta 10 tämä ilmenee suhteessa imeytyskonsentraatioon. Imeytyskonsentraatiolla 0,5 M karbonaatin kulutus on 225 g/kg ruohoa. Mikäli imeytyslioksen poistumista raaka-aineesta tehostetaan puristamalla, voidaan karbonaatin kulutusta alentaa tasolle 192 g/kg ruohoa. Massan ominaisuudet pysyvät lähes ennallaan.

3.2.2 Depolymerointivaihe

D-vaiheen etanolipitoisuuden sekä keston ja lämpötilan vaikutusta keittoon tutkittiin. Muuttujien vaikutus massaominaisuuksiin nähdään liitteen kuvista 11-18. Imeytysvaiheen olot olivat samat kuin peruskonseptissa ellei toisin ole ilmoitettu.

Etanolipitoisuus

Etanolipitoisuus vaihteli 0–80 p-% (Liite 2/Kuva 11). Optimi löytyy alueelta 30–60 %. Tällä alueella erot ovat pienet (Liite 2/Kuva 12, 0,4 M imeytyskonsentraatio) ja saattavat johtua raaka-aineen heterogeenisuudesta.

Depolymerointilämpötila ja -aika

Lämpötilan nosto alensi massan kloorilukua. Rejektin pitoisuus aleni ja lajiteltu saanto pysyi samana. Keittoaikaa pidentämällä saavutetaan samat edut. Peruskonseptiin verrattuna saavutetaan sama tulos pidentämällä keittoa 60 minuutista 120 minuuttiin kuin nostamalla keittolämpötilaa 160°C:sta 180°C:seen.

Massan tuhka- ja silikaattipitoisuudet eivät olennaisesti muuttuneet D-vaiheen oloissa; suurin osa silikaatistahan olikin poistunut jo imeytysvaiheessa.

3.3 Raaka-aineen fraktiointi

Fraktioimaton ruokohelpi sisältää runsaasti lehtiainesta, joka ilmenee massan alhaisena suotautuvuutena (korkeana SR-lukuna). Samalla keittosaanto jää alhaiseksi. Tämä selvisi, kun fraktioitua ja fraktioimatonta ruokohelpeä keitettiin samoissa olosuhteissa (peruskonsepti). Massan SR-luku laski 10 yksiköllä 25:een. Samalla lajiteltu saanto nousi 43,1 %:sta 51,1 %:iin ja kokonaissaanto 45,9 %:sta 56,4 %:iin. Klooriluku nousi vastaavasti 3,1:stä 3,4:ään.

4 Vehnänoljen IDE-keitot

Myös vehnänolkea keitettiin IDE-menetelmällä. Tulokset olivat erittäin positiivisia (Hultholm *et al.* 1995). Tulokset olivat samansuuntaiset kuin ruokohelvellä ja raportoidaan tässä yksinomaan liitteen 1 taulukossa 2.

5 Ruokohelvestä valmistetun IDE-massan valkaisu

IDE-keitetyllä ruokohelpimassalla tehtiin ainoastaan alustava valkaisukoe. Kolmea valkaisu-sekvenssiä tutkittiin. Ne olivat DEopD (klooridioksidi, alkaliuutto), OQPP (happi, peroksidi) sekä QPaaPP (peretikkahappo, peroksidi). Valkaistiin kaksi massaa, joilla oli eri ligniinipitoisuudet. Valkaisuolot nähdään liitteen 1 taulukosta 5.

Valkaistuista massoista valmistettiin laboratorioarkkeja, joiden optisia ominaisuuksia ja lujuuksia mitattiin (Liite 1/taulukko 6). Paras valkaisu-tulos saavutettiin DEopD-sekvenssillä, n. 79 %:n ISO-vaaleus. TCF-sekvensseistä QPaaPP-sekvenssi näytti toimivan parhaiten, mutta ISO-vaaleus jäi alle 70 %. Optimointia ei voitu suorittaa, mistä johtuen vaaleudet jäivät alhaisiksi kautta linjan.

6 Seosarkkien ominaisuudet

Jotta saataisiin alustava käsitys siitä, voiko IDE-keitetty ruokohelpimassa korvata koivusulfaattimassaa hienopaperissa, tehtiin seosarkkeja havu-, koivu- ja ruokohelpimassoista. Seosarkit sisälsivät 35 % pitkää kuitua valkaistuna havusulfaattimassana (SBK) ja 65 % lyhyttä kuitua valkaistuna lehti- eli koivusulfaattimassana (HBK) ja/tai valkaistuna ruokohelpimassana. Ruokohelpimassa oli keitetty IDE-peruskonseptin mukaan ja valkaistu DEopD-sek-

venssillä. SR luku oli 35. Havu- ja koivumassat jauhettiin Valley-jauhimesta SR-lukuun 22 ja 32.

Ruokohelven osuus lyhyestä kuidusta vaihteli 0:sta 100 %:iin. Arkkien optiset ominaisuudet ja lujuudet mitattiin. Tulokset nähdään liitteen 1 taulukosta 7 sekä liitteen 2 kuvista 18–21. Kokeemme perusteella arkkien ominaisuudet eivät oleellisesti muutu, kun koivumassaa asteittain korvataan ruokohelpimassalla.

7 Yhteenvedo

Osaprojektin tavoitteena oli kehittää etanolipohjainen keittomenetelmä ruokohelvelle ja muille yksivuotisille kasveille. Menetelmän tulisi olla mahdollisimman yksinkertainen ja toteutettavissa taloudellisesti pienehkössä mittakaavassa. Tuotetun massan tulisi soveltua hienopaperin raaka-aineeksi.

IDE-menetelmä osoittautui varteenotettavaksi vaihtoehdoksi. Prosessissa ei käytetä rikkiä eikä natriumhydroksidia, mikä yksinkertaistaa kemikaalien talteenottoa. Alkalisessa prosessissa raaka-aine imeytetään natriumkarbonaattiliuoksessa ennen varsinaista etanoli-keittoa. Tämä antaa massalle ”alkaliset ominaisuudet”.

IDE-massan ensimmäiset valkaisu-keet antavat aiheutta olettaa, että oloja optimoimalla voidaan saavuttaa 80 %:n ISO-vaaleus ECF-sekvenssillä, DEopD. Täysvalkaistun IDE-ruokohelpimassan valmistus ei liene vaikeaa. Laboratoriomitan arkkikokeet osoittivat myös, että IDE-ruokohelpimassalla voidaan korvata koivumassa (arkin peruskonsepti: 65 % pitkää kuitua, 35 % lyhyttä kuitua) arkkien ominaisuuksien merkittävästi muuttumatta.

Kirjallisuus

- Backman, M., Lönnberg, B., Ebeling, K., Henriksen, K. & Laxén, T.** 1994. Impregnation - Depolymerisation - Extraction Pulping. *Paperi ja Puu - Paper and Timber* 76: 644–648.
- Croon, I.** 1995. Straw and grass fibers. *European Papermaker*, December 1995: 18–19.
- Fiala, W. & Nardi, F.** 1985. The NACO Process. *Paper Technology and Industry*, March 1995: 75–79.
- Hu, C. & Pu, S.** 1990. Chemical recovery overview of the Chinese pulp and paper industry. *Pulp & Paper*, Canada 91: 163–169.
- Hultholm, T., Lönnberg, B., Nylund, K. & Finell, M.** 1995. The IDE-process: A new pulping concept for nonwood annual plants. *TAPPI Pulping Conference 1991*. *TAPPI Proceedings*, p. 85–89.
- Lönnberg, B., El-Sakhawy, M., Hultholm, T.** 1994. Ethanol pulping of pretreated non-wood fibre materials. *Proceedings of the Cellucon 1994*, Bangor, Wales, UK.
- Winner, S., Goyal, G., Pye, K., & Lora, J.** 1991. Pulping of agriculture residues by the ALCELL process. *TAPPI Pulping Conference 1991*, *TAPPI Proceedings*, p. 435–439

Taulukko 1. Autokatalysoitujen etanolikeittojen tulokset (ruokohelpi)**Tabell 1.** Kokresultat för autokatalyserade etanolkok av rörfilen.

Keitto	Lt	Aika	EtOH	AQ	Lajiteltu saanto	Koknais- saanto	Rejekti	Cl-luku
Kok nr	Temp °C	Tid min	EtOH p-/vikt-%	AQ %	Silat utb %	Tot. utb. %	Spet %	Cl-tal gCl/100g
SE-4	170	180	50	0,025	57	58,1	1,7	11,9
SE-3	180	180	50	0,025	53,1	53,5	0,8	10,1
SE-5	190	180	50	0,025	48	48,3	0,5	9,5
SE-1	180	60	50	0,025	46,2	61	14,7	15,6
SE-2	190	60	50	0,025	50,4	50,9	1,1	9,7

Taulukko 2. Ruokohelven IDE-keittojen olosuhteet.

Tabell 2. Kokbetingelser för IDE-kok av rörfilen.

Keitto Kok nr	Imeytys Impregnering				Depolymeri sointi Depolymeri sering	
	Aika Tid min	Lt Temp. °C	Konsentraa tio Konc mol/l	Lt Temp. °C	Aika Tid min	EtOH p-/vikt-%
si-5	30	100	0,1	160	60	50
si-4	30	100	0,2	160	60	50
si-3	30	100	0,3	160	60	50
si-2	30	100	0,4	160	60	50
si-1	30	100	0,5	160	60	50
si-13	30	100	0,4	160	60	30
si-10	30	100	0,4	160	60	35
si-9	30	100	0,4	160	60	40
si-8	30	100	0,4	160	60	45
si-2	30	100	0,4	160	60	50
si-11	30	100	0,4	160	60	55
si-12	30	100	0,4	160	60	60
si-16	30	100	0,4	150	60	50
si-2	30	100	0,4	160	60	50
si-14	30	100	0,4	170	60	50
si-15	30	100	0,4	180	60	50
si-2	30	100	0,4	160	60	50
si-18	60	100	0,4	160	60	50
si-19	90	100	0,4	160	60	50
si-20	120	100	0,4	160	60	50
si-29=si-1	30	100	0,5	160	60	50
si-23	30	110	0,5	160	60	50
si-24	30	120	0,5	160	60	50
si-25	30	130	0,5	160	60	50
si-29=si-1	30	100	0,5	160	60	50
si-26	30	100	0,5	160	90	50
si-27	30	100	0,5	160	120	50
si-6	30	100	0,5	160	60	50
si-7	30	100	0,4	160	60	50
si-21	60	100	0,5	160	60	50
si-22	30	100	0,5	160	60	50
si-28	30	100	0,5	160	60	50
si-17	30	100	0,5	160	60	50
si-30	30	100	0,5	160	60	0
si-31	30	100	0,5	160	60	20
si-32	30	100	0,5	160	60	40
si-33	30	100	0,5	160	60	60
si-34	30	100	0,5	160	60	80

Taulukko 3. IDE-keittojen tulokset (ruokohelpi)
Tabell 3. Kokresultat för IDE-kok av rörfilen.

Keitto	Laj. saanto	Rejekt	Kok. saanto	Cl-luku	Tuhka	Silikaatit
Kok nr	Silat utb. %	Spet %	Tot. utb. %	Cl-tal gCl/100g	Aska %	Silkater %
si-5	23,4	23,1	46,5	7,3	11,266	10,04
si-4	46,4	7,9	54,4	4,8	10,767	9,758
si-3	45,8	4,9	50,7	4,1	8,951	8,131
si-2	44,8	3,4	48,2	3,3	8,125	7,13
si-1	43	3,2	46,2	3,2	6,19	5,111
si-13	45,0	3,1	48,1	3,4		
si-10	47,0	3,3	50,3	3,1		
si-9	44,9	4,0	48,9	3,6		
si-8	44,9	3,1	46,0	3,6		
si-2	44,8	3,4	48,2	3,3		
si-11	47,4	2,8	50,2	3,3		
si-12	47,9	3,7	51,6	3,2	8,803	7,365
si-16	45,9	4,4	50,3	3,4	7,158	6,08
si-2	44,8	3,4	48,2	3,3	8,125	7,13
si-14	45,9	2,3	48,2	2,7	7,106	6,25
si-15	46,8	2,1	48,9	2,4	7,05	5,992
si-2	44,8	3,4	48,2	3,3	8,125	7,13
si-18	48,7	2,5	51,2	3,1	7,269	6,254
si-19	47,8	2,6	50,4	3	6,847	5,85
si-20	48,4	2,7	51,1	2,8	6,299	5,43
si-29	43,1	2,7	45,9	3,1	4,721	3,703
si-23	45,2	3,4	48,5	2,9	3,612	2,893
si-24	43,9	3,2	47,1	3	3,038	2,322
si-25	43,8	3,0	46,8	3	2,287	1,390
si-29	43,1	2,7	45,9	3,1	4,721	3,703
si-26	45,2	2,4	47,6	2,6	4,944	3,886
si-27	45,3	2,1	47,4	2,4	4,672	3,723
si-6	44,1	3,3	47,4	2,8		
si-7	41,8	2,3	44,2	3,1		
si-21	46,8	3,5	50,3	3,3	5,29	4,373
si-22	51,1	5,4	56,4	3,4	1,861	1,357
si-28	50,2	4,2	54,3	3,3	1,484	0,939
si-17	44,2	2,7	47,0	2,7	5,336	4,425
si-30	43	10	53	7,2	1,193	0,636
si-31	47	5,5	52,5	4,8	1,194	0,568
si-32	49,6	4,8	54,4	4	1,196	0,509
si-33	49,8	6,2	56	4,2	1,245	0,541
si-34	30,4	17,5	47,9	5,6	1,612	0,745

***) Huom./Komm.**

Puristus imeytyksen jälkeen/press efter imp.
vesieksraktio/vattenextraktion
häiriö/störning
Frakt.ruoho/Frakt.gräs
K₂CO₃-imeytys/impregn.

Taulukko 4. IDE-keittojen tulokset (vehnänolki).**Tabell 4.** Kokbetingelser och resultat för IDE-kok av vetehalm.

Keitto Kok nr	cNa ₂ CO ₃ cNa ₂ CO ₃ mol/l	cNaOH cNaOH mol/l	cEtOH cEtOH p-/vikt-%	Lt D-vaihe Temp. D °C	Saanto Utbyte %	Rejetti Spet %	Cl-luku Cl-tal gCl/100g
F1	0,5	0,125	50	170	54,9	18	1,1
F2	0,5	0	50	170	54,9	17	1,2
T1=F2	0,5	0	50	170	54,9	17	1,2
T2	0,5	0	50	160	56,5	21	2,1
T3	0,5	0	50	150	57,9	28	2,5
T4	0,5	0	50	140	58,0	36	3,2
T11=T3	0,5	0	50	150	57,9	28	2,5
T12	0,5	0	40	150	58,9	24	1,4
T13	0,5	0	30	150	55,8	26	1,8
T14	0,5	0	20	150	53,0	26	1,9
T15	0,5	0	10	150	53,0	34	2,4
T16	0,5	0	0	150	54,1	49	3,9
T21	0,8	0	40	150	55,8	20	1,7
T22	0,7	0	40	150	54,1	24	2,0
T23	0,6	0	40	150	56,7	20	1,9
T24=T12	0,5	0	40	150	58,9	24	1,4
T25	0,4	0	40	150	55,8	26	2,4
T26	0,3	0	40	150	57,9	3	2,9
T31	0,5	0	40	150	55,7	27	2,7
T32	0,5	0	40	150	56,3	30	2,9
T33	0,5	0	40	150	58,7	36	4,0
T34	0,5	0			76,0	100	15,3

Imeytysvaiheen olosuhteet (aika ja lämpötila) olivat kaikille keitoille samat, 30 min 100°C.

Impregneringsbetingelserna (tid och temperatur) var lika för alla kok, dvs 30 min. vid 100°C.

Jokaisen keittovaiheen vaikutus käy ilmi keitoista T31-T34. Keitto on lopetettu eri processivaiheiden jälkeen. Keitto T31 vastaa keittoa T12, mutta massaa ei ole liuotettu vesi-etanolinseoksessa (1:1) yön yli (n 18h)

Från kok T31-T34 ses inverkan av respektive processteg, då koket avbrutits efter de olika processtegen. Kok T31 motsvarar kok T12, men massan har inte legat i en blandning av vatten och etanol (1:1) över natten (ca 18h)

Taulukko 5. Olosuhteet eri valkaisu- ja blekkausvaiheissa.
Tabell 5. Betingelserna vid de olika blekkskeden.

Valkaisu- ja blekkausvaihe DE_{OP}D:

Valkaisu- ja blekkausvaihe	D	E _{OP}	D
Bleksteg			
Kemikaaliannostus	4 % akt. Cl	2 % NaOH	2 % akt. Cl
Kemikaliesätsning			
Aika / Tid (min)	60	60	60
Lt / Temp. (°C)	60	70	70
Pitoisuus / Konc.	10 %	10 %	10 %
Huom. / Anmärkn.		O ₂ 2 bar 0,5 % H ₂ O ₂	

Valkaisu- ja blekkausvaihe OQPP:

Valkaisu- ja blekkausvaihe	O	Q kelatointi kelatering	P ₁	P ₂
Bleksteg				
Kemikaaliannostus	O ₂ 8 bar	0,5 % DTPA	3 % H ₂ O ₂	2 % H ₂ O ₂
Kemikaliesätsning				
Aika / Tid (min)	60	60	60	60
Lt / Temp. (°C)	90	50 (70) ¹⁾	70	80
Pitoisuus / Konc.	10 %	2 %	10 %	10 %
Huom. / Anmärkn.	0,5 % MgSO ₄ 1,5 % NaOH		0,25 % MgSO ₄ 1,2 % NaOH ¹⁾ 0,25 % DTPA	0,25 % MgSO ₄ 0,5 % NaOH ²⁾ 0,25 % DTPA

¹⁾ 180 °C massalle 0,8 % NaOH

²⁾ 180 °C massalle 0,4 % NaOH

³⁾ Saavutettu lämpötila ainoastaan 50 °C

¹⁾ Vid blekningen av 180 °C-iga massan användes 0,8 % NaOH.

²⁾ Vid blekningen av 180 °C-iga massan användes 0,4 % NaOH.

³⁾ Temperaturen som nåddes var endast 50 °C

Valkaisu- ja blekkausvaihe QP_{AA}PP:

Valkaisu- ja blekkausvaihe	Q -Kelatointi Kelatering	P _{AA}	P ₁	P ₂
Bleksteg				
Kemikaaliannostus	0,5 % DTPA	2 % P _{AA}	3 % H ₂ O ₂	2 % H ₂ O ₂
Kemikaliesätsning				
Aika / Tid (min)	60	60	60	60
Lt / Temp. (°C)	50 (70) ⁵⁾	70	70	80
Pitoisuus / Konc.	2 %	10 %	10 %	10 %
Huom. / Anmärkn.	(pH = 5-6, H ₂ SO ₄)	0,25 % MgSO ₄ 0,25 % DTPA	0,25 % MgSO ₄ 1,6 % NaOH ³⁾ 0,25 % DTPA	0,25 % MgSO ₄ 1,2 % NaOH ⁴⁾ 0,25 % DTPA

³⁾ 180 °C massalle 1,2 % NaOH

⁴⁾ 180 °C massalle 0,5 % NaOH

⁵⁾ Saavutettu lämpötila ainoastaan 50 °C

³⁾ Vid blekningen av 180 °C-iga massan användes 1,2 % NaOH

⁴⁾ Vid blekningen av 180 °C-iga massan användes 0,5 % NaOH.

⁵⁾ Temperaturen som nåddes var endast 50 °C

Taulukko 6. Valkaisemattomasta sekä valkaistusta ruokohelpimassasta valmistettujen laboratorioarkkien ominaisuudet (Arkit ovat 100 % samaa massaa).

Tabell 6. Egenskaper hos laboratorieark framst llda av oblekt och blek rörlensmassa (Arken består till 100 % av en komponent).

Massa/valk.sekvenssi	Neliö-massa	Tiheys	Vaalus	Opasiteetti	Ilmanläp.	Repäisy-indeksi	Vetoindeksi
Massa / bleksekvens	Ytvikt	Densitet	Ljushet	Opacitet	Porositet	Rivindex	Dragindex
	g/m ²	kg/m ³	%	%	ml/min	mNm ² /g	Nm/g
Ruokohelpi/Rörflen 160°C ei valk/oblekt	59,7325	504,7106	33,05	97,19701	1695,5	5,906332	40,94644
Ruokohelpi/Rörflen 180°C ei valk/oblekt	59,53125	540,211	36,7375	96,75607	1413,875	6,255538	46,1102
Ruokohelpi/Rörflen 160°C DE _{op} D	59,66625	598,1579	78,825	76,44816	887,125	6,734125	34,30192
Ruokohelpi/Rörflen 180°C DE _{op} D	63,13	558,6726	79,1375	80,87099	1228,5	7,684144	40,51164
Ruokohelpi/Rörflen 160°C OQPP	63,5	391,8544	52,2625	90,01214	2300,375	8,179528	28,35958
Ruokohelpi/Rörflen 180°C OQPP	62,47625	401,7765	59,3	87,73694	2278,5	8,627578	26,73016
Ruokohelpi/Rörflen 160°C QP _{AA} PP	61,15375	540,4662	64,0875	81,2587	1990,375	7,211332	26,59962
Ruokohelpi/Rörflen 180°C QP _{AA} PP	60,99875	541,0089	67,5375	82,02957	1950,25	8,193611	33,18374
Havu / Barr (100 %)	63,19625	510,4705	71,825	77,92874	2039	18,14348	32,9002
Koivu / Björk (100 %)	63,02875	612,5243	82,2625	77,20163	593,25	6,685838	33,609

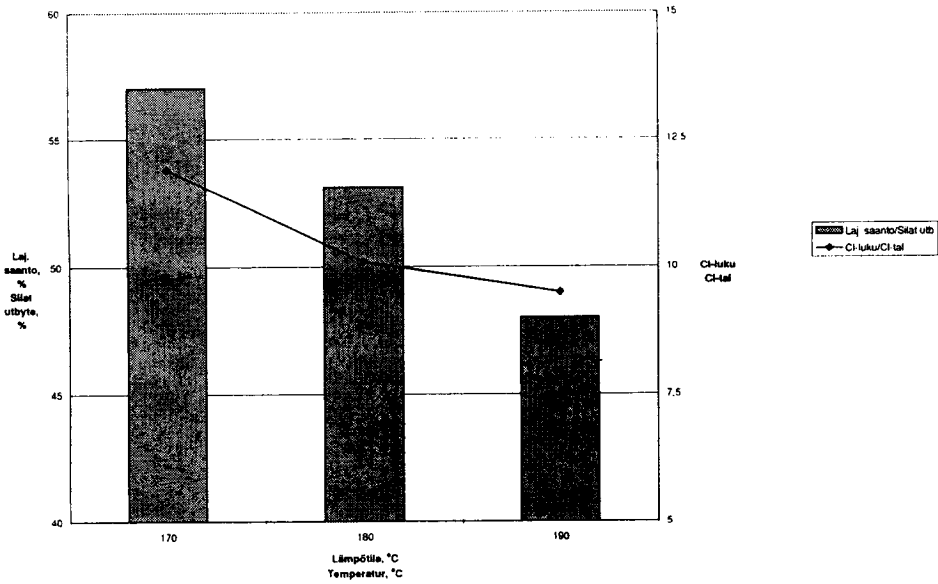
Taulukko 7. Seosarkkien ominaisuudet (35 % pitkää kuitua ja 35 % lyhyttä kuitua, koivua ja/tai ruokohelpeä).

Tabell 7. Egenskaper hos laboratorieark bestående av 35 % SBK och 65 % HBK och/eller blekt rörlensmassa.

Seosarkkeja	Neliö-massa	Tiheys	Vaalus	Opasiteetti	Ilmanläp.	Repäisy-indeksi	Veto-indeksi
Blandark	Ytvikt	Densitet	Ljushet	Opacitet	Porositet	Rivindex	Dragindex
35% havu, 65% lyhytkuitu	g/m ²	kg/m ³	%	%	ml/min	mNm ² /g	Nm/g
35% barr, 65% kortfiber							
100 % bj. 0 % gr.	63,68	566,044	77,4625	77,3076	1194,125	10,15704	28,80287
75 % bj. 25 % gr.	64,7062	575,422	77,4125	78,4479	1057,5	10,4503	35,26192
50 % bj. 50 % gr.	62,95	554,137	77,0875	77,8348	1272	10,11914	32,45962
25 % bj. 75 % gr.	63,2337	549,62	77,6125	79,0412	1466,5	10,53868	39,85214
0 % bj. 100 % gr.	62,1988	556,339	76,025	78,4634	1353,25	10,0838	34,37904

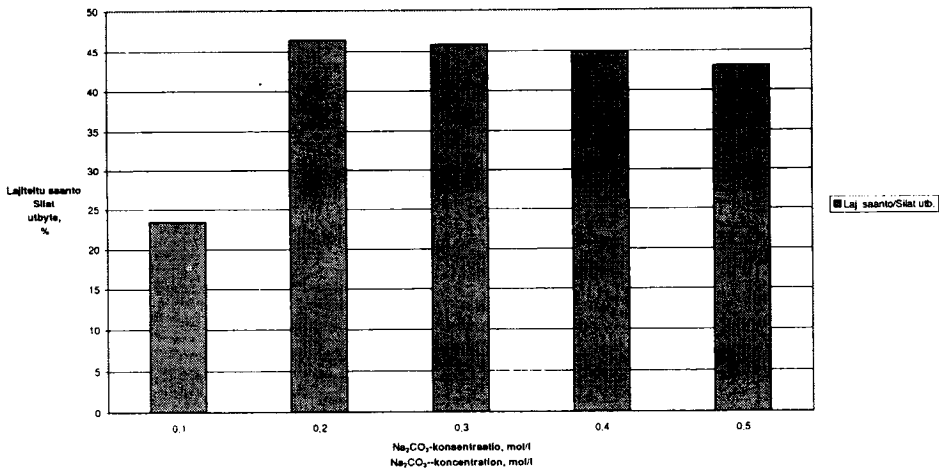
bj = HBK

gr = DEopD-blekt IDE-rörlensmassa



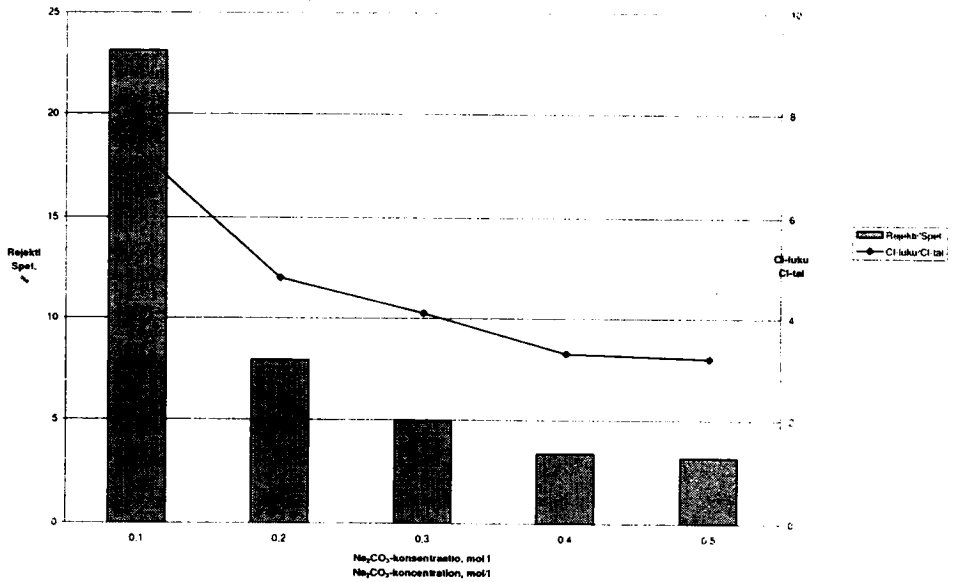
Kuva 2. Autokatalysoidun etanolikeiton lajiteltu saanto ja klooriluku suhteessa keittolämpötilaan (ruokohelpi).

Figur 2. Det silade utbytet och massans klortal som funktion av koktemperaturen (autokatalyserat etanolkok av rörfilen)



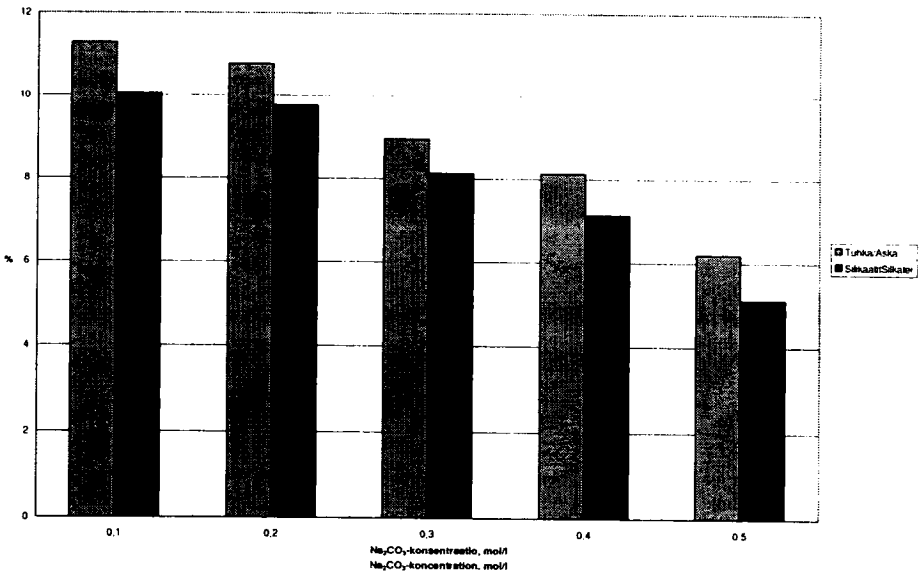
Kuva 3. Lajitellun saannon riippuvuus imeytyskonsentraatiosta.

Figur 3. Det silade utbytet som funktion av impregneringstemperaturen.



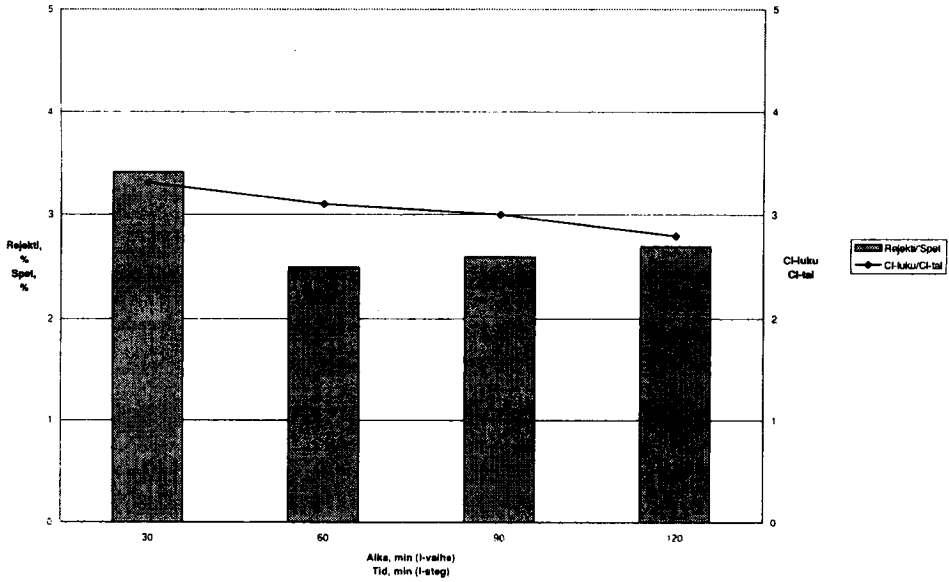
Kuva 4. Rejektin ja klooriluvun riippuvuus imeytyskonsentraatiosta.

Figur 4. Impregneringskoncentrationens inverkan på rejektandelen och massans klorhalt.



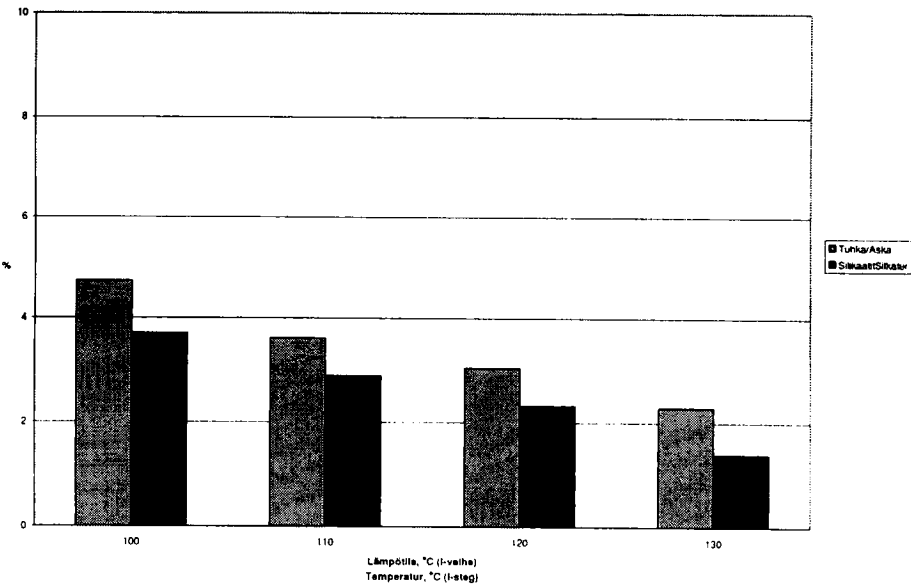
Kuva 5. Tuhka ja silikaatin osuus massasta suhteessa imeytyskonsentraatioon.

Figur 5. Impregneringskoncentrationens inverkan på massans ask- och silikahalt.



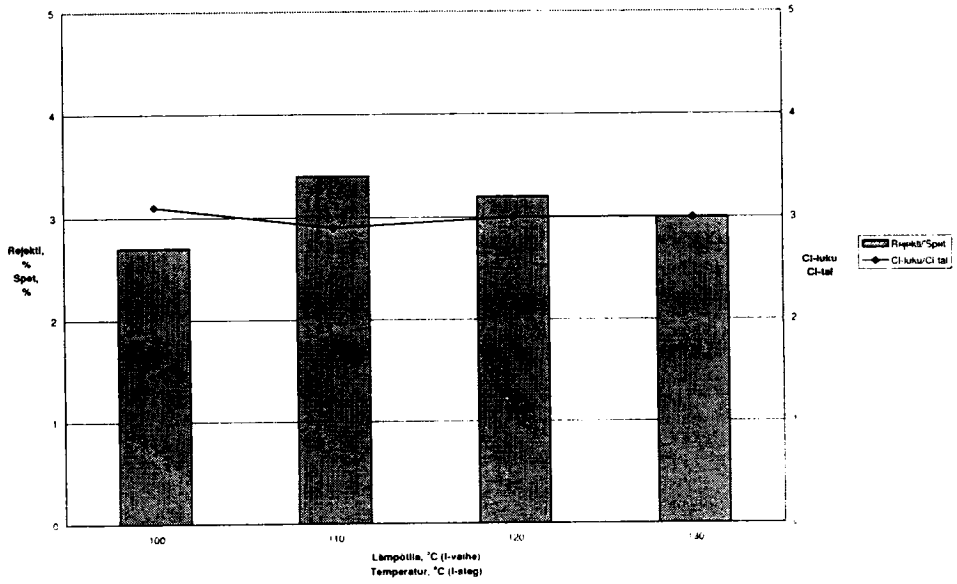
Kuva 6. Rejektin ja klooriluvun riippuvuus imeytysvaiheen pituudesta.

Figur 6. Impregneringstidens inverkan på rejektandelen och massans klorhalt

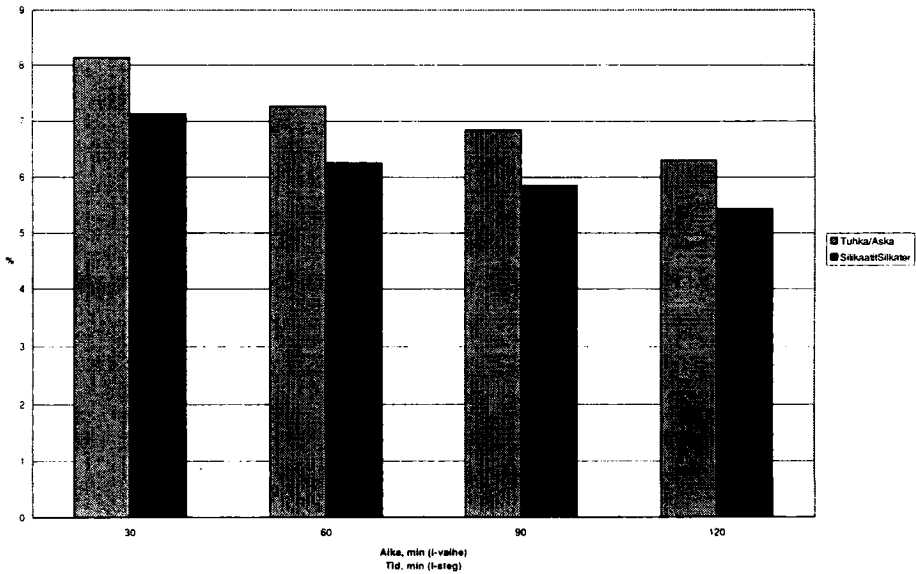


Kuva 7. Tuhka ja silikaatin osuus massasta suhteessa imeytysvaiheen pituuteen.

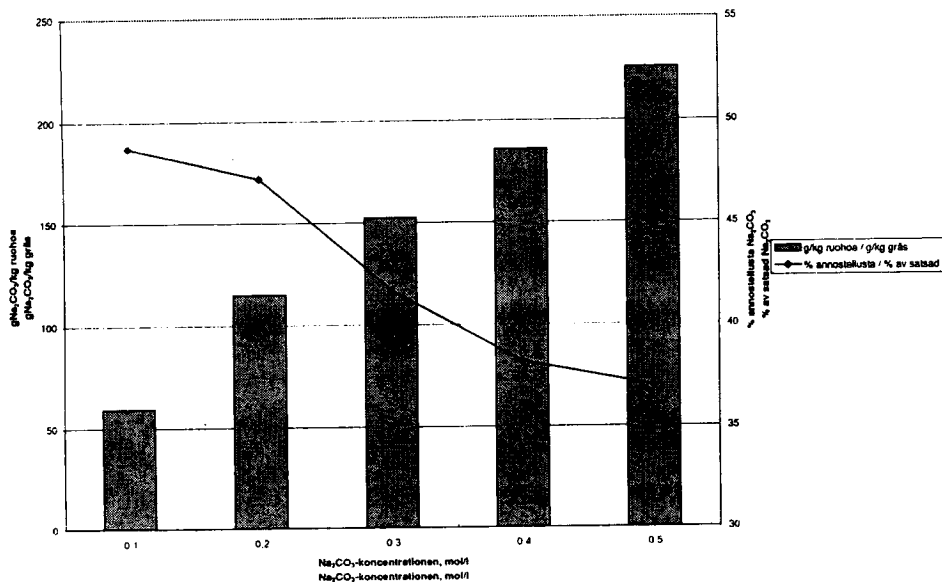
Figur 7. Impregneringstidens inverkan på massans ask- och silikathalt.



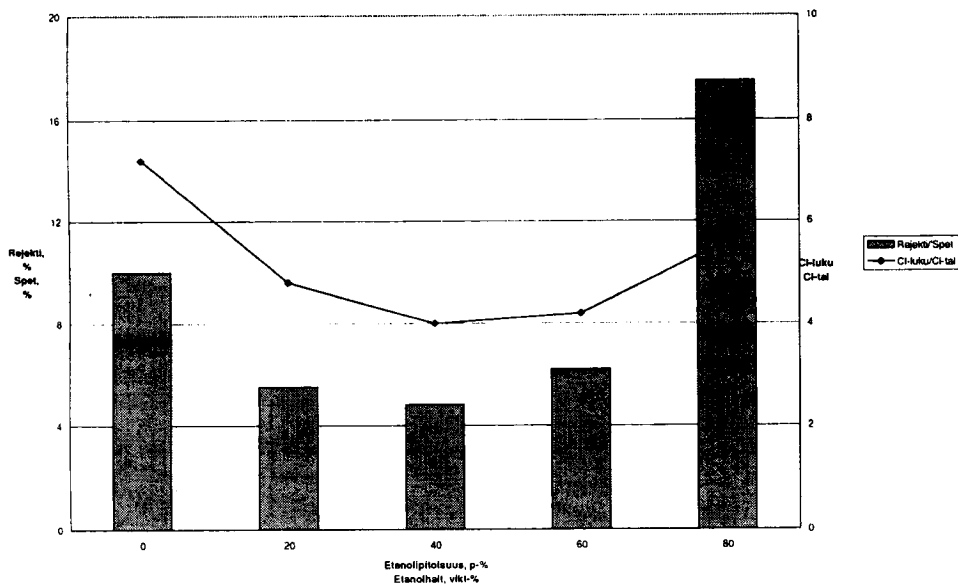
Kuva 8. Rejektin ja klooriluvun riippuvuus imeytysvaiheen lämpötilasta.
Figur 8. Impregneringstemperatures inverkan på rejektandelen och massans klorhalt



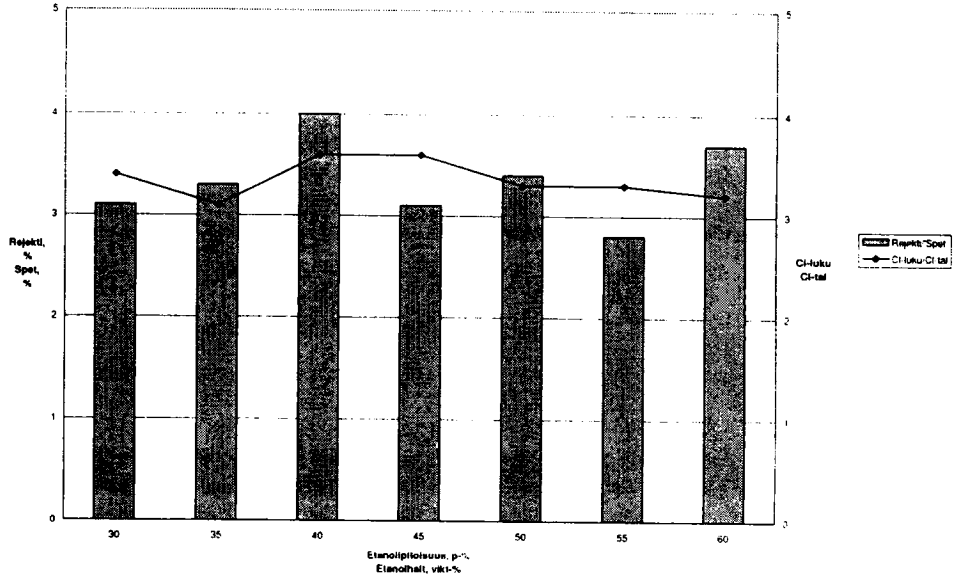
Kuva 9. Tuhkan ja silikaatin osuus massasta suhteessa imeytyslämpötilaan.
Figur 9. Impregneringstemperaturen på massans ask- och silikathalt.



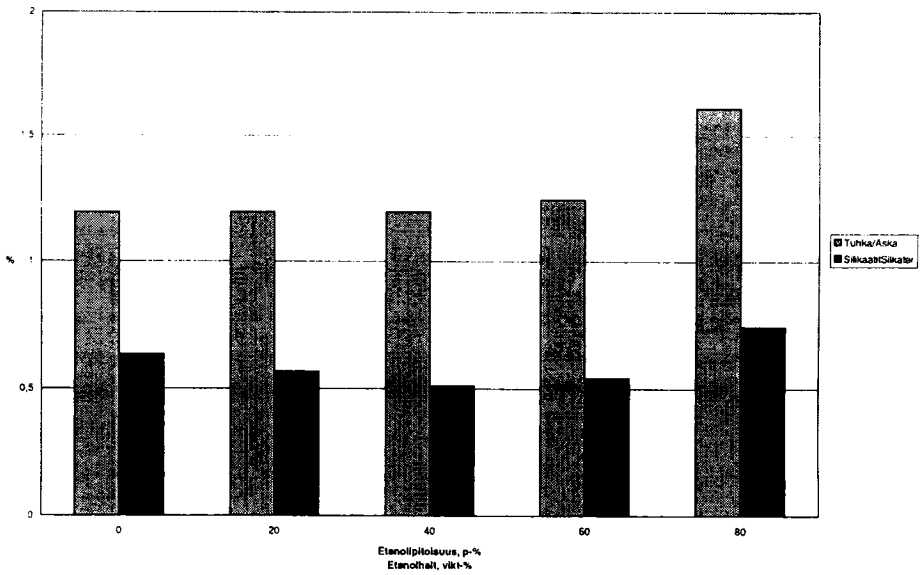
Kuva 10. Na-karbonaatin kulutus suhteessa imeytyskonsentraatioon.
Figur 10. Na-karbonatförbrukningen som funktion av impregneringskoncentrationen.



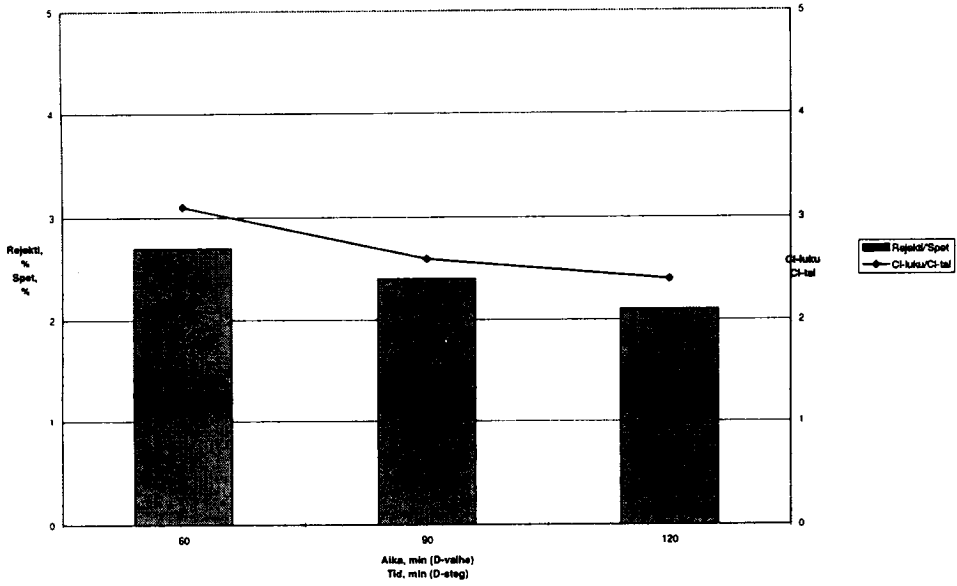
Kuva 11. Etanolipitoisuuden vaikutus rejektimäärään ja massan kloorilukuun.
Figur 11. Etanolhaltens inverkan på rejektandelen och massans klorlät.



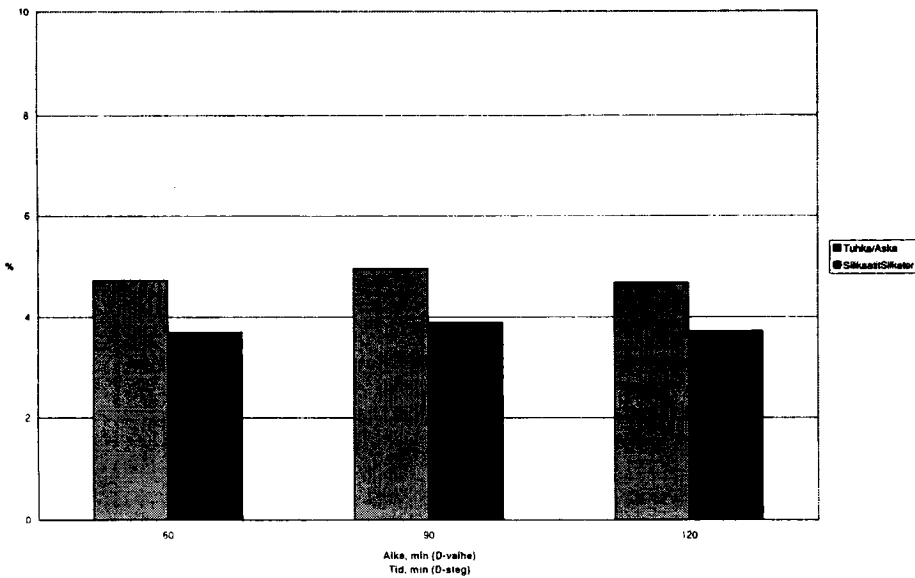
Kuva 12. Etanolipitoisuuden vaikutus rejehtimäärään ja massan kloorilukuun.
Figur 12. Etanolhaltens inverkan på rejehtandelen och massans klorital.



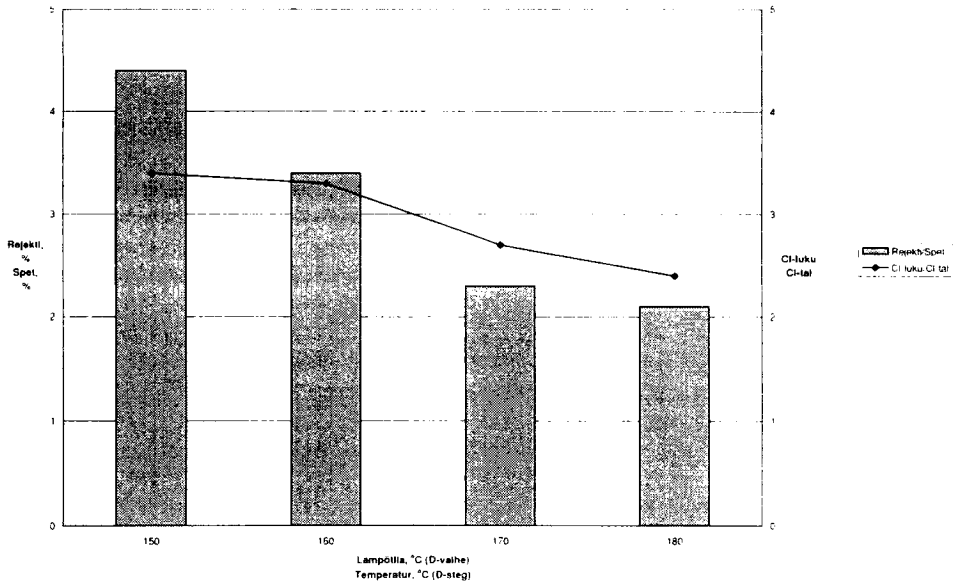
Kuva 13. Etanolipitoisuuden vaikutus massan tuhka- ja silikaatipitoisuuteen.
Figur 13. Etanolhaltens inverkan på massans ask- och silikathalt.



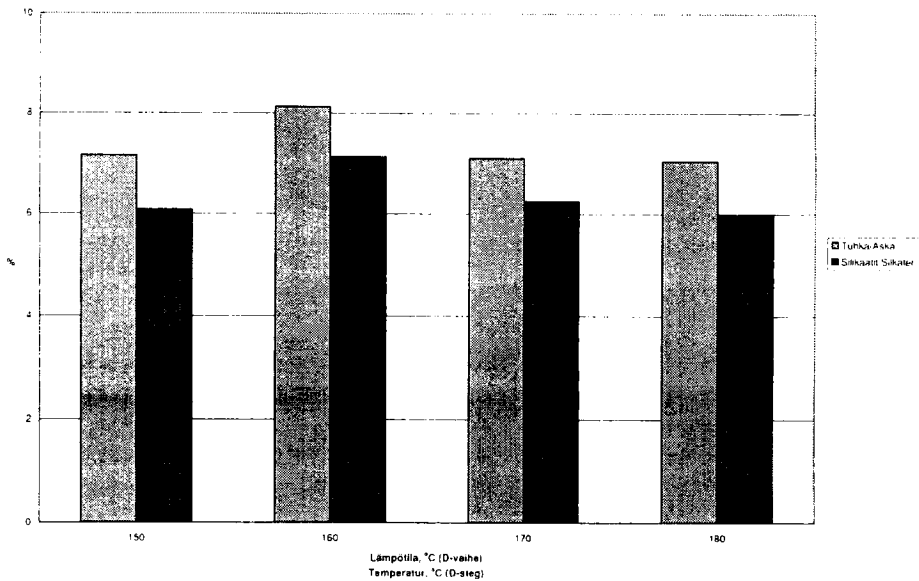
Kuva 14. Depolymerisointiajan vaikutus rejektimäärään ja massan kloorilukuun.
Figur 14. Depolymeriseringstidens inverkan på rejektandelen och massans klorhalt.



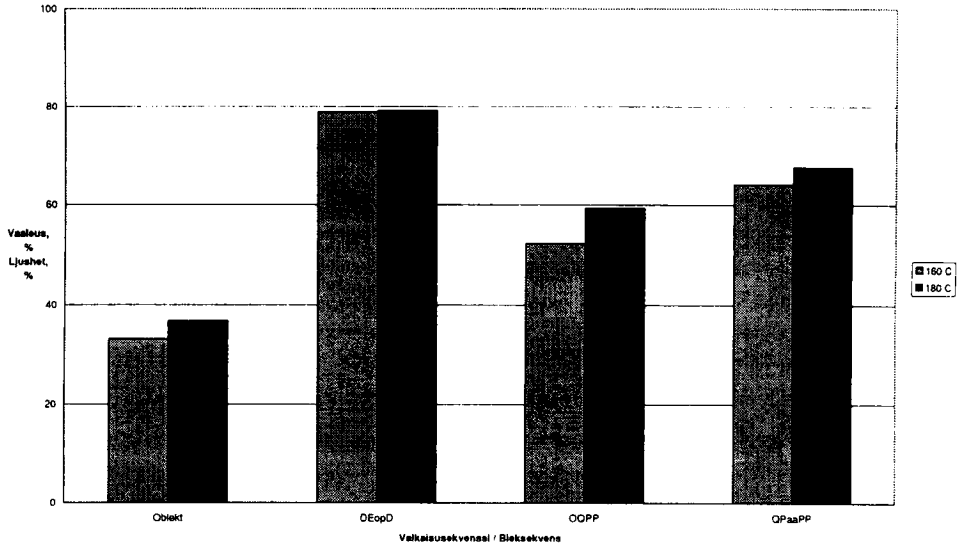
Kuva 15. Depolymerisointiajan vaikutus massan tuhka- ja siikaatipitoisuuteen.
Figur 15. Depolymeriseringstidens inverkan på massans ask- och silikathalt.



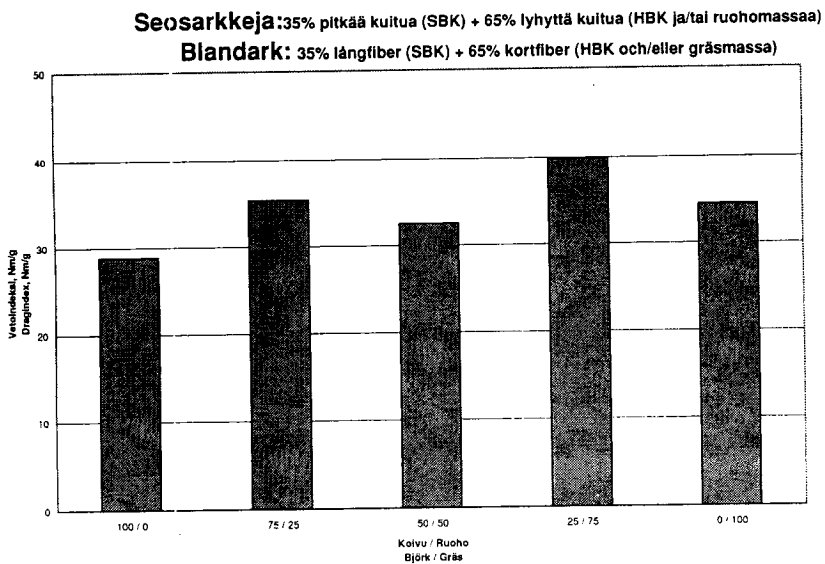
Kuva 16. Depolymerisointilämpötilan vaikutus rejektimäärään ja massan kloorilukuun.
Figur 16. Depolymeriseringstemperaturens inverkan på rejektandelen och massans klorhalt.



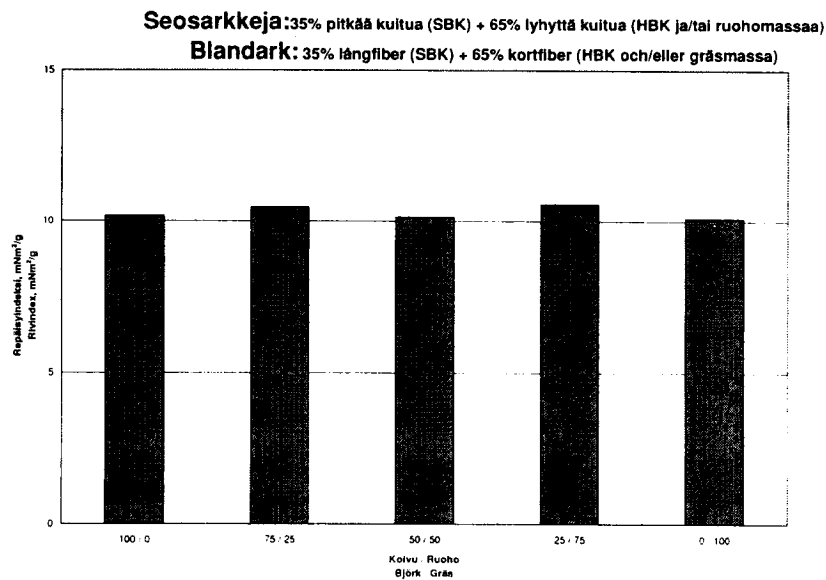
Kuva 17. Depolymerisointilämpötilan vaikutus massan tuhka- ja silikaattipitoisuuteen.
Figur 17. Depolymeriseringstemperaturens inverkan på massans ask- och silikathalt.



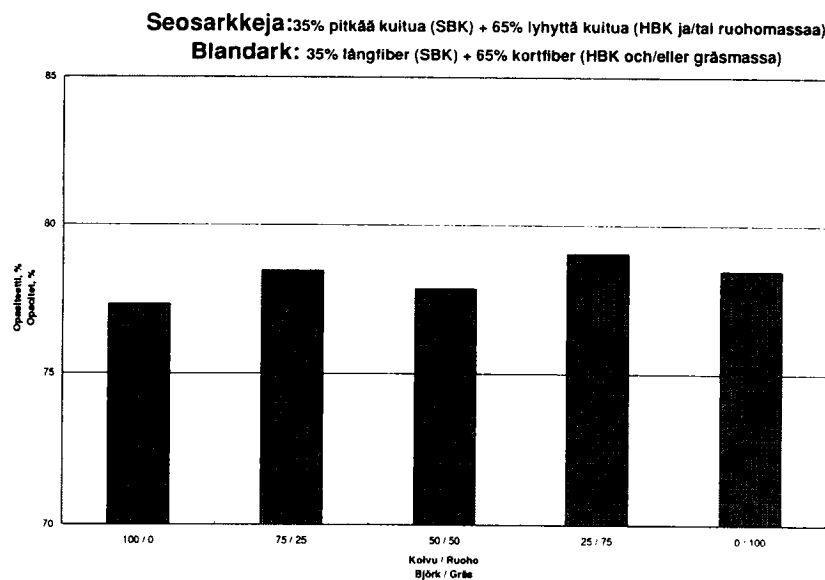
Kuva 18. Eri valkaisu-ekvenssien vaikutus loppuvaaleuteen.
Figur 18. Olika blekekvensers inverkan på slutljusheten.



Kuva 19. Seosarkkien vetoindeksin riippuvuus koivu/ruokohelpi -suhteesta.
Figur 19. Blandarkens dragindex som funktion av förhållandet björk/rörflen



Kuva 20. Seosarkkien repäisyindeksin riippuvuus koivu/ruokohelpi -suhteesta.
Figur 20. Blandarkens rivindex som funktion av förhållandet björk/rörflen



Kuva 21. Seosarkkien opasiteetin riippuvuus koivu/ruokohelpi -suhteesta.
Figur 21. Blandarkens opacitet som funktion av förhållandet björk/rörflen

31600 JOKIOINEN

Julkaisun sarja ja numero
Maatalouden tutkimuskeskuksen julkaisuja.
Sarja A 5

Julkaisu-aika (kk ja vuosi)
Heinäkuu 1996

Tekijä(t)

Jouko Laamanen ja
Jorma Sundquist

Tutkimushankkeen nimi
Agrokuidun tuotanto ja käyttö Suomessa

Toimeksiantaja(t)
Maatalouden tutkimuskeskus

Nimike Agrokuidun tuotanto ja käyttö Suomessa, Tutkimuksen loppuraportti, III osa.
Vaihtoehtoiset kuidutusmenetelmät

Tiivistelmä

Agrokuidun tuotanto ja käyttö -projektin loppuraporttien sarjan osana III julkaistaan viisi erillistä tutkimusta vaihtoehtoisista kuidutusmenetelmistä.

Osajulkaisut:

Hatakka, A. & Mettälä, A. Agrokuitujen biotekninen käsittely - mikrobiologiset käsittelyt

Pere, J., Leminen, A. & Viikari, L. Agroraaka-aineen entsyymaattiset käsittelyt

Janson, J., Jousimaa, T., Hupa, M. & Backman, R. Agrokuitumassojen valmistus ja soveltuvuus paperin raaka-aineeksi - fosfaatti- ja hydroksidikeitot

Seisto, A. & Sundquist, J. Agrokuitujen keitto ja valkaisu Milox-menetelmällä

Hultholm, T. & Lönnberg, B. Ruokohelven etanolikeitto

Avainsanat

alkalikeitto, autokaustisointi, biopulppaus, delignifikaatio, ECF-valkaisu, entsyymikäsittely, Festuca arundinacea, fosfaattikeitto, Galega orientalis, hydroksidikeitto, IDE-keitto, jäteliemi, Linum usitatissimum, massan ominaisuudet, Milox-keitto, Milox-valkaisu, paperin ominaisuudet, Phalaris arundinacea, Phlebia radiata, silikaatti, soodakeitto, TCF-valkaisu, valkolahosienet

Toimintayksikkö

Oy Keskuslaboratorio, Paper Science Centre, PL 70, 02151 Espoo

ISSN

1238-9935

ISBN

951-729-469-7

Tuloksia voi soveltaa luomuviljelyssä

Myynti: MTT tietopalveluyksikkö, 31600 JOKIOINEN

Puh. (916) 41 881

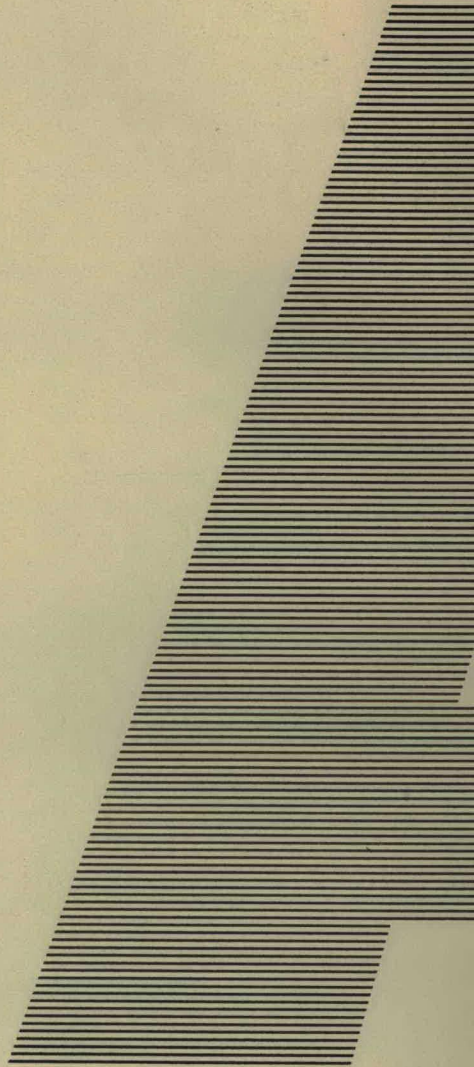
Telekopio (916) 4188 339

Sivuja

124 s. liitteinen

Hinta

70 mk + alv



Jokioinen 1996
ISBN 951-729-469-7
ISSN 1238-9935