

Opinnäytetyö AMK

Energia- ja Ympäristötekniikka (Insinööri)

2021

Joni Uutela

JÄRVIRUO'OSTA PAPERIA JA SEN MAHDOLLISET KÄYTTÖTARKOITUKSET

OPINNÄYTETYÖ AMK | TIIVISTELMÄ

TURUN AMMATTIKORKEAKOULU

Energia- ja ympäristötekniikka (Insinööri)

2021 | 43 sivua

Joni Uutela

JÄRVIRUO'OSTA PAPERIA JA SEN MAHDOLLISET KÄYTTÖTARKOITUKSET

Opinnäytetyön päätavoitteena oli valmistaa paperia järviruo'osta. Toisena tavoitteena oli tutkia järviruokopaperin fyysisiä ominaisuuksia ja ominaisuuksien eroja verrattuna tyypillisiin paperintekomateriaaleihin, kuten koivuun ja mäntyyn.

Ensimmäinen tutkimus suoritettiin ilman kemikaaleja selvittämällä mitkä olivat ligniini- ja selluloosa-arvot järviruo'ossa.

Toisessa tutkimuksessa ruokoa oli kemiallisesti uutettava natriumhydroksidissa ja -sulfaatissa. Prosessi poisti vahakerroksen järviruo'on pinnalta ja mahdollisti ligniinin aktivoitumisen. Samalla se myös varmistaa voimakkaiden vetysidoksien muodostumisen selluloosien välillä sekä johdatti tuloksen kohti fyysisen paperin muodostusta. Järviruoko pehmeni, ja pesu osoitti eri aineiden poistamisen onnistuneen.

Fyysisten ominaisuuksien arvoissa oli mielenkiintoista, että järviruo'on arvot ovat todella erilaiset kuin lähdemateriaalista ilmeni. Eroavaisuuksista esimerkkinä on muun muassa ruo'on erityinen vetolujuus paperimuodossa. Se kesti enemmän vetoa arkkina kuin mänty tai koivu.

Järviruokopaperia voisi käyttää tulevaisuudessa kodin tekstiileissä esimerkiksi lampun verhoilussa.

ASIASANAT:

Järviruoko, paperi, kuitu, kuidun erotus, paperin valmistus

BACHELOR'S THESIS | ABSTRACT

TURKU UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES

Energy and environmental engineering

2021 | 43 pages

TURUN AMK:N OPINNÄYTETYÖ | Joni Uutela

Joni Uutela

COMMON REED PAPER AND POSSIBILITIES OF USE

The primary aim of the thesis was to make paper out of common reed (*Phragmites australis*). The secondary aim was to research the physical properties of reed paper and how it differs from traditional paper made from materials like birch and pine.

The first examination was done without chemicals. This was enlightening, as determining the lignin and cellulose composition proved it was suitable for the process of papermaking.

The second examination was done by abstracting the reed with sodium hydroxide and sodium sulfate. The process removes the layer of wax from the surface of the common reed and allows the lignin to become activated. This ensured the formation of the tight hydrogen bonds between the celluloses, leading to the formation of the physical state of the paper.

The common reed softened, and washing it revealed that various substances had been successfully removed from it. Interestingly, the examined physical property values of the reed paper diverged from those given in source materials. The tensile strength of the reed in paper form was especially good, withstanding more stress as a sheet than pine or birch.

One potential future application for paper made of common reed is in home textiles, for example lamp upholsteries.

KEYWORDS:

Common reed, Paper, Fiber, Fiber Separation, Paper Making

SISÄLLYS

1 JOHDANTO	1
2 JÄRVIRUOKO MATERIAALINA	2
3 PAPERIN VALMISTUS	4
3.1 Kotimenetelmä	4
3.2 Tehdasmenetelmä	5
3.3 Laboratoriomenetelmä	6
4 LABORATORIOTYÖT	7
4.1 ISO-standardi ja valmistuskaavan muutos	7
4.2 Ruokopaperia ilman kemikaaleja	8
4.2.1 Esivalmistus	8
4.2.2 Sellun valmistus ja paperin teko	8
4.2.3 Paperin kuivaus	9
4.3 Ruokopaperin tekoa kemikaaleilla	11
4.3.1 Esivalmistelu	11
4.3.2 Kemikaalien määrät	12
4.3.3 M&D-sellukattila	12
4.3.4 Sellun keitto	13
4.3.5 Alipainepesu, saanto ja sakeus	13
4.3.6 Paperin tekoa	14
4.3.7 90/10-Kaavamuutos	15
4.4 Täyskuitupaperia ja suurempi määrä kemikaaleja	15
4.4.1 Esivalmistelu	16
4.4.2 Keittäminen	16
4.4.3 Alipainepesu	16
4.4.4 Kuiva-ainepitoisuus	17
4.4.5 Paperinteko	18
5 FYYSISTEN OMINAISUUKSIEN TUTKIMUS	20
5.1 Neliömassa	20
5.2 Paksuus	20
5.3 Vaaleus	22
5.4 Ilmanläpäisevyys	23

5.5 Vetolujuus	24
6 TULOKSET JA KÄYTTÖTARKOITUKSET	26
6.1 Tulokset	26
6.2 Käyttötarkoitukset	28
7 LISÄTUTKIMUKSEN TARPEET	31
8 KIIITOKSET	32
LÄHTEET	33

KUVAT

Kuva 1. Kemikaalittoman järviruokopaperin tulos.	10
Kuva 2. Järviruo'on kuidut eri vaiheissa. Ennen paperin valmistusta. Kuitupallo, kuitupuuro ja kuituliemi.	17
Kuva 3. Valmiit paperit. Ylhäällä Koivu ja Mänty sekä alhaalla järviruokopaperit kuoreton ja täyskuitu.	19
Kuva 4. Vaaleuden ISO-standardin asteikko.	22
Kuva 5. Valmista järviruokopaperia.	30

TAULUKOT

Taulukko 1. Järviruo'on, havupuun ja lehtipuun kuidun pituus sekä leveys.	3
Taulukko 2. Järviruo'on ja tuorepuun vertailu kuiva-ainemäärästä ja kosteusprosentista. Tuore puun arvo, suullinen tiedonanto (J. Gustafsson, 2021)	11
Taulukko 3. Koivun, männyn, järviruoko (täyskuitu) ja järviruoko (kuoreton) neliömassan vertailu.	20
Taulukko 4. Männyn, koivun ja järviruokopaperien paksuus keskiarvo sekä yksittäisen arkin paksuus.	21
Taulukko 5. Männyn, koivun ja järviruokopaperien vaaleudet prosentteina.	23
Taulukko 6. Männyn, koivun ja järviruokopapereiden (n=3) ilmanläpäisevyys.	23
Taulukko 7. Männyn, koivun ja järviruokopapereiden vetoon kohdistuva voima ja vaadittava työ, sekä papereiden venyvyys.	25

1 JOHDANTO

Tutkimus on osa Järviruo'on poisto saaristomereltä -hanketta Turun ammattikorkeakoulussa, ja työn tilasi Petteri Kääriä Kulmio Oy:stä. Tutkimuksen laboratoriotilat vaativat osiot suoritettiin Åbo Akademin tiloissa, jonka laitteistoa tutkimuksessa lainattiin. Tutkimusta tekemässä kirjoittajan kanssa sekä paperin tekemistä neuvomassa on yliopistonlehtori ja kemiallisen puunjalostustekniikan ammattilainen Jan Gustafsson Åbo Akademiasta.

Järviruokoa materiaalina on käytetty Suomen historiassa, mutta valitettavasti sen käyttö lopetettiin uusien keksintöjen takia. Ensimmäisessä osassa opinnäytetyötä perehdytään järviruo'on ominaisuuksiin ja kuinka ajatus järviruokopaperista sai alkunsa, sekä kuinka ruokopaperia ja -sellua valmistetaan maailmalla.

Ensimmäisessä tutkimuksen vaiheessa tutustutaan kemikaalittoman järviruokopaperin tekoprosesseihin ja sen haasteisiin. Toisessa tutkimuksen vaiheessa tutustutaan kemikaalien hyödyntämiseen järviruokopaperin tekoprosessissa. Kolmannessa ja viimeisessä tutkimuksen vaiheessa tehdään järviruokopapereille fyysisten ominaisuuksien kokeet, jossa verrataan ruokopaperin fyysisiä arvoja tavanomaisiin paperinteko materiaaleihin. Järviruokopaperin valmistus sekä fyysisten ominaisuuksien kokeet suoritetaan standardeja käyttämällä, jotta saataisiin paras mahdollinen lopputulos.

Vaikka digitalisaatio on tulevaisuutta ja paperin käyttö on pienentymässä, sen seurauksena on työllä silti merkitystä, sillä kaikkea paperin tuotantoa ei voida lopettaa. Paperia tullaan tarvitsemaan tulevaisuudessa erinäköisiin käyttötarkoituksiin, kuten esimerkiksi kodintekstiileinä ja pehmopaperina. On siis hyvä löytää materiaaleja, joita näihin käyttötarkoituksiin voitaisiin soveltaa. Järviruoko on nopeasti kasvavaa ja mahdollisuudet suureen vuosittaiseen kuitumäärään olisivat mahdollisia pienellä vaivalla.

Toivon samalla, kun luet tätä opinnäytetyötä ajattelevasi näitä mahdollisia käyttötarkoituksia ja niiden implikaatioita. Mistä tietäisi vaikka juuri sinä keksisit uuden tavan soveltaa järviruokoa sinun tutkimuksessasi.

2 JÄRVIRUOKO MATERIAALINA

Järviruoko (*Phragmites australis*) on laajalle levinnyt vesikasvi Suomessa ja Pohjoismaissa sekä Amerikan ja Aasian mantereilla. Järviruoko kuuluu putkilokasvien (*Tracheobionta*) heimoon heinäkasvit (*Poaceae*), vaikka sitä kutsutaankin kansakielessä kaislaksi. Yleisempinä kasvupaikkoina ruo'olla on meren- ja järvenrannat, ojat, rantaniityt sekä suot. Ruoko kasvaa pituudeltaan yhdestä metristä kolmeen metriin. Ruo'on vuosittainen pinta-alallinen leviämiskasvu on noin kaksi metriä. (Luontoportti 2021.) Materiaalina järviruokoa on käytetty jo 1400-luvulta asti monenlaisissa kodin materiaaleissa, kuten Suomen saaristossa kattona ja sisämaassa hevosen rehuna. Modernien materiaalien saapuessa järviruoko unohtui edellä mainituista käyttötavoista. (Alijoki 2013.)

Kuitenkin puhe ympäristötehokkuudesta ja ympäristönsuojelusta ovat tuoneet järviruo'on takaisin esille viime vuosina. EU:n saneleman hiilineutraalisuus päätöksen rinnalla on tullut puheeksi eri materiaalien hyötykäyttö. Mitä voisi tehdä, jotta luontoa rasi-tettaisiin vähemmän?

Kiinnostus järviruokopaperin tekemiseen lähti muinaisen Egyptin papyruksesta ja käytännön tarpeesta sekä mahdollisuudesta pelastaa hiilinielut eli metsät. Kirjoissa ja eri internet lähteissä mainitaan järviruo'on olleen käytössä paperina, mutta mitään valmista kaavaa ruokopaperin valmistuksesta ei ollut saatavilla. Paperin valmistuskaava löytyi lopulta uusiseelantilaisesta blogista (Babcock, 2014).

Kirjallisen tutkimuksen avulla löytyi järviruo'on kuituanalyysi, joka kertoi ruo'on selluloosa-, hemiselluloosa- ja ligniiniarvot. Oli kuitenkin otettava huomioon, että arvot voivat poiketa ruo'on kasvupaikasta riippuen. Kasvu ympäristön maaperän sisältämien mineraalien vaihtelevien ominaisuuksien mukaisesti. Osoittautui, että ruoko sisälsi selluloosaa 38–40 %, hemiselluloosaa 20–21 % ja ligniiniä 22–23 %. Arvot vastasivat kuivapuuaineen selluloosa-, hemiselluloosa- ja ligniiniarvoja. Kuivapuuaines sisältää selluloosaa 40 %, hemiselluloosaa 20–35 % ja ligniiniä 20–30 %. (Frelih, ym. 2018.)

Järviruo'on kuidun pituus ja leveys vastaavat arvoiltaan lehtipuiden kuidun pituutta sekä leveyttä. Havupuut, kuten männyt ovat kuidun pituudeltaan ja leveydeltään kookkaammat kuin lehtipuiden kuidut, joten kuituja vaaditaan paperin tekemiseen vähemmän. Tämä tarkoittaa, että järviruo'on kuituja tarvitaan enemmän paperintekemiseen.

Taulukko 1. Järviruon, havupuun ja lehtipuun kuidun pituus sekä leveys.

Materiaali	pituus (mm)	leveys (μm)
Järviruoko	0,68	15,4
Havupuu	3–6	25–45
Lehtipuu	0,5–1,8	10–36

3 PAPERIN VALMISTUS

Järviruokopaperin valmistuksessa otettiin huomioon ruo'on vettä hylkivä vahakerros, joka estää veden imeytymisen ruokoon. Vahakerroksen takia sellun valmistusprosessissa tarvitsee tehdä toimenpiteitä, jotta vahakerros saadaan poistettua ja ligniini saadaan aktivoitua.

3.1 Kotimenetelmä

Kotimenetelmässä ruo'on paperin valmistus voidaan jakaa neljään vaiheeseen, jotka ovat materiaalin erotus, sellun keitto, sellun pesu ja paperin teko.

Ruo'ot pitää leikata ensiksi pienempiin noin 10 senttimetrin osiin. Tässä vaiheessa järvi-ruo'osta jää ylimääräiseksi lehdet ja kuori. Kuorinta sekä leikkaaminen suoritetaan, jotta ruoko imisi tarvittavan määrän vettä yön aikana. Seuraavana päivänä ruoko lisätään pieneen ruostumattomaan teräskattilaan ja lisätään vesi sekä natriumhydroksidi (NaOH). Ruostumaton teräskattila on käytössä sen takia, että se reagoi vähiten ainesten kanssa. (Babcock 2014.)

Kun kaikki materiaalit on lisätty ruostumattomaan teräskattilaan, voidaan kenttäkeittimellä keittää aineksia 160 celsius asteessa muutaman tunnin ajan, jolloin ylimääräiset ainekset ovat erottuneet pois järvi-ruo'osta. Ruoko tarvitsee pestä soodasta, kunnes vesi on kirkkaasti juoksevaa. Puhdistuksen jälkeen, kun kaikki natrium hydroksidi on poistunut materiaalista, voitiin lopputulosta käyttää paperin tekemiseen. Materiaali lisätään tehosekoittimeen, jossa materiaali silputaan pieniksi osiksi. Pienissä osissa järvi-ruo'on kuidut pääsevät paremmin muodostamaan kovia vetysidoksia ligniinin avulla. (Babcock 2014.)

Paperia tehdessä pieniksi osiksi sekoitettu järvi-ruoko asetetaan astiaan. Lisättiin yksi kolmasosaa sellua puoleen väliin astiaa. Tämän jälkeen astiaan lisätään vettä, mutta mitä enemmän vettä on, sitä ohuempi paperista tulee. Astiaan upotetaan pienisilmäinen puukehyksellinen suodatin, josta vain vesi pääsee läpi. Suodatinta nostamalla pois astiasta järvi-ruo'on kuidut jäävät suodattimen päälle. Kehyssuodatin aukaistaan ja sen päälle muodostunut paperi asetetaan toisen paperin päälle kuivumaan. Kaikkea kosteutta paperista ei saada luonnollisesti kuivattamalla, joten on käytettävä pesusientä

imemään ylimääräinen vesi pois. Kun ylimääräinen vesi on saatu pois paperista, laitetaan paperi puristuksiin, jotta viimeinenkin kosteus saadaan poistettua. Puristuksessa ollut paperi asetetaan kuivumaan tasaiselle pinnalle painelemalla paperi kiinni pintaan ja varmistetaan, että kulmat ovat hyvin kiinni pinnassa. Paperi kuivuu tasaisella pinnalla yhdestä kolmeen päivään riippuen kosteustasosta ja paperin paksuudesta. Kun paperit ovat kuivuneet, voidaan paperit irrottaa pinnasta. (Babcock 2013.)

3.2 Tehdasmenetelmä

Tehdasmenetelmässä ruo'on paperin valmistuksessa on neljä vaihetta: Materiaalin valmistus prosessiin, sellun keitto, sellun pesu ja seulonta sekä sellun valkaisu ja veden hoito.

Materiaalin valmistusprosessiin voidaan käyttää kolmea valmistusmenetelmää. Nämä menetelmät ovat kuiva-, märkä- ja kuivamärkäprosessi. Kaikilla kolmella menetelmällä on omat haittansa ja etunsa.

Kuivamenetelmä tuottaa materiaalia pienin kustannuksin ja mekaanisin kulutuksin sekä käyttö on helppoa. Kuivamenetelmän huonoina puolina voidaan todeta sen suuri pölyn määrä ja korkea emäksinen varaus. Kuivamenetelmässä materiaalin sellun tuotto ja laatu ovat huonoja verrattuna muihin menetelmiin. Märkämenetelmä on kuivamenetelmän vastakohta. Märkämenetelmä tuottaa sellua paljon ja hyvällä laadulla, mutta sisältää paljon kustannuksia. Kuivamärkämenetelmä yhdistää kummankin kuiva- ja märkämenetelmän tekemällä prosessista energia- sekä kustannustehokkaan.

Tehdas tasolla esivalmistuksessa ruoko leikataan 35–45 mm:n palasiksi, jonka jälkeen ruoko lähetetään koneeseen, joka pölyttää järviruo'osta pois pölyn. Pölyn poiston jälkeen raaka-aines pestään, ja pesussa kotikonstien tavoin poistetaan ylimääräiset ainekset materiaalista. Lopulta raaka-aine kuljetetaan hihnaa pitkin ruuvikuivaimeen, jossa loput ylimääräiset epäpuhtaudet poistetaan jätevesiputkia pitkin prosessista.

Tehtailla järviruo'on sellun keittoon käytetään jatkuvaa putkimaista keitintä. Keittimen etuihin kuuluu korkea sellun tuotto. Keitin saa myös aikaa vahvan ja tasaisen sellun sekä pienen materiaallisen ja kemiallisen hävikin.

Sellun pesussa ja seulonnassa käytetään kolmevaiheista vastakkaisvirtapesua. Tämä tehdään siksi, että sellupesuu vaatii suuren määrän jätenesteen poistoa ja pienen aineen

laimennuksen kemikaalien takia. Pesty sellu lähetetään kaksoisrullapuristimeen ja lopulta valkaisuun.

Sellun valkaisuun käytetään kaksiosaista vetyperoksidia (H_2O_2) valkaisuun. Tämän tyyppinen valkaisumenetelmä on todettu luotettavaksi. Klooritonta vetyperoksidia käytetään valkaisussa, koska sillä vältetään ruokosellun pilaantuminen (CNBM International pulp and paper 2021).

3.3 Laboratoriomenetelmä

Laboratoriomenetelmässä yhdistyy osa koti- ja tehdasmenetelmistä. Vaiheita laboratoriomenetelmissä on viisi kohta, johon kuuluu: Ruo'on esivalmistus, ruo'on uuttaminen, sellun pesu, sellun hajottaminen paperin valmistukseen ja paperin valmistus.

Järviruo'on esivalmistuksessa ruoko kuoritaan ja katkotaan sivuleikkurilla 10 senttimetrin osiksi. Kuiva järviruoko punnitaan ja asetetaan astiaan vettymään yön yli. Tämä tehdään sen takia, että järviruoko mahdollisesti pehmenisi ja paljastaisi ligniinin paremmin uutto-prosessissa.

Ruo'on uuttovaiheessa tarkoituksena oli poistaa järviruo'osta vahakerros, joka hylkii vettä. Vahakerroksen poistossa voi käyttää natriumhydroksidia (NaOH) tai natriumhydroksidi - natriumsulfaattia (Na_2SO_4). Järviruoko asetetaan reaktoriin ja sinne lisätään poistaja-aines. Reaktori asetetaan sellukattilaan ja annetaan lämpötilan nousta 160 celsiusasteeseen, noin 2,5 celsiusastetta minuutissa. Aineksien pitää olla tunnin 160 asteessa, jotta kaikki mahdollinen ligniinin ja vahakerros liukenee, joka oli edellytys kuidun irtoamiselle ruo'osta. Tämän jälkeen reaktorit jäähdytetään kylmässä vedessä noin 10–15 minuuttia. Laitteeseen käytetty keittovesi ja lämmityspaine poistetaan reaktoreiden jäähtyessä.

Sellun pesua varten ruokoaine otetaan pois reaktorista ja asetetaan alipainepesuspiloon. Pesu suoritetaan, jotta sitovat kemikaalit eroavat liuenneesta aineista ja eivätkä häiritse vahvojen vetysidoksien muodostumista. Pesun jälkeen lisätään ruokosellu tehosekoittimeen ja murskataan pieniksi paloiksi. Murskattu aine laitetaan astiaan veden kanssa.

Käytössä oli ISO 5269/1, joka on määritelty menetelmä massalaboratorioarkkien valmistukseen. Standardi sopii useimpiin sellulajeihin ja erityisesti lyhyitä kuituja omaaviin sellulajeihin.

4 LABORATORIOTYÖT

Laboratoriotyöt toteutettiin Åbo Akademin tiloissa. Laboratoriossa tehtiin tutkimuksia, kuten järviviruo'on kuituanalyysi, sellun valmistus, paperin tekeminen ja paperien fyysisten ominaisuuksien testaaminen.

4.1 ISO-standardi ja valmistuskaavan muutos

ISO 5269/1 standardin mukainen kaava oli itsessään erittäin selkeä ja hyvin yksinkertainen.

- Lisää vaakaa käyttäen 32,67 grammaa paperimassaa ja lisää 40 litraa vettä.
- Lisää paperikoneen torniin kaksi litraa vettä, jossa on paperilietettä.
- Täytä torni vedellä ja sekoita
- Laske vesi pois tornista suodattimen läpi. Paperi jää suodattimen päälle.
- Kun vesi on poistunut tornista, odotetaan kymmenen sekuntia, jotta vielä vähätkin vedet lähtisivät pois paperimassan päältä.
- Tämän jälkeen hana laitetaan kiinni ja aukaistaan tornin lukko sekä työnnetään torni taaksepäin.
- Suodattimen päällä olevan paperimassan päälle lisätään paperiarkki kuivattamaan paperin.
- Paperi kaulitaan varmistamaan paperimassan irtoaminen suodattimesta.
- Varovasti toista paperiarkkia hyödyntäen irrotetaan paperimassa suodattimesta. Paperimassan pitäisi jäädä kuivausta varten olevaan paperiin kiinni.

Kaavaan tehtiin pieniä muutoksia, jotta kuidut eivät olisi täysin hajallaan astiassa. Kuitusekoituksen konsentraatio pysyi vakiona, vaikka paperimassan ja veden määrää puolitettiin. Vettä oli 20 litraa ja paperimassaa 16,3 grammaa. Tutkimuksen aikana kemikaalittomassa paperinteossa kokeilussa oli myös yksi neljäsosa kaavalla, jolloin vettä oli kymmenen litraa ja paperimassaa 8,15 grammaa. Tulos kuitenkin pysyi samana.

Kemikaalittoman tutkimuksen aikana heräsi ajatus siitä, että olisiko hybridipaperi mahdollisempi vaihtoehto järviruokopaperin teossa. Näin kaavaa muutettiin sisältämään 70 % paperinmassasta koivupitoista paperimassaa ja 30 % järviruokomassaa.

4.2 Ruokopaperia ilman kemikaaleja

Päätös tehdä kemikaaliton versio järviruokopaperista olisi kiehtova, koska metodi ei tuotaisi kemikaalijätettä ja olisi näin enemmän ympäristöystävällisempi. Ajatus kemikaalittomaan lähti papyruksen tekemisestä, mutta järviruoko on ominaisuuksiltaan erilainen kuin kaisla, joten paperin tekeminen olisi haastavampaa. Kemikaalittoman paperin tekeminen tarvitsi kolme vaihetta.

4.2.1 Esivalmistus

Ensimmäisessä vaiheessa järviruosta piti poistaa kuori, jotta ruo'on rungon sisäpinnalla oleviin kuituihin päästäisiin käsiksi. Yli jääneet kuoret, lehdet ja röyhyt siirrettiin biojätteeseen, koska suurin osa järviruo'on kuidusta on rungon sisäpinnalla. Tämän jälkeen runko pilkottiin moneen osaan ja asetettiin vaa'alle, jotta kaavan mukainen 16,3 gramma paperimassaa saataisiin aikaiseksi. Mittauksen jälkeen järviruoko siirrettiin pienempiin astioihin, johon lisättiin kaksi litraa vettä. Vesi auttaisi sauvasekoitinta käyttäessä silppuamaan ruo'on pienempiin osiin. Pienempi astia mahdollisti nopeamman, materiaalin ja veden kierron sauvasekoittimen alla. Tällä saavutettiin parempi murskauksen tulos.

Murskauksen jälkeen kuitu laitettiin työntökoneeseen, jonka tarkoituksena olisi työntää kuidut pois ruo'on sisäpinnalta. Materiaali todettiin olevan täysin samanäköinen kuin koneeseen mentäessä eikä havaintoja kuidusta ollut.

4.2.2 Sellun valmistus ja paperin teko

Kun ruoko oli murskattu, lisättiin ruoko murskattuna suurempaan astiaan. Astiaan lisättiin kokonaisuudessaan 20 litraa vettä materiaali mukaan lukien, jotta sekoitus voitaisiin

aloittaa. Sekoituksen päätarkoituksena oli aiheuttaa liikettä vedessä, etteivät kuidut jämmettyisi astian pohjalle. Tämän takia sekoittimen tarvitsee pyöriä mahdollisimman nopeasti (yli 500 kierrosta minuutissa) ja saada aikaiseksi veteen pyörteen, joka pitää kuidut jatkuvassa liikkeessä.

Kun pyörteet saadaan aikaiseksi, otetaan kaksi litraa paperikuitua astiasta sekoittimen vierestä paperin valmistuskoneeseen. Kuitenkin ennen järviruo'on kuituja lisättiin koneen omasta hanasta torniin hieman vettä. Kun järviruoko oli lisätty torniin, hanasta lisätään vettä tornissa olevaan merkkiin asti. Tämän jälkeen kuidut pitää sekoittaa siivilällä, jotta kuidut eivät jämähäisi tornin pohjalle. Sekoituksen jälkeen aukaistaan tornin vieressä olevasta vivusta viemärin luukku, jolla saadaan paineen avulla vesi pois tornista ja paperi jää suodattimen päälle. Paineen annettiin vetää ja kuivattaa kuituja 10 sekuntia, jotta ylimääräinen vesi menisi vielä suodattimen läpi kaivoon.

Tämän jälkeen tornin lukko aukaistaan ja tornin yläosa työnnetään taaksepäin, jotta itse paperiin päästäisiin käsiksi.

Kaksi ensimmäistä yritystä menivät pieleen, koska järviruo'ossa oli vahakerros, joka hylkii vettä. Prosessin aikana ei onnistuttu sen poistossa. Näin kuidut eivät päässeet muodostamaan voimakkaita vetysidoksia järviruo'on selluloosan ja ligniinin kanssa. Tulos kuitenkin pysyi samana, vaikka tutkimuksia suoritettiin erilaisilla ainemäärillä.

Kuitenkin hybridimenetelmä onnistui tuottamaan paperia, jossa 70 %:a materiaalista oli koivupitoista tulostuspaperia ja 30 %:a järviruokomateriaalia. Tämä oli kuitenkin täysin koivupitoisen tulostuspaperin ansiota eikä järviruo'on, vaikka sidosaineen lisääminen auttoi paperin muodostumisessa. Kuitenkin sama ongelma jäi, koska järviruo'on tiheys oli noin puolet veden tiheydestä. Tämän takia järviruoko jäi kellumaan veden pinnalle sekä paperinteossa tuhosi muodostuneen paperin pintaa. Tämä vaikutti paperin muodostumiseen sen verran, että fyysisiä tutkimuksia paperille ei voinut suorittaa.

4.2.3 Paperin kuivaus

Koneen suodattimen päälle jääneeseen paperimassaan laitetaan kaksi paperiarkkia päällekkäin, jotta ne imisivät ylimääräisen veden pois tehdystä paperista. Tätä vaihetta tehostetaan kaulinta käyttämällä. Kun kaulimella oli saatu osa vedestä pois, voidaan ottaa ensimmäinen paperi pois tuotoksen päältä. Toista paperia hyödyntäen yritetään

saada järviruokopaperi irti suodattimesta. Irrottaminen tulee aloittaa kulmista, sillä tällöin ruokopaperi irtoaa paremmin suodattimesta.

Tuotoksen irrottamisen jälkeen paperin päälle laitetaan kuiva paperiarkki, jotta mekaaniseen puristukseen mentäessä ei puristus tuhoaisi tehtyä paperia ja jäisi puristimeen kiinni. Puristimeen laitetaan monet paperituotokset yhtä aikaa, jotta maksimaalinen tehokkuus saataisiin aikaiseksi ja kaikki ylimääräinen vesi saadaan pois laboratorio arkista.

Puristuksen jälkeen paperit viedään tutkimuslaboratorioon, jossa kosteusprosentti oli 50 % ja lämpötila oli 23 celsius astetta, joka on ISO 187:1990(en)-standardissa määrätty. Paperit asetetaan muutamaksi päiväksi kuivaustelineeseen kuivumaan.

Kemikaalittomien paperien kuivattua oli huomattavaa, että järviruoko palaset putoilivat pois paperin päältä. Näin ollen se ei itsenäisesti muodostanut vetysidoksia, vaan vetysidoksia teki tulostuspaperin paperimassa. Eli oli siis mahdotonta suorittaa mitään fyysisien ominaisuuksien testejä kemikaalittomalle paperille.



Kuva 1. Kemikaalittoman järviruokopaperin tulos.

4.3 Ruokopaperin tekoa kemikaaleilla

Tuloksien saamiseksi oli käytettävä kemikaalista uuttoa, sillä järviruo'on vahakerros ja ligniinin aktivointi nähtävästi tarvitsi kemikaaleja toimiakseen. Päätös käyttää soodaa tuli uusiseelantilaiselta bloggaajalta, joka oli saanut tehtyä järviruokopaperia kotimenetelmällä (Babcock, 2014). Päätös käyttää natriumsulfidia toisena keittokemikaalina tuli sulfidin sisältämästä rikistä, joka poistaa paremmin ainemateriaalia puusta. Åbo Akademin tiloista löytyi ylijäämä lipeää (NaOH 18 %) ja natriumsulfaattia (Na₂SO₄ 25 %), joten näiden kemikaalien käytöstä ei aiheutuisi suurta hukkaa Åbo Akademille.

4.3.1 Esivalmistelu

Järviruoko esikäsiteltiin samalla tavalla kuin kemikaalittomassa järviruokopaperin valmistuksessa yhdellä erolla. Ruoko jälleen kuorittiin poistamalla kaikki ylimääräinen paitsi runko itsessään, joka sisältää 40 % kuitua. Kemikaalittomasta paperin tekemisestä eroten ruoko asetettiin astiaan vettymään yön yli. Tämä todettiin hyväksi tavaksi materiaalin perusteella ligniinin ja selluloosan saamiseksi irti järviruo'osta.

Seuraavana päivänä kuituanalyysin avulla selvitettiin, kuinka paljon oli järviruo'on kuiva-aineprosentti. Kuiva-aineen prosentuaaliset tulokset saatiin käyttämällä RADWAG MAC 50/NH kuivausvaakaa. Ensimmäinen kuiva-aine määrä mitattiin vahakerroksen kanssa. Vaa'alle asetettiin 1,325 grammaa märkää järviruokoa. Laite lämmittää materiaalin 105 celsius asteeseen ja kuivattaa ruo'on täysin.

Taulukko 2. Järviruo'on ja tuorepuun vertailu kuiva-ainemäärästä ja kosteusprosentista. Tuore puun arvo, suullinen tiedonanto (J. Gustafsson, 2021)

	Kuiva-ainemäärä	Kosteus-%
1. Järviruoko (vahakerroksella)	39–40 % (n=2)	60–61 % (n=2)
Tuore Puu (mänty)	40 %	60 %

Tulokset olivat molemmilla mittauskerroilla todella lähellä toisiaan, joten tulos voidaan olettaa samaksi, sillä virhemarginaali oli pieni.

Järviruo'on kuiva-ainepitoisuudella ja kosteusprosentilla saadaan laskettua ruo'on kuitusaanto 50 grammaa kohden.

Kuitusaannolla saadaan selville, kuinka monta arkkia paperia voidaan tehdä, kun yksi arkki vaatii 1,6 grammaa selluloosa massaa. Laskelmien perusteella kolme arkkia olisi mahdollista saada, mikä riittäisi fyysisten ominaisuuksien tutkimuksiin tutkimuksen loppuvaiheessa.

4.3.2 Kemikaalien määrät

Seuraavaksi tulisi määrittää kemikaalien ainemäärät, jotta saataisiin haluttu tulos. Kemikaalien määrä tarvitsee olla juuri oikea, tai sellu ja vahakerros eivät irtoa järviruo'osta.

Tutkimuksen aikana havaittiin reaktoriin mahtuvan kokonaisuudessaan 250 millilitraa kemikaaleja ja materiaalia. Oli laskettava, kuinka paljon tiettyjä aineita voidaan reaktoriin laittaa. Tiedossa oli laskettu järviruo'on määrä, joten jäljelle jäi laskea veden määrä soodareaktorissa. Ruo'on todellisen märkätason ollessa 50 grammaa ja sulfaatin lisättyä todelliseksi märkätasoksi tuli 56 grammaa. Kun materiaalit lisättiin reaktoreihin, voitiin reaktorit asettaa omalle paikalleen Messing & Durkee (M&D) sellukattilaan, jota käytettiin osana Risto Korpisen väitöskirjaa vuonna 2010.

4.3.3 M&D-sellukattila

M&D-sellukattila sisältää keittokattilan ja putkireaktoreita, jossa on kupumaiset päät ja kattila kallistuu 45 asteen kulmassa. Putki ovat jaettu ylempään ja alempaan kammioon ontolla höyrynkeittimellä. Järviruoko kuljetetaan keittolipeän tai -sulfaatin läpi. Keittolipeä tai -sulfaatti kuumennetaan lämmönvaihtimessa ja lisätään lähelle järviruo'on sisääntuloa. Näin keittolipeä tai -sulfaatti ja järviruoko sekoitus saatetaan keittolämpötilaan suoralla höyryllä. (Korpinen 2010). Lisätään kaksi reaktoria tehostamaan kemiallista prosessia keittokattilassa.

4.3.4 Sellun keitto

Sähköllä lämmitetty reaktori asetettiin 160 celsius asteeseen, jossa reaktorien lämpötilan piti pysyä vähintään 90 minuuttia koneen ohjeistuksen mukaisesti. Kuitenkin kattila pyöri 45 asteen kulmassa kahden tunnin ja 30 minuuttia. Ajasta jouduttiin kuitenkin ottamaan 15 minuuttia pois, sillä reaktorien lämpötila ylitti 160 celsius astetta.

Kun keittoa oli keitetty puolitoista tuntia, valutettiin kattilaan muodostuneet keittovedet pois. Reaktorit poistettiin kattilasta ja asetettiin kylmään veteen jäähtymään 10–15 minuutiksi.

Ensimmäisenä aukaistiin sulfaattimenetelmään käytetty reaktori. Sulfaattimenetelmää valittiin, koska paperin uuttamisessa rikkiptoiset keittoaineet edesauttavat ligniinin reaktiota. Yleensä rikkiptoiset kemikaalit reagoiessa aiheuttavat haisevia yhdisteitä, esimerkiksi metyylimerkaptanaia. Kuitenkin kantta avatessa pystyi haistamaan tumman paahtokahvin tuoksun. Yllätys oli siis positiivinen nenälle, sillä kuten aikaisemmin mainittu puun kanssa työstäessä rikki haisee vahvalle jätteelle. Tämä johtuu syystä, että puun metyyli- ryhmästä irtoaa molekyylijä rikin vaikutuksesta ja muodostuu metyylimerkaptanaia (CH_4S), joka haisee ulosteelle, mädälle kaalille, valkosipulille, sipulille ja palaneelle kumille.

Lipeää sisältäneen reaktorin aukaisun yhteydessä tuoksui vielä voimakkaammin tumma paahto, joten tulokset olivat lupaavimmat kuin sulfidin kanssa.

4.3.5 Alipainepesu, saanto ja sakeus

Materiaali tarvitsi pestä alipaineessa, jotta veteen lienneet ja liukenemattomat aineet saataisiin eroteltua toisistaan.

Huomiona materiaalia pestessä oli se, että järviruoko ei enää kellunut. Tämän voi vain todeta positiivisena asiana. Tämä tarkoittaisi, että tulos olisi erilainen kemikaalittomasta järviruokopaperin valmistuksesta. Tämä voisi myös tarkoittaa, että vahakerros oli poistunut ruo'on rungosta. Kuituanalyysi oli tehtävä varmistuksena vahakerroksen liukene miseksi. Uutettu ruoko säilöttiin astiassa, joka sijoitettiin jääkaappiin kahdeksi viikoksi, mutta säilytyksellä ei ollut merkitystä lopputulokseen.

Seuraavaksi tutkimuksen kohteena ovat keittokemikaalien kuituanalyysi. Tällä todetaan, kuinka paljon materiaalia painon perusteella oli lähtenyt järviruo'osta. Tulosten perusteella oli todettava natrium sulfaatti (Na_2SO_4) tehokkaammaksi poistamaan ylimääräisiä aineita pois järviruo'osta.

Myös materiaalin sakeus tulisi saada selville ennen paperin tekoa. Kuitenkin ennen sitä tarvitsee saada selville astiassa sijaitsevasta reaktorista tulleen aineen määrän grammoina. Astiat painoivat kokonaisuudessaan 2642,3 grammaa (wet)(Na_2SO_4) ja 2693,2 grammaa (wet)(NaOH). Poistetaan ensimmäisenä astian paino, niin saadaan ainemäärä veden kanssa.

4.3.6 Paperin tekoa

Ensimmäinen testi sisälsi 60 % mäntyä ja 40 % ruokoa, sillä muista tutkimuksista päätellen olisi hyvä yhdistää havupuun kuituja vahvistamaan järviruo'on pieniä ja lehtipuuhan verrattavia kuituja. Sillä tietoa ei ollut tarpeeksi ruo'on omien vetysidoksien muodostamisesta. Käytössä oli vain natrium sulfaatissa (Na_2SO_4) keitetty aines, koska nimenomaan rikki poisti natriumsulfaatissa edellisen testin perusteella paremmin materiaalia pois järviruo'osta.

ISO 5269/1-standardin mukaisesti veden ja kuidun määrä puolitettiin alkuperäisen standardin vaatimuksista. Kokonaisainemääräksi tuli paperiarkille 16,3 grammaa, josta 9,78 grammaa olisi mäntyä ja 6,52 grammaa järviruokoa. Lisätään astiaan 19 litraa vettä, jotta 20 litran vaatimus täyttyisi. Tämän jälkeen laitetaan astiaan sekoitin pyörimään yli 500 kierrosta minuutissa, jotta pyörre astiassa saataisiin aikaiseksi.

Kun pyörre oli saatu astiaan aikaiseksi, voidaan kemikaalittoman tutkimuksen tavoin ottaa kaksi litraa vettä astiasta paperikoneen torniin paperikuitulentä. Lisätään koneen hanasta torniin vettä merkkiin asti ja sekoitetaan siivilällä. Tämän jälkeen vedettiin vivusta ja vesi karkaa paineen avulla suodattimen läpi viemäriin ja jättää paperin suodattimen päälle.

Järviruokopaperi, joka sisältäisi 60 % mäntyä ja 40 % järviruokoa ei onnistunut, koska mänty ei päässyt muodostamaan järviruo'on runko palasien takia vetysidoksia paperin muodostuksessa. Tämän takia papereita ei voinut käyttää myöhemmissä fyysisten ominaisuuksien tutkimuksissa, sillä paperi ei pysynyt ehjänä arkkiä irrottaessa paperikoneesta.

4.3.7 90/10-Kaavamuutos

Usko järviruokopaperin tekemiseen ei hyytynyt, joten 90 % mäntyä ja 10 % järviruoko sisältävä paperi antoi toivoa. Päätös tässä tutkimuksen vaiheessa unohtaa fyysiset järviruo'on rungot ja asettaa toivo jo rungoista erottautuneisiin kuituihin.

Kuitenkin laskuista huolimatta jäljelle jääneet ruokopaperimateriaalit lisättiin muiden lisäksi astiaan, koska kuitujen koko on pienempi ja niitä tarvitaan enemmän muodostamaan paperia kuin normaaleissa paperinvalmistusmateriaaleissa. Lopulta järviruokoa oli 1642 grammaa ja mäntyäkin saman verran. Toisin sanoen paperiainesta oli nyt noin kolme litraa. Astiaan lisättiin 17 litraa vettä, jotta astiassa olisi yhteensä 20 litraa. Näin materiaalit olisivat valmiina sekoitukseen. Sekoitus asetettiin jälleen yli 500 kierrokseen minuutissa, jotta kuidut eivät jäisi astian pohjalle.

Torniin laitettiin kahden litran sijasta neljä litraa paperisellua. Kun vedet oli tyhjennetty tornista suodattimen läpi, oli suodattimen päälle jäänyt kullankeltaista märkää paperia arkin muodossa. Järviruo'on ligniini ja selluloosa olivat tehneet keskenään vahvoja vetysidoksia saaden tukea havupuun selluloosasta ja ligniinistä. Paperi oli tarpeeksi hyvälaatuista, jotta sille voisi tehdä fyysisien ominaisuuksien tutkimuksia myöhemmin. Tämä onnistuminen oli taas yksi askel lähemmäksi järviruokopaperia. Seuraavassa uutto erässä tarvitsee nostaa kemikaalin määrää ja alipainepesun jälkeen poistaa ruo'on rungot materiaalista. Natrium hydroksidin huonon menestyksen takia päätös käyttää ainoastaan natriumsulfaattia oli parempi, sillä sulfidi poistaisi paremmin ylimääräistä materiaalia järviruo'osta. Myös reaktorin mahdollinen vuoto kattilassa ei aiheuttaisi suurta vahinkoa, mikäli kemikaalit sekoittuisivat keskenään.

4.4 Täyskuitupaperia ja suurempi määrä kemikaaleja

Tämän viimeisen yrityksen tarkoituksena tutkimuksessa oli saada selville, voiko järviruo'on kaikkia materiaaleja käyttää paperin valmistukseen? Vaikka suurin osa ruo'on kuidusta on rungon sisäpuolella. Tavoitteena oli saada vähintään 50/50 materiaali konsentraatiolla paperia tässä tutkimuksen viimeisessä paperin teko vaiheessa.

4.4.1 Esivalmistelu

Tarkoituksena tässäkin esivalmistuksessa oli kuoria ja pilkkoa järviruoko moneen osaan sekä punnita oikea määrä materiaalia. Kuitenkin yksi huomattava ero oli täyskuituversio, jossa järviruosta ei poisteta lehtiä, kuorta tai röyhyä. Ruoko leikataan tällä kertaa noin peukalonpään levyisiksi paloiksi, koska näin kuitu pääsisi uuttamalla paremmin irtomaan muusta aineesta.

Uutossa käytetään natriumsulfaattia, joka osoitti edellisessä tutkimuksessa parhaiten ligniinin ja kuidun erottamisessa rungosta paremmalla sakeudella ja saannolla.

Ruoko vettyi jälleen jääkaapissa yön, vaikka todellisuudessa ruoko vettyi jääkaapissa noin 17 tuntia.

4.4.2 Keittäminen

Keittäminen suoritettiin jälleen uuttomenetelmää ja Risto Korpisen M&D sellukattilaa hyödyntäen. Keittokemikaalia osoittautui edellisessä keitossa olevan liian vähän, joten nyt tarvitsi laskea uudet kemikaalimäärät reaktoreissa.

Kun kemikaalin määrä oli saatu laskettua reaktorissa, täytyy seuraavaksi laskea veden määrä reaktorissa vähentämällä reaktorin tilavuudesta ainemäärä ja kemikaali määrä.

Kun nämä tiedot olivat selvät, voitiin edetä ja laittaa reaktorin kannet kiinni. Reaktorit asennettiin keittimeen ja keiton annettiin keittyä kaksi tuntia. Kattilasta poistettiin jäädytysvesi ja kuuma paine ilma. Tämän jälkeen reaktorit laitettiin kylmään veteen jäähtymään 10–15 minuutiksi.

4.4.3 Alipainepesu

Tutkimuksien edettyä pesuvaiheeseen reaktorin kannen aukaistua oli huomioitava mätä lähes biokaasulaitoksen omaava haju. Mikä ainoastaan tarkoitti, että natriumsulfaatti oli tehnyt tehtävänsä ja oli alkanut muodostumaan metyyli- yhdisteitä.

Pesu suoritettiin lasisessa alipaineastiassa, jossa musta lipeä erotetaan kuiduista. Hyväksi edistykseksi oli havaittava todella tumma musta lipeän väri. Musta väri kertoo, että järviruo'osta oli lähtenyt aineita pois ja paperin teko olisi helpompaa.

Kun kaikki materiaalit oli pesty ja pussitettu oli huomattavaa, että materiaali oli hyvin vahamaista sekä siitä pystyi muodostamaan palloja.

4.4.4 Kuiva-ainepitoisuus

Materiaalin paino mitattiin uuton jälkeen ja tämä mahdollistaisi laskutoimitukset kuitusaannolle. Muovipussin painot olivat 41,9 grammaa (kuoretton) sekä 35,1 grammaa (täyskuitu).

Kun kuidun saanto on suuri, olisi mahdollista, että paperin tekeminen onnistuu ilman männyn kuidun apua.

Järviruokomassa punnittiin ja laitettiin tehosekoittimeen sekä sekoitettiin muutama minuutti.

Järviruokomassan pystyi muotoilemaan palloksi ja järviruoko sellupuuro osoittautui todella hyvän laatuiseksi ja kuidut olivat selvästi erotettavissa.



Kuva 2. Järviruo'on kuidut eri vaiheissa. Ennen paperin valmistusta. Kuitupallo, kuitupuuro ja kuituliemi.

4.4.5 Paperinteko

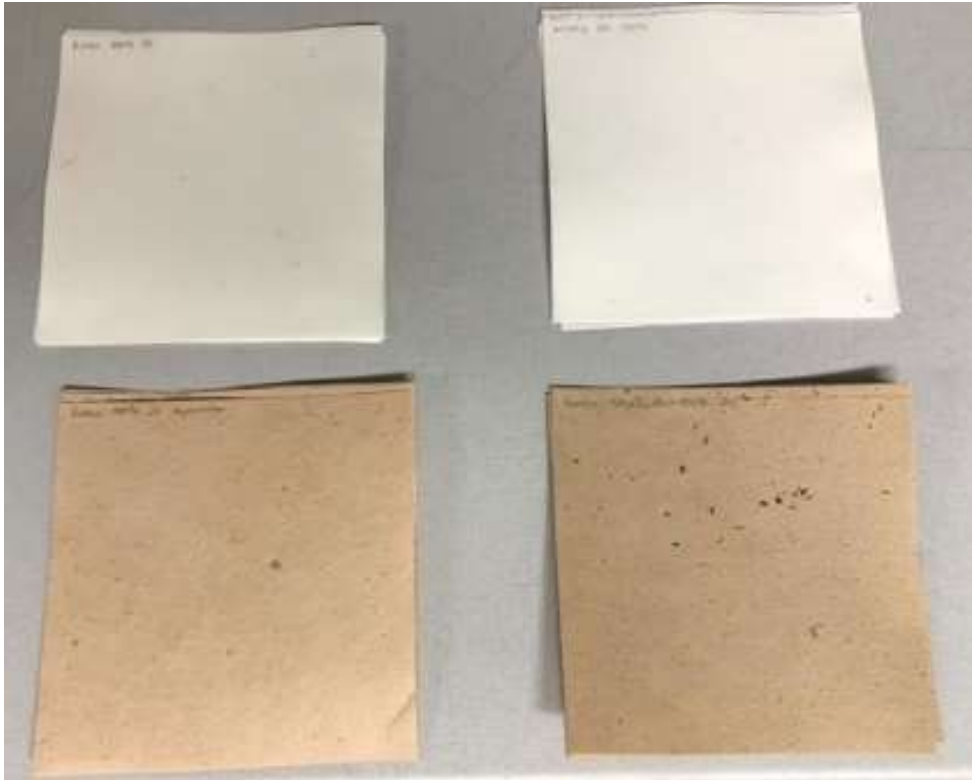
Tutkimus oli tullut pisteeseen, joka oli muodostunut kaikki tai ei mitään periaatteella. Paperista tehtiin täyskuitu ja kuoreton versio 100 % järviruo'osta. Käytin yksi neljäsosa ISO 5269/1 standardin kaavaa, joten astiaan tulee materiaalia yhteensä kymmenen litraa ja 8,16 grammaa massaa. Tämä kaavan neljäsosaan pienentäminen tuli aiheelliseksi, koska veden määrä olisi tällöin pienempi ja fyysisten ominaisuuksien testiin tarvittiin vain kolme arkkia. Täytyi laskea todellinen ainemäärä järviruo'olle.

Täyskuitupaperia tehdessä, kun kuidut olivat tehosekoittimisesta tulleita ja lisätty astiaan oli huomattavaa, että kuidut hajosivat vedessä. Tämä oli erittäin positiivinen havainto, sillä puusta tehty paperisellumassa käyttäytyy täysin samalla tavalla.

Kuorettoman järviruo'okopaperin kohdalla kaava muuttui puolikkaaksi eli 20 litraa vettä ja 16,3 grammaa massaa, mutta paperi itsessään ei paksuudeltaan eroa kuin yksi neljäsosa kaavan paperista. Sillä ainemäärän ja veden välinen suhde pysyy samana. Nyt vain mahdollinen arkkien määrä suureni puolella. Kuitenkin kuorettomalle järviruo'olle oli las-kettava todellinen massan määrä 20 litrassa.

Astia siirrettiin lähemmäksi paperintekokonetta ja lisättiin kaksi litraa sellua koneen tor-niin. Kuivattiin torni vedestä ja suureksi iloksi järviruo'okopaperi oli suodattimen päällä. Arkkeja tehtiin yhteensä 14 kappaletta, joista 12 menisivät fyysisten ominaisuuksien tes-tiin. Nämä 12 arkkia sisälsivät kolme täyskuitu arkkia, kolme kuorettomasta järviruo'osta tehtyä arkkia, kolme arkkia koivu sellusta ja kolme arkkia mäntysellusta. Päätös tehdä koivusta ja männystä arkit toimisivat fyysisten ominaisuuksien testeissä järviruo'olle ver-tailun kohteina.

Kaiken kaikkiaan 14 arkkia laitettiin mekaaniseen puristukseen, jonka paine oli 400 kPa noin kahden minuutin ajan.



Kuva 3. Valmiit paperit. Ylhäällä Koivu ja Mänty sekä alhaalla järviruokopaperit kuoreton ja täyskuitu.

5 FYYSISTEN OMINAISUUKSIEN TUTKIMUS

On siis aikaisemmin todettu, että järviruoko on kuidun pituudeltaan samaa luokkaa lehtiin kanssa. Fyysisten ominaisuuksien tutkimuksella oli siis tarkoitus varmistaa tämä ja mahdolliset järviruokopaperin käyttötarkoitukset.

Tutkimukset suoritetaan laboratorio-oloissa 22 celsius astetta ja kosteusprosentilla 50 %.

Fyysisten ominaisuuksien testiin kuuluu: neliömassa (g/m^2), paksuus, vaaleus, ilmanläpäisevyys ja vetolujuus. Kuitenkin ennen kuin testit voitiin suorittaa tuli paperiarkit leikata $0,02\text{m}^2$. Leikkaus itsessään suoritettiin Åbo Akademin kehittämällä paineleikkurilla.

5.1 Neliömassa

Neliömassa saadaan mittaamalla paperiarkin paino ja jakamalla painoarvo paperin pinta-alalla. Kuitenkin vaa'assa oli kolme arkkia, joten painon arvo vaa'asta täytyi jakaa arkkien määrällä. Tavoitteena oli 63 g/m^2 neliömassa, kuitenkin pieni heitto sallitaan.

Taulukko 3. Koivun, männyn, järviruoko (täyskuitu) ja järviruoko (kuoreton) neliömassan vertailu.

Koivu: $63,75\text{ g/m}^2$
Mänty: $67,4\text{ g/m}^2$
Järviruoko (täyskuitu): $65,28\text{ g/m}^2$
Järviruoko (kuoreton): $64,2\text{ g/m}^2$

5.2 Paksuus

Kun paksuutta lasketaan, oli laitettava kolme arkkia pinoon. Hyödyntäen viisipistetekniikkaa mittaamalla paksuus viidestä eri kohdasta. Arvoille lasketaan keskiarvo arvioimaan

kolmen arkin keskimääräinen paksuus. Tämä luku jaetaan kolmella, jotta saadaan yhden arkin keskimääräinen paksuus.

Lopuksi lasketaan kaikkien pisteiden keskiarvo ja jaetaan arkkien lukumäärällä. Tarkentaakseni tuloksen kohteeksi yhden arkin. Yhden arkin paksuus pitää laskea, koska tulevissa fyysisien ominaisuuksien tutkimuksessa tarvitaan nimenomaan yhden arkin paksuutta. Paksuutta mitattiin Lorentzen & Wettres (L&W) laboratoriopaperin paksuusmitarilla.

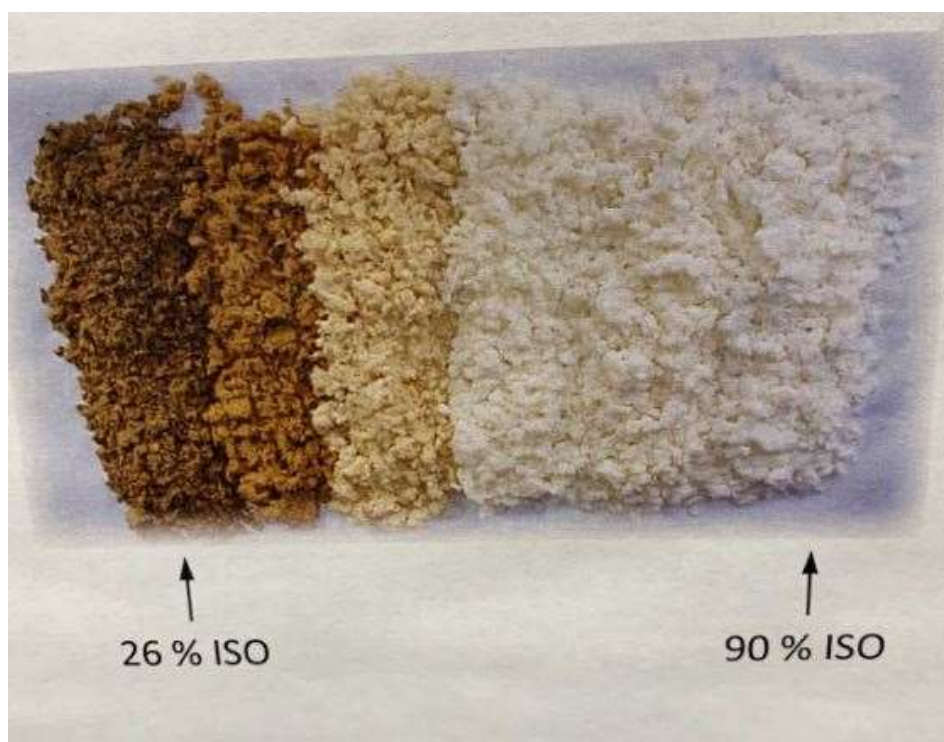
Taulukko 4. Männyn, koivun ja järviruokopaperien paksuus keskiarvo sekä yksittäisen arkin paksuus.

Mänty (μm)
Keskiarvo: 473 μm
Yksi arkki: 157,6 μm
Koivu (μm)
Keskiarvo: 387 μm
Yksi arkki: 129 μm
Järviruoko (täyskuitu)
Keskiarvo: 474 μm
Yksi arkki: 158 μm
Järviruoko (kuoreton)
Keskiarvo: 488 μm
Yksi arkki: 162,6 μm

5.3 Vaaleus

Oli silmin nähtävää, että järviruokopaperit eivät ole nimeksikään valkoisia, johtuen kuidun väristä. Kuitenkin dataa tulisi kuorettoman ja täyskuitu järviruokopaperin välillä. Onko täyskuidussa olevat röyhyt, kuoret ja lehdet syynä mahdolliseen tummempaan väriin.

Vaaleus standardi (ISO 2470) niin sanottu hajasiniheijastusluku, jolla mitataan paperin vaaleus. 0 % tarkoittaa mustaa ja 100 % tarkoittaa valkoista.



Kuva 4. Vaaleuden ISO-standardin asteikko.

Elrepho 2000 datacolor – kone käyttää UV-valoa paperiarkkeja kohti ja antaa prosenttiluvun heijastetusta valon määrästä, joka kertoo paperin vaaleusasteen. Koneeseen laitetaan yhtä aikaa kolme arkkiä, koska halutaan, että valo ei mene läpi paperista ja aiheuta häiriöitä mittauksessa.

Pinon päällimmäistä paperia vaihdetaan, kunnes jokainen paperi oli käynyt pinon päällimmäisenä. Näin saadaan kolme prosenttiarvoa ja lasketaan keskiarvo jokaiselle neljälle paperityypille.

Taulukko 5. Männyn, koivun ja järviruokopaperien vaaleudet prosentteina.

Mänty: 86,67 %
Koivu: 85,47 %
Järviruoko (täyskuitu): 30,11 %
Järviruoko (kuoreton): 36,39 %

5.4 Ilmanläpäisevyys

Ilmanläpäisevyydellä tarkoitetaan kuinka monta millilitraa ilmaa virtaa paperin läpi minuutissa.

Käytössä oleva kone oli L&W:n air permeance -testauslaite, johon syötetään yksi arkki kerrallaan ja saadaan yhden arkin ilmanläpäisevyys. Kun kaikki kolme arkkiä yhtä paperityyppiä oli testattu koneessa, saadaan koneen laskemana ilmanläpäisevyyden keskiarvo sekä hajonta.

Taulukko 6. Männyn, koivun ja järviruokopapereiden (n=3) ilmanläpäisevyys.

Mänty: 8820 ml/min, hajonta 0 %
Koivu: 6590 ml/min, hajonta 3,2 %
Järviruoko (täyskuitu): 2550 ml/min, hajonta 32,8 %
Järviruoko (kuoreton): 4640 ml/min, hajonta 2,7 %

5.5 Vetolujuus

Vetolujuuden tarkoituksena oli mitata kuinka voimakasta, venyvää ja kuinka paljon työtä vaaditaan paperin repeämiseen. Testi tarvitsi esivalmisteluita. Paperi tarvitsi leikata suikaleiksi paperileikkurilla asettaa 90 asteen kulmaan vetolujuuskoneen vetomoduuleihin. Jokaisesta arkista otettiin yksi suikale vetolujuustestiin eli yhteensä 12 suikaletta. Testauksessa haluttiin myös todeta, että käyttäytykö järviruokopaperissa olevat pienet järviruokopalat kuin puunoksa kohdat ja paperi repeäisi ruokopalan kohdalta.

Vetolujuus testaamiseen käytettiin L&W tensile strength testauslaitetta. Kaikissa testituksissa kone laskee keskiarvon, jokaiselle kolmesta mitattavasta määreestä: voimasta, venymästä ja vaaditusta työstä. Kone myös antaa vetoindeksin arvon (kNm/kg), joten kone laskee (kN/m jaettuna g/m²), eli poistaa paksuuseron vaikutus, jotta vertailukelpoisuus säilyy.

Taulukko 7. Männyn, koivun ja järviruokopapereiden vetoon kohdistuva voima ja vaadittava työ, sekä papereiden venyvyys.

Mänty
Voima: 16,07 kNm/kg
Venyvyys: 2,14 %
Vaadittava työ: 258,3 J/kg
Koivu
Voima: 19,90 kNm/kg
Venyvyys: 1,49 %
Vaadittava työ: 205,6 J/kg
Järviruoko (täyskuitu)
Voima: 52,56 kNm/kg
Venyvyys: 2,24 %
Vaadittava työ: 740,0 J/kg
Järviruoko (kuoreton)
Voima: 40,37 kNm/kg
Venyvyys: 1,82 %
Vaadittava työ: 454,9 J/kg

6 TULOKSET JA KÄYTTÖTARKOITUKSET

6.1 Tulokset

Ensimmäinen laboratorioskerta, joka osoittautui fyysisen paperin muodostuksessa epäonnistumiseksi, kuitenkin antoi pohjaa tuleville laboratorio tutkimuksille. Jo murskausvaiheessa oli selvää, että kemikaalittomana järviruokopaperia ei muodostu. Järviruo'on runkopalat kelluivat veden pinnalla eivätkä osoittaneet minkäänlaista sellun muodostamista tai kuidun irtoamista. Jälkikäteen ajateltuna laboratorioskerrasta tuli opittua paljon. Osana tätä oppia oli järviruo'on rungon pinnalla oleva vahakerros ja herättävä toive mahdollisuudesta tehdä paperia järviruo'osta. Positiivisena puolena kemikaalittomasta paperinteosta oli myös se syvempi tutkimus, jota aihe vaati. Ilman tutkimusta järviruo'on ligniinin, selluloosan ja hemiselluloosan tasoista ei tutkimus olisi edennyt eteenpäin. Eli tutkimuksen kannalta erittäin tärkeä vaihe tehdä, vaikka paperin muodostuksessa tämä kerta ei tuottanut tulosta.

Seuraavana merkittävänä asiana tuli eri kemikaalien käyttö järviruo'on uutossa. Oli saatava selville, poistaisiko kemikaalit tarpeeksi aineita paperin muodostamiseksi. Todellisuudessa suurimmat haasteet olivat järviruo'on vahakerros ja materiaalin kova olemus. Kemikaaleiksi valikoituivat 18 % natriumhydroksidi per kuiva järviruoko ja 25 % natrium sulfidi per natriumhydroksidi, josta lipeä tutkimuksien perusteella oli heikompi poistamaan materiaaleja järviruo'osta. Valinnaksi uuttoon valikoitui siis sulfaattimenetelmää, joka sisälsi hieman rikkiä.

Kummankin lipeän ja natrium sulfaatin kohdalla muutosta oli näkyvissä reaktorin sisällä. Järviruoko oli muuttanut värinsä tummemmaksi ja osoittautui ottavan kiinni jokaiseen pintaan. Haju ei ollut odotuksenmukainen, joka toi mieleen kahvin tuoksun. Sillä puusta tehtävä paperi reagoi todella vahvasti rikin kanssa ja muodostaa metyyli- yhdisteitä, joka haisee mädälle munalle, palaneelle kumille, sekä muille epämiellyttäville hajuille. Kuitenkin kemikaaleja oli liian vähän, jotta täydellinen vaikutus olisi näkynyt. Järviruokomateriaalin alipainepesussa ja paperin teossa oli myös toinen näkyvä muutos värin kanssa. Järviruoko palaset eivät enää kelluneet vaan upposivat, joka tarkoitti vahakerroksen poistumista. Kuitenkin järviruokopaperia tehdessä ruo'on vielä kova olomuoto oli ongelma. Ruo'on palaset menivät muun paperimassan sisälle ja aiheuttivat epävakautta omissa kohdissaan. Oli siis selvää, että järviruoko ei ollut vähäisen kemikaali määrän

takia pehmennyt kunnolla ja näin ei muodostanut kovia vetysidoksia kuitujen välillä. Päätös tehdä eri konsentraatioilla voisi tuoda toivotun tuloksen, jos paperia muodostuisi vähemmällä määrällä järviruokoa ja isommalla määrällä pitkäkuituista puuta, kuten mäntyä. Paperiselluastiaan oli otettava järviruo'osta kuitua, joka oli irronnut ruo'on rungosta veteen. Näin tulokset olivat lupaavia ja varmistivat tiedon siitä, että järviruokopaperi olisi mahdollista saavuttaa. Tulos kuitenkin jäi jälleen paperimassan koostumukselta riittämättömäksi.

Varmuus siitä, että tällä kertaa järviruokopaperia muodostuisi ja todistus sulfaattimenetelmän paremmasta tehosta materiaalin poistossa. Se mahdollistaisi myös, että kaksi kemikaalia ei sekoittuisi keskenään uuton yhteydessä. Tämän takia päätös kokeilla jätteen vähentämistä laittamalla toiseen reaktoriin täyskuitu järviruokoa, jossa ei olisi niin paljoa biomassaa hukkaa. Kun reaktori aukaistiin, ruoko oli vaihtanut väriä tummemmaksi ja haju oli kuvottava.

Alipainepesun jälkeen, kun ruokopaperimassa oli puhdistettu. Järviruoko tuntui pehmeältä, sekä siitä pystyi kuin muoviluvahasta tekemään pallon. Kun pehmennyt järviruoko laitettiin tehosekoittimeen, muodostui tehosekoittimen astiaan kuitupuuroa ja kuitu hajosi kosketuksesta pieneksi. Sellusta saatiin 100 % järviruokoa sisältävää paperia, jotka näyttivät tarpeeksi kestäville, jotta mahdolliset ominaisuus tutkimukset voitaisiin suorittaa paperiarkeille.

Neliömassatutkimuksissa kaikki neljä eri materiaalia saivat samanlaiset tulokset. Heitto tuloksien välillä oli niin pieni, että voidaan sanoa niiden painavan saman verran. Kuitenkin oletuksena oli, että järviruoko olisi koivun kanssa jokaisessa testissä samoissa lukeissa ja mänty olisi arvoiltaan korkeampi. Järviruoko todennäköisesti olisi lähellä koivun neliömassaa, jos ennen paperin tekoa sellumassasta suodatettaisiin pois pienet ruoko palaset. Näin olisi järviruokopaperista tullut tasaisempaa ja painossa, sekä paksuudessa tapahtuisi muutos koivun neliömassan suuntaan.

Paksuutta tutkittaessa oli tuloksissa huomattava ero järviruokopaperien ja puusta tehtyjen paperien välillä. Järviruokopaperi osoittautui hieman paksummaksi, mikä tarkoittaisi sitä, että mahdollisia käyttötarkoituksia voisi olla enemmän. Paksuuden ero huomasi myös silmämääräisesti, sillä järviruokopaperista ei näkynyt niin paljoa läpi valoa.

Vaaleustestissä kiinnostus oli enemmän kahden järviruokopaperin välillä ja kuinka nämä kaksi paperia eroavat vaaleudessa toisistaan? Oli siis näkemättäkin selvää, että puun

massasta tehty paperi olisi lähes valkoista ja ero järviruokopaperiin huomattava. Järviruokopaperin vaaleutta tarkastaessa täyskuituversion arvot olivat lähempänä 0 %, joka oli odotettavissa kuoren, röyhyn ja lehtien tummuuden takia. Kuitenkin värimuunnos ei ollut niin suuri, vaikka sen silmällä erottaakin.

Ilmanläpäisevyydellä mitataan paperin kuidun tiheyttä ja oleellisesti kuinka paljon ilmaa virtaa paperin läpi. Täyskuituinen järviruokopaperi osoittautui todella ilmanpitäväksi ollessaan noin neljä kertaa pienempi arvoltaan, kun mänty. Kuoreton järviruokopaperi eristää noin puolet vähemmän ilmavirtaa kuin vastaava täyskuituisena, joka oli erittäin kiehtovaa. Järviruo'on runkoon lisätyt lehdet, kuoret ja röyhyt sisältävät tuloksien perusteella tiheimmin toisiaan yhteen vetäviä vetysidoksia kuitujen välillä. Verrattuna puupaperi valmisteisia arkkeja järviruokopaperiarkkeihin ero ilmaläpäisevyydessä oli huomattava, sillä pieninkin ero tekee suuren vaikutuksen erityksessä.

Vetolujuudessa päästiin tutkimuksen mielenkiintoisimpaan osioon. Järviruokopapereista ainakin täyskuituversio yllätti jälleen positiivisesti. Täyskuitu järviruokopaperi ylitti pienellä marginaalilla männyn venyvyydessä. Tämä oli yllättävää, sillä mänty sisältää pitkiä kuituja, joten ne myös venyvät pidemmälle. Järviruoko, joka omaa koivun kaltaisen kuidun pituudeltaan yhtäkkiä olikin venyvyydeltään x-akselilla arvoiltaan suurempi kuin mänty. Vaikka männystä ja koivusta tehtyjen arkkien kestävyys vaikutti se, että kuidut olivat jauhamattomia, niin jauhatus olisi lisännyt koivun ja männyn vetoa. Kuitenkin sitkeys oli havaittavissa kaikissa kolmessa mitatussa arvossa. Kun katsottiin järviruokopapereita, vaativat ne tuplasti enemmän voimaa ja työtä katkeamiseen kuin mänty tai koivu. Järviruokopaperi olisi siis kestävämpi vaihtoehto nykyiselle paperille.

Pienellä lisätutkimuksella ja vaivalla voidaan tulevaisuudessa löytää järviruokopaperille sen oikean hyötykäyttökohteen, sekä varmistaa metsien pienen määrällisen pelastamisen.

6.2 Käyttötarkoitukset

Järviruokopaperi osoittautui jäykemmäksi ja vahvemmaksi kuin puusta valmistettava paperi. Ruo'osta olisi siis mahdollista valmistaa pahvia, joka kestäisi paremmin kulutusta.

Pohtikaapa ajatusta järviruo'osta valmistetuista maitotölkeistä, pahvilaatikoista ja eristepahvista. Myös mahdollisuus ruokopaperin askarteluun ja muuhun hyötykäyttöön olisi todella todennäköistä. Esimerkiksi Strömsön ohjeiden mukaan lampun paperinen verho.

Jos järviruokopaperista valmistettaisiin ja saataisiin hyödynnettyä vahakerrosta, niin järviruokopahvi olisi kestävä ja vettä hylkivää, joka vielä palaisi heikommin kuin puusta valmistettava paperi. Kun ruokopahvi tehtäisiin, olisi pahvi helppo päällystää esimerkiksi alumiinilla eristeeksi tai muovilla tölkeiksi. Ruokopaperin jo ollessa ISO-vaaleustestissä 30 % luokkaa, olisi ruokopaperi valmista materiaalia pahvin tekemiseen värinsä ja ominaisuuksiensa ansiosta. Lisäksi järviruo'on vetolujuus ja sitkeys lupaisivat hyvää pahvimateriaalia. Eristepahviksi järviruokopaperi voisi sopia mainiosti vähäisen ilmanläpäisevyyden takia ja kun pahvin voisi vielä vuorata alumiinilla olisi ruokopahville paljon tilausta ja mahdollisuuksia.

Järviruokopaperi sopisi mainiosti askarteluun ja muuhun hyötykäyttöön hienon ulkonäkönsä ansiosta. Lamppujen paperillinen verhous voisi järviruokopalojen ansiosta tuoda design- elämyksen, sillä ruokopaperin paksuus olisi helposti säädettävissä erilaisiin käyttötarkoituksiin.

Järviruo'on valkaisussa ylimääräistä ligniiniä voitaisiin hyödyntää biomateriaali peräisen hiilen avulla akkujen valmistuksessa. Stora Enso oli aloittanut pilottihankkeen, jossa se haluaa löytää uuden materiaalin korvaamaan synteettisen ja uusiutumattoman grafiitti materiaalin ligniinillä. (Stora Enso, 2021)



Kuva 5. Valmista järviruokopaperia.

7 LISÄTUTKIMUKSEN TARPEET

Nyt, kun järviruo'osta oli saatu aikaiseksi paperia, niin olisiko mahdollista, että ruokopaperista voi tehdä melkein mitä vaan. Tämä vain tarvitsee lisää teoreettista ja konkreettista tutkimusta.

Seuraava kysymys olisi, miten järviruo'on tuotanto ja sen kehittäminen voitaisiin Suomessa toteuttaa. Esimerkiksi Kiinassa, Liaohe Deltan alueella on viljelty järviruokoa 1000 km² suoalueella jo 2000-luvun alusta asti, mutta alue on kuitenkin kutistunut. Kun alue oli mitattu vuonna 2009 oli alue kutistunut 786 km² kokoiseksi. Alueella tästä huolimatta oli saavutettu 400000 tonnin järviruoko selluloosan määrään (Brix, ym. 2014.) Tässäkö olisi Suomen turvesoille uusi käyttötarkoitus? Minkä verran kosteutta tarvitaan järviruo'on kylvöön ja olisiko turvesoilla tarvittava kosteus? Miten järviruo'on viljely turvesoilla vaikuttaa suon omaan luontaiseen ekosysteemiin, sekä sen eliöstöön?

Tuotannossa olisi myös ajateltava asiaa, että voisiko esimerkiksi Suomen suljettuja paperitehtaita ottaa uusiokäyttöön järviruokopaperin valmistuksessa? Kuitenkaan järviruoko ei tarvitse erikoisia välineitä. Kysymykseen jää myös kuidun valkaisuun liittyvät asiat, kuten kuinka paljon kuitua menetetään valkaisussa? Sillä ligniini täytyy kokonaan poistaa valkaisu prosessissa, joten sitä voisi käyttää esimerkiksi biomateriaali peräisen hiilen avulla akkujen valmistuksessa. Stora Enso oli aloittanut pilottihankkeen, jossa se haluaa löytää uuden materiaalin korvaamaan synteettisen ja uusiutumattoman grafiitti materiaalin ligniinillä (Stora Enso, 2021). Mitä keinoa valkaisussa käytettäisiin? Esimerkiksi ECF (Elementally Chlorine Free) - vai TCF (Total Chlorine Free) -sellun valmistus. Muutenkin jatkojalostus herättää kysymyksiä. Kuinka paljon järviruo'on kuidulta vaa-dittaisiin pehmopaperin, pahvin tai kartongin tekemiseen?

8 KIITOKSET

Haluan kiittää Turun ammattikorkeakoulua hienosta mahdollisuudesta päästä tutkimaan opinnäytetyössäni aihetta, jolla voisi olla teoreettisesti vaikutusta maailman ihmisten elämään ja sen muuttamista ekologisempaan muotoon. Oli siis ilo tehdä aihetta, mikä kiinnosti hetki hetkeltä vain enemmän. Kiitos myös jokaiselle opettajalle, joka oli mukana opinnäytetyön teossa. Teidän henkinen tukenne ja usko siihen, että tämä opinnäytetyö tulisi päätökseen. Etenkin umpikujienkin hetkellä, vaikka ette sitä tiedäkään. Kiitos!

Haluan myös kiittää Åbo Akademia ja eritoten Jan Gustafssonia laboratorion lainasta tätä opinnäytetyötä ja projektia varten. Kiitos myös Jan tiedon jaosta sellusta tietämättömälle. Op in sinulta paljon! Tack så mycket!

Kiitokset eivät olisi mitään ellen kehuisi omia kotijoukkojani tällaisessa maailman tilanteessa. Kiitos avopuolisolle ja isälle avartavista kysymyksistä ja mietteistä. Ne antoivat uuden näkemyksen koko aiheeseen ja sen mahdollisuuksiin. Kiitos henkisestä tuestanne myös teille!

Kiitos myös oikolukijoille!

LÄHTEET

- Alijoki, T., (2013), Ruokokirja, opas ruo'on hyödyntämiseen, Turun ammattikorkeakoulun oppimateriaali 75, sivut 5–6.
- Babcock, M., (2013), Phragmites Australis – Plants can be made into paper, (<https://www.may-babcock.com/blog/2020/8/25/pragmites-australis-plants-can-be-made-into-paper>). Viitattu 11.2.21
- Babcock, M., (2014). How to make handmade paper from recycled materials, (<https://www.paperslurry.com/2014/05/19/how-to-make-handmade-paper-from-recycled-materials/>). Viitattu 11.2.21
- Björn, L. ja Paakkari, U., Paperikemiaa (<http://paperikemiaa.blogpost.com/p/sulfaattimene-telma.html>). Viitattu 10.2.21
- Brix, H., Siyuan, Y., Laws, E., Dechao, S., Guosheng, L., Xigui, D., Hongming, Y., Guangming, Z., Wang, J. and Shaofeng, P. (2014). Large-scale management of common reed, phragmites australis, for paper production: A case study from the Liaohe Delta, Ecological Engineering, Volume 73, pages 760-769.
- Burry, W., Doelle, K., Liu, S., and Appleby, R., NC State University. (2017). Common reed (phragmites australis), Eradicate or utilize? Part II: Potential use as an industrial fibre source after hot water extraction, (<https://bioresources.cnr.ncsu.edu/resources/common-reed-phragmites-australis-eradicate-or-utilize-part-II-potential-use-as-an-industrial-fiber-source-after-hot-water-extraction/>)
- CNBM International Pulp and paper, reed pulp making, (<https://www.paperpulpingmachine.com/applications/reed-pulp-making/>). Viitattu 11.2.21
- Duke, J., (2008), Eco systematic data on economic plants, Quarterly journal of crude drug research volume 17, pages 91-108
- ISO 187:1990(EN), (<https://www.iso.org/obp/ui/#is:std:iso:187:ed-2:v1:en>). Viitattu 14.4.2021
- Jebali, Z., Nabili, A., Nafti, M., Namsi, A. and Majdoub, H., (2011), Extraction and characterization of cellulose from common reed stems (phragmites australis), Conference – Chimie organique et polymeres – tunisie, Monastir, Tunisie, (https://www.researchgate.net/publication/300761370_EXTRACTION_AND_CHARACTERIZATION_OF_CELLULOSE_FROM_COMMON_REED_STEMS_Phragmite_Australis).
- Korpinen, R., (2010), One the potential utilisation of sawdust and wood chip screenings, sivut 8-9. Åbo Akademi University.
- Sharalov, A. and Pereira, H., (2001), Influence of stem morphology on pulp and paper properties of Arundo Donax L. Reed. Lisboa Codex, Portugal.
- Stora Enso Oyj, (2021), Stora Enso's pilot plant for producing ligninbased carbon materials for batteries is now operational, ([Stora Enso's pilot plant for producing lignin-based carbon materials for batteries is now operational](https://www.storaenso.com/en/press-releases/stora-ensos-pilot-plant-for-producing-lignin-based-carbon-materials-for-batteries-is-now-operational)). Viitattu 9.8.2021
- Suomen metsäyhdistys, sellun valmistus (manufacturing of pulp), (<https://smy.fi/sanasto/sellun-valmistus-manufacturing-of-pulp/>.) Viitattu 4.4.2021
- Suomen metsäyhdistys, Valkaisu (bleaching), (<https://smy.fi/sanasto/valkaisu-bleaching/>) Viitattu 16.8.2021

Suullinen tiedonanto, Jan Gustafsson Åbo Akademi, 11.2.2021

