

Birgit Vainio

# Paperikoneen puristinhuoppien tutkiminen ja puhdistaminen

Metropolia Ammattikorkeakoulu  
Laboratorioanalyttikko (AMK)  
Laboratorioalan koulutusohjelma  
Opinnäytetyö  
28.1.2014

Tekijä Otsikko  Sivumäärä Aika	Birgit Vainio Paperikoneen puristinhuopien tutkiminen ja puhdistaminen  31 sivua + 2 liitettä 28.1.2014
Tutkinto	laboratorioanalyttikko (AMK)
Koulutusohjelma	laboratorioala
Ohjaajat	kehityskemistit Heikki Illi ja Tuija Salo lehtori Juha Knuutila
<p>Opinnäytetyössä tutkittiin paperikoneen puristinhuopien likaantumista ja puhdistamista. Työ tehtiin KiiltoClean Oy:lle, heidän valitsemillaan pesuaineilla (yksi emäksinen ja yksi hapan pesuaine). Työn tarkoituksena oli varmistaa käytössä olevien pesuaineiden toimivuus ja riittävä pesuaika. Määritys tehtiin liottamalla huopapaloja eri väkevyisissä pesuaineliuksissa vaihtelevia aikoja, ja punnitsemalla huopapalan massan muutosta.</p> <p>Työhön kuului myös uuden menetelmän tarkkuuden ja toistettavuuden tutkiminen. Menetelmä on karbonaattipitoisuuden määrittäminen huovasta kaasunkeräyslaitteiston avulla. Kalsiumkarbonaatin ja sitruunahapon reagoidessa muodostuu hiilidioksidia, jonka ainemäärän perusteella pystytään määrittämään kalsiumkarbonaatin määrä. Menetelmän toistettavuus ja tarkkuus olivat vähintään suuntaa antavia puhdasta kalsiumkarbonaattia analysoitaessa. Siirryttäessä huopapaloihin toistettavuus pysyi suhteellisen hyvänä, mutta tarkkuutta ei pystytty varmistamaan huovan epätasaisen likaisuuden vuoksi.</p>	
Avainsanat	puristinhuopa, pesuaine, kalsiumkarbonaatti

Author Title	Birgit Vainio Cleaning and Studying of Paper Machine's Pressing Felts
Number of Pages Date	31 pages +2 appendices 28 January 2014
Degree	Bachelor of Laboratory Services
Degree Programme	Laboratory Sciences
Instructors	Heikki Illi and Tuija Salo, Research Chemists Juha Knuuttila, Senior Lecturer
<p>The objective of the thesis was to study the contaminations and cleaning of paper machine's pressing felts. The thesis was commissioned by KiiltoClean Lc and they selected the most suitable detergents (one acidic and one basic detergent). The goal was to ensure that the detergents they have are working well, and that the washing time they have recommended is right. The determination was made by dousing parts of pressing felt in different concentrations of detergents and varying periods of dousing. Determination was checked by weighing felt's mass.</p> <p>Another objective in this thesis is to study accuracy and repeatability of a new method, a determination of calcium carbonate content in pressing felt with an apparatus of gas collecting. When calcium carbonate and citric acid react it will form carbon dioxide. On the basis of this you can calculate calcium carbonate content. Accuracy and repeatability were at least indicative when analyzing pure calcium carbonate but when you are analyzing pieces of pressing felt there will be more difference in accuracy because of uneven dirtiness of pressing felt.</p>	
Keywords	pressing felt, detergent, calcium carbonate

## Sisällys

1	Johdanto	1
2	Paperin valmistus	2
2.1	Paperin raaka- ja lisäaineet sekä ongelmia aiheuttavat partikkelit	2
2.1.1	Paperin raaka-aineet	2
2.1.2	Paperin lisäaineet	2
2.1.3	Ongelmia aiheuttavat partikkelit	3
2.2	Paperirainan muodostus ja kuivatus	3
2.2.1	Rainan muodostus	3
2.2.2	Rainan kuivatus	4
3	Puristinuovan materiaalit, rakenne ja toiminta	5
3.1	Huovan materiaalit ja rakenne	5
3.2	Huovan toiminta	7
4	Pesuaineet	7
4.1	Pesuaineen koostumus	7
4.2	Happamat pesuaineet	9
4.3	Emäksiset pesuaineet	9
5	Huovan puhdistaminen	10
5.1	Paperiteollisuuden pesuaineiden raaka-aineita	10
5.2	Puristinuovan puhdistaminen paperikoneen ajon aikana	10
6	Työn suoritus	12
6.1	Työn suunnittelu	12
6.2	Toteutunut työn suoritus ja tulosten tarkastelu	12
6.2.1	Riittävän pesuajan ja pesuaineen väkevyyden analysointi	13
6.2.2	Tukkeutuneen huovan karbonaattipitoisuuden määrittäminen	19
6.2.3	Tukkeutuneen huovan tutkiminen mikroskoopilla	24
7	Yhteenveto	27
	Lähteet	29

## Liitteet

Liite 1. Riittävän pesuajan ja -tehon tutkimiseen liittyvät punnitukset

Liite 2. Kalsiumkarbonaatin määritykset kaasunkeräyslaitteistolla

## 1 Johdanto

Opinnäytetyö tehtiin KiiltoClean Oy:lle. Työn tavoitteena oli selvittää jo käytössä olevien pesuaineiden toimivuutta ja varmistaa pesuainojen riittävyys puhdistettaessa puristinhuopia paperikoneen seisokin aikana. Jotta paperiraina saadaan puristinosalla kuivumaan tehokkaasti, pitää huovan imukyvyyn olla hyvä ja tasainen, ja toisaalta veden pitää helposti poistua mukanaan rainasta jääneitä kuituja ja hienoainesta.

Työssä testattiin yksi happo- ja yksi emäspohjainen pesuaine. Työn suurimmaksi painopisteeksi tuli kalsiumkarbonaatin määrittäminen uudella menetelmällä puristinhuovasta. Paperitehtailla ollaan kiinnostuneita poikkeuksellisen nopeasti tukkeutuneiden puristinhuopien tukkeutumissyistä, jolloin niistä analysoidaan aineiden pitoisuuksia eri menetelmillä. Aikaisemmin käytetyssä menetelmässä karbonaattimääritys tehtiin ensin pesemällä huopapala happoliuoksessa, ja sen jälkeen titraamalla jäljelle jäänyt happo emäksellä. Uusi määritysmenetelmä perustuu kalsiumkarbonaatin ja sitruunahapon reagoidessa syntyvän hiilidioksidin keräämiseen, ja sen perusteella laskettuun karbonaatin määrään, jolloin määrittäminen on nopeampaa.

Paperiteollisuudelle on erityisen tärkeää koneen mahdollisimman katkoton ajo, jolloin tulostakin saadaan tehokkaasti. Ylimääräisiin seisokkeihin, esimerkiksi huovan osittain tukkeutuessa, kuluva aika pienentää tulosta. Huovan on pysyttävä mahdollisimman pitkään muuttumattomana, koska pienenkin alueen puutteellinen peseytyminen saattaa aiheuttaa rainan irtoamisen huovasta, jolloin tuloksena saattaa olla rainan kuuraaminen, ja ratakatko. Ajon aikainen huovan pesun onnistuminen on tärkeää, ja siksi siihen liittyvää tekniikkaa on tutkittu tarkasti. Painepesuun käytettävien suutinten muoto ja suuntaus on tärkeitä, kuten myös oikean pesuaineen valinta. Ajon aikana pesuun ei voida käyttää vahvaa pesuliuosta johtuen sen vaikutuksesta koko systeemin pH:hon, siksi pitää tietää, mitkä aineet eniten tarttuvat huopaan, ja aiheuttavat tukkeutumista.

## 2 Paperin valmistus

### 2.1 Paperin raaka- ja lisäaineet sekä ongelmia aiheuttavat partikkelit

#### 2.1.1 Paperin raaka-aineet

Paperin raaka-aineena voidaan käyttää lehti- tai havupuuta sekä kierrätettyä paperia. Raaka-aine käsitellään joko mekaanisesti tai kemiallisesti, jolloin saadaan ominaisuuksiltaan erilaista massaa. Kemiallisessa massan valmistuksessa, nykyään pääosin sulfaattimenetelmä, kemikaalien ja lämmön avulla liuotetaan selluloosakuituja kiinnittävä ligniini, jolloin kuidut vapautuvat, mutta niitä myös poistuu ligniinin mukana. Mekaanisen massan valmistuksessa ligniini pehmitetään veden, lämmön ja mekaanisen rasituksen avulla irti selluloosasta. Hiertoa jatketaan, kunnes aines on riittävän pientä. Mekaanisen massan kuidut ovat vaihtelevan kokoisia, ja paljon pienempiä kuin kemiallisen massan kuidut. Kierrätyspaperi pitää jauhaa pieneksi parempien mekaanisten ominaisuuksien saavuttamiseksi sekä tarvittaessa poistaa painoväriä. [1, s. 31–36.]

Täyteaineet täyttävät kuitujen välisiä huokosia, jolloin paperin ominaisuuksia saadaan muutettua kuidun ja täyteaineen suhteella. Korkeimmillaan täyteainepigmenttien määrä voi nousta yli 45 %:iin, koska niiden käyttö laskee raaka-ainekustannuksia, ja vähentää energian tarvetta kuivatusosalla. Täyteaineet parantavat paperin painettavuutta, mutta huonontavat sen lujuutta ja ajettavuutta, koska ne osittain estävät vetysidosten ja muiden heikkojen sidosten syntymisen kuitujen välille. Täyteaineina käytetään kaoliinia, talkkia ja yleisesti kalsiumkarbonaattia sekä kalliitakin synteettisiä pigmenttejä, joita käytetään tehostamaan varsinaisen täyteaineen tehoa. [1, s. 37–42.]

#### 2.1.2 Paperin lisäaineet

Paperin valmistuksessa käytettävät lisäaineet voivat vaikuttaa joko paperin ominaisuuksiin tai prosessin toimivuuteen. Mitä enemmän käytetään paperin laatua parantavia lisäaineita, sitä todennäköisemmin syntyy ajo-ongelmia koneen märkeissä. Paperin ominaisuuksia kyetään muuttamaan muun muassa erilaisilla liimauksilla, väreillä ja kirkasteilla. Prosessin toimivuutta voidaan parantaa esimerkiksi retentio- ja vedenpoistoaineilla sekä pH:n säätö- ja vaahdonestoaineilla. [1, s. 42–43.]

### 2.1.3 Ongelmia aiheuttavat partikkelit

Ongelmia aiheuttavat partikkelit voidaan jakaa kahteen ryhmään: kuituaineksen sekä täyte- ja lisäaineistuksen mukana tuleviin partikkeleihin. Neitsyt kuidun mukana tulevat partikkelit ovat usein tahmeita, kuten pihka, hartsihapot ja vapaat rasvahapot. Kierrätyskuidun mukana tuleva ongelma-aines on epähomogeenisempaa materiaalia: tahmot (muun muassa liima, bitumi, vaha) ja likapartikkelit (kuten painoväri, tarrateippi). Partikkeleja voidaan poistaa muun muassa suodattamalla tai vaahdottamalla tai ne voidaan dispergoida hyvin pieniksi, jolloin niiden häiritsevyys pienenee. Agglomeroituessaan pienet partikkelit voivat kuitenkin aiheuttaa rainan katkeamista sekä reikien ja likapisteiden syntymistä. Lisäksi tahmot tarttuvat helposti viiran ja huopien pintaan aiheuttaen tukkeutumista ja koneelle käyntihäiriötä. [2, s. 224.]

Täyteaineiden, savi (alkalinen alumiinisilikaatti), talkki (lamellimainen magnesiumsilikaatti) ja kalsiumkarbonaatti, tarkoituksena on parantaa paperin pintaa ja painatusominaisuuksia, mutta pH:n, lämpötilan tai pitoisuuden ollessa epäsovelia niiden reaktiot voivat muuttua systeemille ongelmallisiksi. Happamissa olosuhteissa kalsiumkarbonaatti hajoaa kalsiumioneiksi ja hiilidioksidiksi, jolloin  $\text{Ca}^{2+}$ -ionit saattavat reagoida rasvahappojen kanssa muodostaen niukkaliukoista kalkkisaippuaa, joka voi aiheuttaa ajo-ongelmia tai likatäpliä paperiin. Jos silikaattien konsentraatio nousee 100 ppm:ään, niin ne muodostavat anionisia polymeerejä, jotka vaikeuttavat kationisten kemikaalien toimintaa, koska kuitujen ja täyteaineiden reaktiot liittyvät pääosin niiden pintojen positiiviseen tai negatiiviseen varaukseen. [2, s. 122–128, 216–219.]

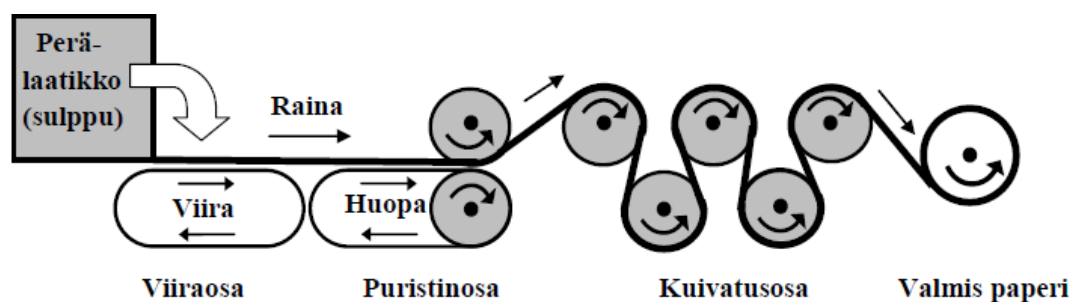
## 2.2 Paperirainan muodostus ja kuivatus

### 2.2.1 Rainan muodostus

Paperikoneen toimintaperiaate on esitetty kuvassa 1. Paperirainan muodostus alkaa perälaatikosta, jonne sopivaan sakeuteen, 0,2–1,2 %, laimennettu paperimassa syötetään epäpuhtauksien ja ilman poiston jälkeen. Perälaatikon syöttöputkiston kautta massa pyritään saamaan viiralle mahdollisimman tasaisesti, kuituflokkeja hajottaen. Viiran tärkein tehtävä on poistaa tehokkaasti vettä paperirainasta, suotauttamalla se viirakudoksen läpi. Perinteisellä tasoviiralla suotautumisen jälkeen vesi poistuu ilmanpaineen vaikutuksesta tiivistymällä, ja lopuksi imemällä ilmaa rainan läpi. Tällöin täyte- ja hienoaineet jäävät rainan päälipinnalle, jolloin syntyy painettavuudeltaan erilai-



set paperipinnat. Nykyään käytössä on hybridiformeri, jossa käytetään kahta viiraa, joiden välissä paperirainaan kohdistuva puristus poistaa vettä sekä ylä- että alapinnalta. Toisaalta liian tehokas veden poisto huonontaa retentiota. Rainan kuiva-ainepitoisuus on 15–20 %, kun se siirtyy paperikoneen puristinosalle. [1, s. 126–141.]

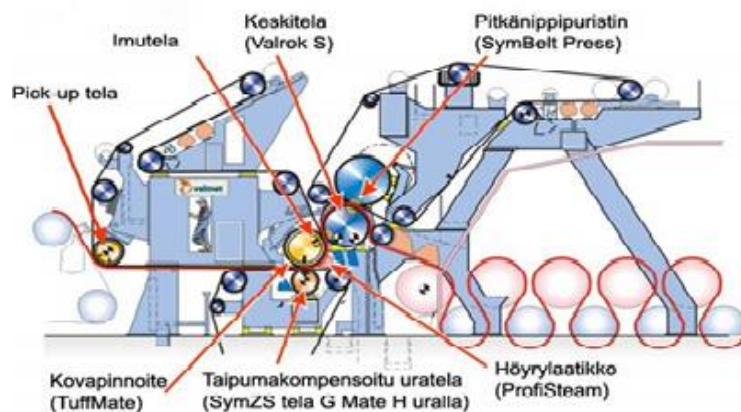


Kuva 1. Paperikoneen periaate [3].

### 2.2.2 Rainan kuivatus

Märkäpuristus tapahtuu kahden yhteen puristuvan telan avulla. Paperiraina kulkee yhden tai kahden huovan mukana telojen muodostaman nielun eli nipin läpi (nippipaine on 20–150 N/mm), jolloin rainassa oleva vesi pusertuu huopaan, ja poistuu telan reikien tai urien kautta. Telassa käytetään alipainetta (kutsutaan imutelaksi), jolloin vesi siirtyy paremmin huovasta telaan kuin takaisin rainaan. Alipaine myös parantaa rainan kiinni pysymistä huovassa. Yhdessä koneessa on yleensä kolme tai neljä nippiä, joiden väleillä paperirainaa lämmitetään höyrylaatikolla veden poistumisen parantamiseksi. Veden poistoa voidaan parantaa korvaamalla uratela isotela- tai kenkäpuristimella, jolloin nipin pituutta saadaan kasvatettua, ja tästä johtuen veden poisto tehostuu. Nipin jälkeen raina ei saa enää koskea märkää huopaa, vaan se kiinnittyy hetkeksi keskitelään, josta se siirtyy siirtohihnojen avulla kuivatusosalle. Puristinosalla paperiraina pyritään saamaan mahdollisimman kuivaksi (40–55 %), koska kuivatusosan energiankulutus vähenee 4 %, kun rainan kuiva-ainepitoisuus kasvaa 1 %:lla. [1, s. 149–156; 3, s. 5.] Kuvassa 2 on Valmet Oy:n SymPress B -puristinosa.

Puristinosalta raina siirtyy kuivatusosalle, jossa rainasta poistetaan kosteutta höyryllä lämmitettävien sylinterien avulla. Teloihin kytketty alipaine pitää rainan kiinni kuivatusviirassa, jolloin ei synny niin helposti lepatusta eikä rynkkäämistä. Uusia kuivatus-tekniikoita, kuten päällepuhalluskuivain ja condebelt-kuivain, on kehitetty paperikoneiden nopeuden lisäämiseksi. [1, s. 157–166.]



Kuva 2. Valmet Sympress B -puristinosa [4].

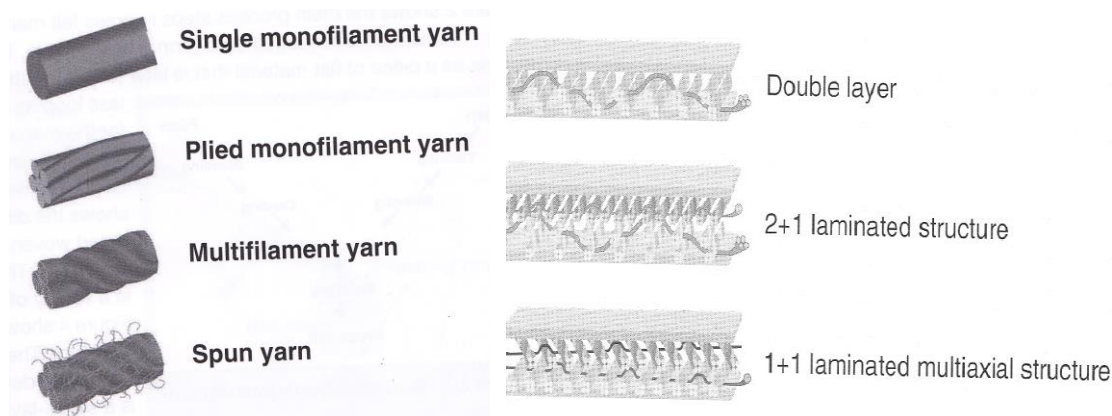
### 3 Puristinhuovan materiaalit, rakenne ja toiminta

#### 3.1 Huovan materiaalit ja rakenne

Aluksi puristinhuovan materiaalina käytettiin villaa sen imukykyisyyden ja toisaalta vettä hylkivyyden vuoksi, mutta materiaalin heikkoudesta ja huonosta pestävyydestä (ei voi käyttää paine- eikä lipeäpesua) johtuen huopa tukkeutui nopeasti [5, kpl 4.16; 6]. Villahuovan tilalla alettiin 1960-luvulla käyttää neulaamalla valmistettua huopaa, jossa kuidut oli saatu sekoittumaan, ilman vettä, neulojen väkästen tarttuessa kuitujen pintaan. Neulaamalla pystyttiin valmistuksessa käyttämään synteettisiä kuituja, jolloin päästiin vahvempaan huopamateriaaliin [6]. Puristinhuopia alettiin 1970-luvulla valmistaa pelkästään synteettisistä langoista, aluksi kehrätyistä ja myöhemmin mono- ja multifilamenttilangoista (kahdesta useampaan sataan kierrettyä tai kiertämätöntä kuitua yhdessä [8, s. 345]). [7, s. 274–278.]

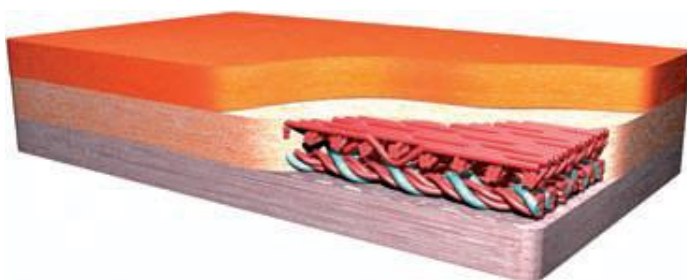
Yleisimmin käytetty huovan valmistusmateriaali on polyamidi 6 ja 66 [9, kpl 6.3.2], joissa numero ilmoittaa raaka-aineiden sisältämän hiiliketjun pituuden. Polyamidi 66:ssa on käytetty kahta eri lähtöainetta, joissa kummassakin on kuuden hiilen ketju. Polyamidien ominaisuudet johtuvat siinä olevista amidiryhmistä. Joustavuutensa, sitkeytensä ja hankauskestävyytensä vuoksi polyamidit soveltuvat hyvin rasiinista vaativiin kohteisiin. [10, s.1–2.]

Uusimmassa teknologiassa käytetään elastomeerejä parantamaan veden kulkeutumista huovasta telaan, sekä pidentämään huovan käyttöikää [11, s.408]. Kuvassa 3 ovat huovan valmistuksessa yleisimmin käytettävät lankatyypit (kertaamaton yksikuitulanka, kerrattu yksikuitulanka, monikuitulanka, kehrätty lanka) sekä joitakin puristinhuopatyyppejä (kaksoiskerros- huopa, 2+1-kerroksinen- ja 1+1-kerroksinen useita pitkittäislankoja sisältävä rakenne).



Kuva 3. Vasemmalla on erilaisia synteettisiä puristinhuovan lankoja ja oikealla erityyppisiä puristinhuopia [11, s. 405, 408].

Puristinhuopa on yhdestä, kahdesta tai kolmesta kerroksesta muodostuva kudus. Useasta kerroksesta koostuva huopa valmistetaan neulaamalla kudottu keskiosa sekä kutomattomat ylä- ja alakerrokset toisiinsa hahtuvilla. Lopullisen muotonsa huopa saa lämpökäsittelyssä. Kuvassa 4 on Tamfelt Oy:n (nykyisin Metso Paper Oy) Transmaster Open -hybridihuopa, joka koostuu useasta kerroksesta, ja yhdistää aikaisempien huopien hyviä ominaisuuksia [12, s. 8].



Kuva 4. Tamfelt Oy:n (nykyisin Metso Paper Oy) Transmaster Open -hybridihuopa [12, s. 8].

Huovan paksuus on yleensä 3–4 mm ja pituus 15–75 m. Ylä- ja alakerros koostuvat multifilamenttilangoista, joista alakerros suojaa huopaa kulumiselta teloja vastaan, ja

yläkerros varmistaa veden tehokkaan poiston paperirainasta sekä sen sileä pinta estää paperirainan markkeerauksen. Paperikoneen ensimmäisessä puristimessa käytetään harvempaa pintamateriaalia kuin viimeisessä puristimessa, jossa tarkoituksena on saada rainaan mahdollisimman sileä pinta. Puristinhuovan tulee olla mahdollisimman kokoonpuristumatonta puristinosan alussa, koska sen pitää suojata paperirainaa liian suurelta nippipaineelta, joka voi aiheuttaa rainan rikkoutumisen, kun taas loppuosassa huopa saa olla kokoonpuristuvampaa, kun raina on kuivempi, ja kestää paremmin puristusta. [9, kpl 6.3.2; 11, s. 409–411.]

### 3.2 Huovan toiminta

Huovan toiminnalle on tärkeintä veden hyvä tunkeutuminen kudokseen sekä kudoksen sileyys, koska puristinosa vaikuttaa voimakkaasti paperipinnan sileyteen ja tasaiseen arkin tiheyteen. Kudoksen veden sitomisen tarve taas riippuu käytettävästä telanipistä. Jos nipissä käytetään ura- tai imutelaa, niin huovan ei tarvitse sitoa niin paljon vettä, vaikka käytettäisiin kenkäpuristinta, jossa nipin pituus on pidempi (noin 25 cm), ja poistettavan veden määrä kasvaa suuremmaksi. Puristinhuovan toisena tehtävänä on rainan siirto systeemissä eteenpäin ilman ratakatkoja. Ongelmia voivat aiheuttaa huovan rakenne ja pinnan muoto. Liian karkea pinta tai avoin rakenne voi laskea huovan sisään liikaa ilmaa, jolloin nipissä syntyy puhallusta, joka haittaa rainan kulkua ja veden poistoa. Rainan siirto viiralta pick up -telan puristinhuovalle voi vaikeutua, jos huovan pinta on liian karkea tai huopa on liian kuiva, esimerkiksi uuden huovan vaihdon jälkeen. Rainan reunan lepattaminen johtuu myös rainan heikosta kiinnittymisestä huopaan, mikä voi ilmaista huovan tukkeutumista. Jos huovan pinta on liian pehmeä, niin raina ei irtoakaan siitä telan pinnalle, vaan jatkaa huovan pinnassa, eikä siirry systeemissä eteenpäin. [11, s. 412–416.]

## 4 Pesuaineet

### 4.1 Pesuaineen koostumus

Pesuaineet jaotellaan neutraaleihin, happamiin ja emäksisiin pesuaineisiin. Pesuaineiden tärkeimmät ainesosat happojen ja emästen lisäksi ovat tensidit, kompleksoin-

tiaineet sekä liuotin- ja desinfiointiaineet [13 (ainesosat); 14 (hygieniaosaaminen-puhdistusaineet)].

Tensidit muodostuvat hydrofobisesta hännästä ja hydrofiilisestä päästä. Hydrofobiset hännät kiinnittyvät rasvamolekyylisiin estäen sen uudelleen kiinnittymisen pestävään pintaan. Kun likaiseen pintaan on kiinnittyneenä tensidejä, alkaa siitä veden vaikutuksesta irrota likapartikkeleja, joita ympäröi negatiivinen anionikerros. Syntyneillä tensideillä ympäröityä likapartikkelia kutsutaan miselliksi, ja se pysyy hydrofiilisen ulkopintansa ansiosta vesifaasissa. [14; 15.]



Kuva 5. Vasemmalla on likapartikkeli ympäröitynä tensideillä, jossa punaisella merkitty osa on hydrofiilinen anioni (rasvahapon karboksyyliosa,  $\text{COO}^-$ ) ja häntä hydrofobinen rasvahappo [15].

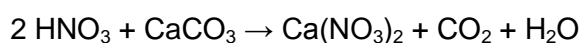
Tensidit vähentävät veden pintajännitystä, jolloin vesi pääsee tunkeutumaan pestävään kohteeseen. Pintajännityksen pieneminen johtuu tensidin hajoamisesta ioneikseen, jolloin pitkien anionisten rasvahappoketjujen karboksyyli päät vetävät puoleensa vesimolekyylejä, ja samalla pooliton rasvahappo hylkii vesimolekyylejä. Tämä heikentää vetysidosten syntymistä, jolloin pintajännitys pienenee. Rasvahapot muodostavat niukkaliukoisia suoloja esimerkiksi  $\text{Ca}^{2+}$ -ionien kanssa, jolloin syntyvät molekyylit tarttuvat taas uudelleen kuituihin ja pintoihin. Niukkaliukoisia kationeja voidaan poistaa kompleksointiaineilla. [15.]

Kompleksointiaineet pehmentävät vettä muodostamalla metalli-ionien kanssa kelaatteja, ja estävät näin metalleja häiritsemästä muiden ainesosien toimintaa. Liuotinaineet pesevät sekä parantavat jo irronneen lian pysymistä liuoksessa. Desinfiointiaineet ovat sekä peseviä että desinfioivia aineita, jotka poistavat pinnoilta tehokkaasti bakteereja. [13; 14.]

Neutraalien pesuaineiden teho perustuu lähinnä tensideihin, ja ne sopivat ylläpitosiivoukseen turvallisuutensa ja ympäristömyötäisyytensä vuoksi.

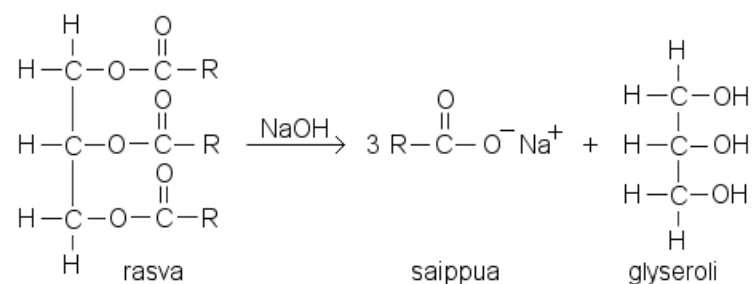
## 4.2 Happamat pesuaineet

Happamia pesuaineita käytetään poistamaan epäorgaanista likaa, kuten kalkki- ja ruostesaostumia. Happamen pesuaineen toiminta perustuu hapon liuottaviin ominaisuuksiin ja kationisten tensidien likaa sitovaan vaikutukseen. Väkevät hapot dissosioituvat vedessä täydellisesti, jolloin muodostuneet ionit reagoivat saostumissa olevien ionien kanssa muodostaen hapon suoloja, joista suurin osa on vesiliukoisia. Tällöin saostuman määrä pienenee, ja reaktiotuotteet pysyvät liuoksessa poistuen pesuveden mukana. Seuraavassa on esimerkki hapon reaktiosta saostuman kanssa, jolloin syntyvä kalsiumnitraatti on sekä hygroskooppinen että veteen hyvin liukeneva aine.



## 4.3 Emäksiset pesuaineet

Emäksiset pesuaineet tehoavat parhaiten öljy-, rasva- ja valkuaisainelikaan emäksen muodostaessa saippuuta reagoissaan rasvojen ja rasvahappojen kanssa. Reaktio on esitetty kuvassa 6. Emäksisen pesuaineen joukkoon lisätyt ionittomat tensidit parantavat orgaanisen aineksen irtoamista ja vähentävät pesuliuoksen vaahtoamista. Nämä ominaisuudet tekevät pesuaineesta koneelliseen pesuun sopivan. [13.]



Kuva 6. Rasvahapon reaktio emäksen kanssa, jolloin syntyy saippuaa ja glyserolia [15].

## 5 Huovan puhdistaminen

### 5.1 Paperiteollisuuden pesuaineiden raaka-aineita

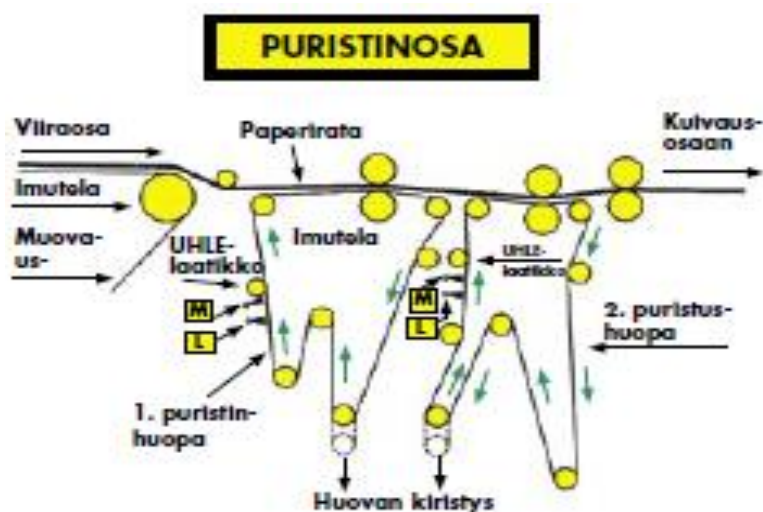
Yleisesti paperikoneen viirojen ja huopien pesuun ajon aikana käytetään emäksisiä pesuaineita, koska emäs liuottaa tahmoja sekä tukkivia paperin raaka- ja lisäaineita. Nykyisin täyteaineena käytetään paljolti kalsiumkarbonaattia, jolloin happaman pesuaineen käyttö aiheuttaisi ongelmia, koska karbonaatti hajoaa hapon vaikutuksesta hiilidioksidiksi, vedeksi ja hapon suoloiksi. Emäksisissä pesuaineissa käytetyin raakaaineena on natriumhydroksidi ja kaliumhydroksidi eli lipeä. Happamissa pesuaineissa käytetään yleisesti typpihappoa sekä orgaanisia happoja, kuten sitruunahappoa. Näiden aineiden liuottavaa vaikutusta lisätään sitomalla irronnutta likaa kompleksinmuodostajilla, esimerkiksi EDTA ja karboksyylihappojen johdannaiset eli polykarboksylaattit. Myös erilaiset tensidit, jotka varauksensa mukaan sitoutuvat likapartikkelien pinnalle, lisäävät liuottavaa vaikutusta. Tensidit jaetaan neljään ryhmään: anionisiin, kationisiin, ionittomiin ja amfoteerisiin. Paras teho paperiteollisuudessa saadaan ionittomilla ja amfoteerisilla tensideillä, koska ionittomat tensidit sietävät suhteellisen hyvin veden kovuuksia, emulgoivat rasvaa tehokkaasti ja ovat vähävaahoisia, kun taas amfoteeriset tensidit toimivat anionisina tai kationisina riippuen ympäristön pH:sta. [16; 17.]

### 5.2 Puristinhuovan puhdistaminen paperikoneen ajon aikana

Huopien puhdistaminen on alati tärkeämpää, kun koneiden nopeudet kasvavat ja käytössä on enemmän kierrätyskuitua. Huovan pitää kestää kovassa nopeudessa ja nipipaineessa venymättä, kulumatta ja likaantumatta mahdollisimman pitkään. Muutokset näiden arvoissa aiheuttavat yleisimmin huovan vaihtotarpeen. Täyteaineet, kuten kalsiumkarbonaatti, ja muut hienojakoiset aineet voivat aiheuttaa huovan osittaisen tukkeutumisen, ja sitä kautta estää veden poistumisen paperirainasta. Joissakin tapauksissa ei edes happo tai emäs kykene avaamaan huovan huokosia. [9, kpl 6.3.2.]

Huopaa puhdistetaan paperikoneen ajon aikana linjaan asennetulla korkeapainepesurilla, jonka suuttimia suuntaamalla ja säätämällä saadaan vesisuihku huopaan oikeassa kulmassa ja sopivalla paineella. Kuvassa 7 on esitetty suihkujen sijaintipaikat puristinosalla. Suihkuveden lämpötilan pitää olla lähellä puristimen toimintalämpö-

tilaa, koska kylmempi vesi voi aiheuttaa sakkaumia huopaan. pH:n pitää olla lähellä perälaatikon pH:ta, jotteivät kiertovesien mukana takaisin kulkeutuvat aineet ja poikkeava pH aiheuta ongelmia märkäässä. Suihkuveden pitää olla puhdasta ja kuidutonta, jotta herkästi tukkeutuvat suuttimet pysyvät auki. Parhaiten toimivat oskilloivat, yhden millimetrin pistesuihkusuuttimet, jotka asennetaan noin 30 cm ennen imulaatikkoa. Suuttimia on huovan poikkisuunnassa noin 15 cm:n välein, ja ne ovat 10–30 cm:n etäisyydellä huovasta, riippuen paineen voimakkuudesta. Jatkuvassa pesussa suosituspaine on 0,7–1,5 MPa, mutta jaksoittaisessa puhdistuksessa voidaan käyttää 1,5–2,5 MPa:n painetta. Matalapainesuuttimilla suihkutetaan vettä huovalle juuri ennen imulaatikkoa, jolloin imulaatikon kulutuslevyt kestävät paremmin, ja huovan vesimäärä nipissä on optimaalinen tehokkaaseen veden poistoon, jolloin myös hienoainesta poistuu huovan sisäosista. Imulaatikon tehon pitää olla riittävä, jotta huopa saadaan tarpeeksi kuivaksi vastaanottamaan rainasta poistuva vesi. [11, s. 418–421; 18, s. 4.]



Kuva 7. Puristinosan huopien pesusuuttimien sijaintikohdat on merkitty kirjaimilla L (puhdistussuihku) ja M (voitelusuihku) [18].

Ajon aikana pesuun voidaan syöttää veden mukana alhaisia pitoisuuksia emäksistä pesuainetta, jos kyseessä on kohde, jonka tiedetään tukkeutuvan helposti, kuten kierätyskuitua käytettäessä. Huopaa voidaan pestä pesuaineella myös jaksoittain, esimerkiksi kertaalleen vuoroa kohti, jos puristusosan ongelmat eivät ole pahoja, mutta tulos ei ole yhtä hyvä kuin jatkuvassa pesussa. Tehokkain pesu voidaan suorittaa seisokin aikana, jolloin voidaan käyttää voimakkaita pesuaineita liuottamaan syntyneitä saostumia, häiritsemättä märänpään toimintaa. Tällöin pesuaine suihkutetaan suut-



timista huopaan, huovan kiertäessä ryömintänopeudella koneessa, annetaan vaikuttaa 20–60 min, ja pestään hyvin käyttäen korkeapainepesua ja imulaatikkoa. Erilaisista pesuista ja pesuaineista huolimatta puristinhuopien käyttöikä on kohteesta riippuen 1–3 kk. [11, s. 421–422; 19.]

## 6 Työn suoritus

### 6.1 Työn suunnittelu

Suunnitelmana oli testata erilaisten pesuaineiden, sekä emäksisten että happamien, pesutehoa puristushuopien pesemiseen pesuaikoja ja -liuosten pitoisuutta muuttamalla. Pesutehon tarkkailuun piti käyttää titraus-, johtokyky- ja pH-mittausmenetelmiä jo olemassa olevien työohjeiden mukaan.

Työtä aloitettaessa opinnäytetyön ohjaaja oli päätenyt rajaamaan pesuaineiden määrän, käytännön tuoman kokemuksen perusteella, kahteen testattavaan, yhteen emäksiseen ja yhteen happamaan tuotteeseen. Pesutehoa seurattiin huopapalojen painonmuutoksen avulla. Lisänä työhön tuli vastahankitun mikroskoopin käyttöohjeen laatiminen ja laitekansion perustaminen, sekä uuden menetelmän toistettavuuden määrittäminen ja sen työohjeen laatiminen.

Pesukokeita tehtiin myös muutamalla muulla hapolla ja emäksellä, aikaisemmista pesukokeista saatujen tulosten perusteella, valituissa olosuhteissa.

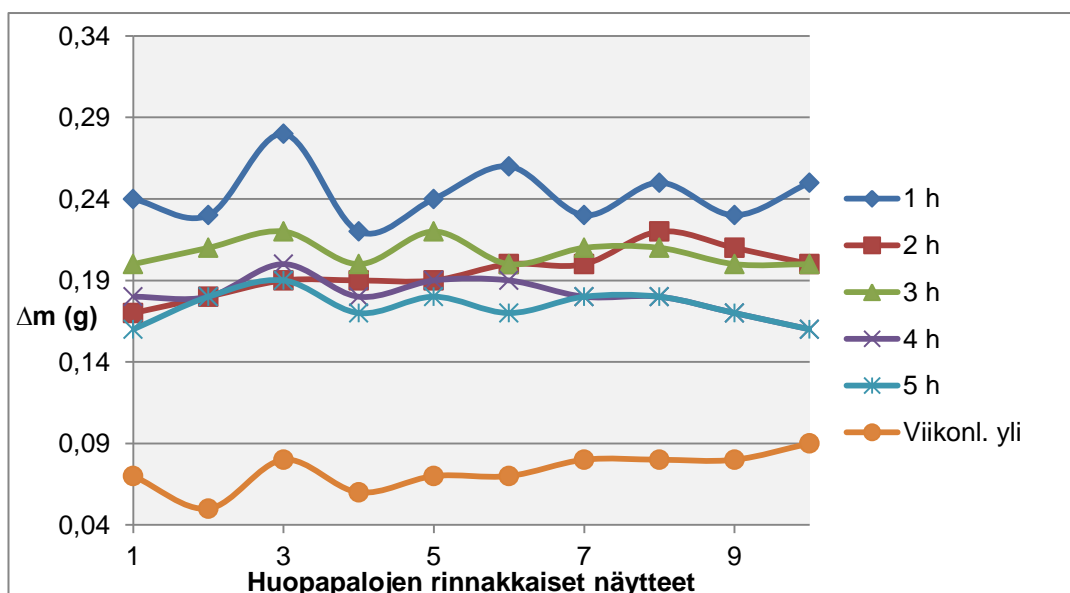
### 6.2 Toteutunut työn suoritus ja tulosten tarkastelu

Huovan pesukokeisiin valittiin sitruunahappo ja KiiltoCleanin Proset S 40 E, emäksinen puunjalostusteollisuuden kiertopesuaine, ja puhdistettavana huopana oli vuosilta 2000–2007 olevia puristinhuopien paloja UPM-Kymmene Oyj:n Kajaanin tehtaalta (pääosin PK4 kolmannen puristimen huopia). Valikoiduissa olosuhteissa testattiin lisäksi fosfori- ja glykolin ja glykolin sekä KiiltoCleanin Proset 22:n pesutehoa.

### 6.2.1 Riittävän pesuajan ja pesuaineen väkevyyden analysointi

Testaaminen aloitettiin kummallakin pesuaineella 10 % liuoksella, käyttäen Ideal 1058-leikkurilla leikattuja 10 x10 cm:n huopapaloja. Kaikilla pesuainepitoisuuksilla ja pesuajoilla pestiin viisi huopapalaa, jolloin saatiin jonkin verran tasoitettua huovan epätasaisesta likaantumisesta johtuneita eroavaisuuksia sekä saatiin materiaalia palojen pesutuloksen toistettavuuteen. Emäksellä suoritettiin lisäksi pesut 5 %, 15 % ja 20 % liuoksilla. Happoliuokset olivat 5 %, 10 % ja 15 %. Pesuaikoina testattiin 15, 30, 60, 90 ja 120 min. Pesulämpötila pidettiin vakiona noin 23 °C:ssa.

Numeroidut huopapalat punnittiin kahden desimaalin tarkkuudella käyttäen yläkuppi-vaakaa. Kaikki viisi palaa upotettiin 500 ml:aan pesuaineliuosta 3 l:n dekanterilasis- sa. Paloja liikuteltiin varovasti liuoksessa pesuajan kuluessa, minkä jälkeen paloja pestiin noin minuutin ajan, kevyesti puristellen, juoksevan, noin 20 °C:n veden alla. Lopuksi palat huuhdeltiin ionivaihdetulla vedellä, ja jätettiin joksikin aikaa valumaan. Palat asetettiin kellolasin päälle 105 °C:seen lämpökaappiin 2 h:n ajaksi, jonka jäl- keen niiden kosteuden annettiin tasaantua 3 h:n ajan huonetilassa. Palat punnittiin uudelleen tasaantumisen jälkeen, ja laskettiin syntynyt painon erotus. Sopivan kos- teuden tasaantumisaajan löytämiseksi suoritettiin testi punnitsemalla huopapalat tietyin väliajoin. Tulokset ovat helpoimmin hahmotettavissa graafisesti, viivakaavio on kuvi- ossa 1. Kaikkien suoritettujen punnitusten tulokset ovat liitteessä 1 taulukoissa 1–5.

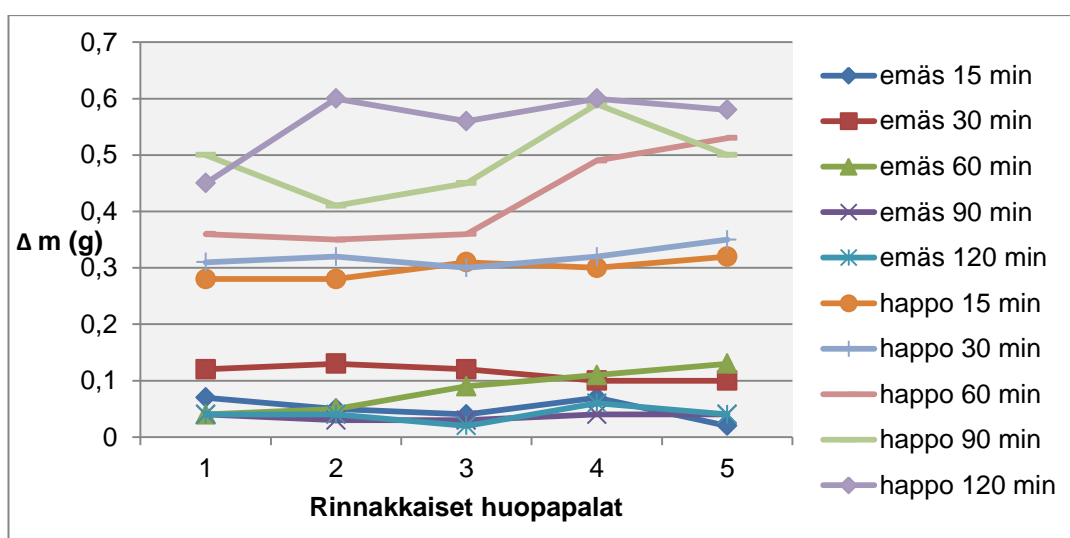


Kuvio 1. Kosteuden tasaantumisen vaikutus palojen massoihin (grammoina) normaalissa huonetilassa tasaantumisaikaa vaihtamalla, graafisena esityksenä.

Tulosten perusteella valittiin käytännöksi 3 h:n tasaantumisaika, koska tulosten taso pysyttelee melko tasaisena, eikä suuria muutoksia tule enää parista lisätunnista. Tällä valinnalla työ on tehtävissä yhden työpäivän kuluessa.

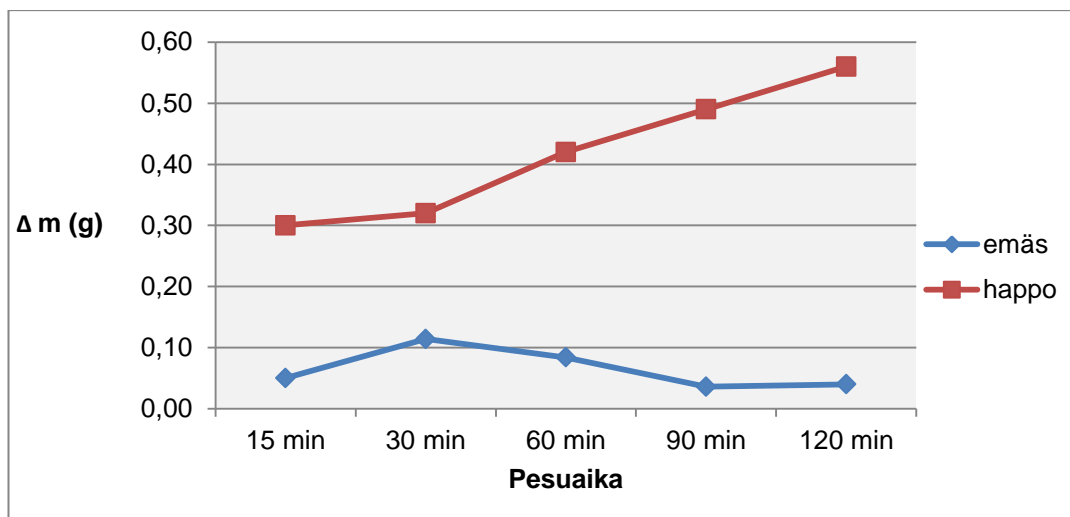
#### 5 % Proset S 40 E ja 5 % sitruunahappoliuoksen pesutulokset

Pesutesti emäksellä tehtiin kuten edellä on kuvattu, mutta kosteuden tasaantumisaika oli noin 20 h. Tällöin tulokset ovat pienempiä kuin 3 h:n tasaantumisaikalla, mutta ovat keskenään vertailukelpoisia. Happopesu tehtiin ohjeen mukaisesti. Tulokset on esitetty kuviossa 2.



Kuvio 2. Huopapalojen pesut 5 % Proset S 40 E:llä ja 5 % sitruunahappoliuoksella viidellä eri pesuajalla ja rinnakkaispalalla.

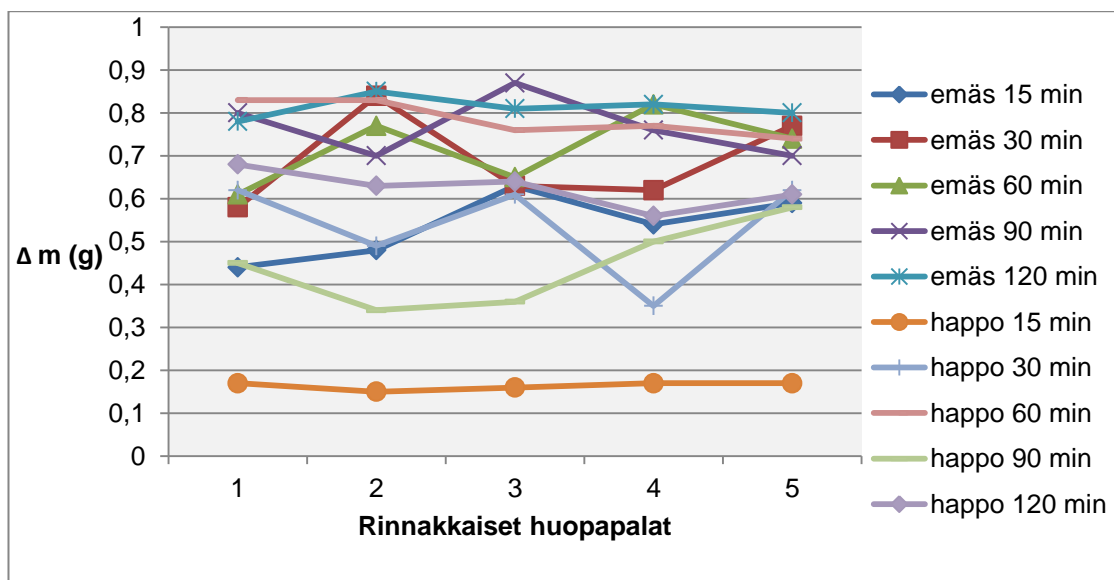
Kaaviosta on nähtävissä, että emäksellä rinnakkaisten huopapalojen puhdistuminen on melko epätasaista johtuen luultavasti riittämättömästä pesuaineväkevyydestä. Tällöin merkitystä on enemmän myös palojen sijoittumisella pesuastiassa, ja sitä kautta niihin kohdistuneesta liikuttelusta. Kuvio 3 osoittaa emäksisen pesuliuoksen olevan liian laimea, koska pesuajan pidentäminenkään ei paranna pesutulosta, vaan jo irronnut lika alkaa uudelleen tarttua kuituun. Happoliuoksen pesutehon paraneminen on havaittavissa ajan pidentyessä jo laimeallakin liuoksella. Pesuajan vaikutus pesutulokseen -kuvaajissa käytetyt arvot ovat rinnakkaisnäytteiden keskiarvotuloksia.



Kuvio 3. Pesuajan vaikutus pesutulokseen 5 % Proset S 40 E:llä ja 5 % sitruunahappoliuoksella.

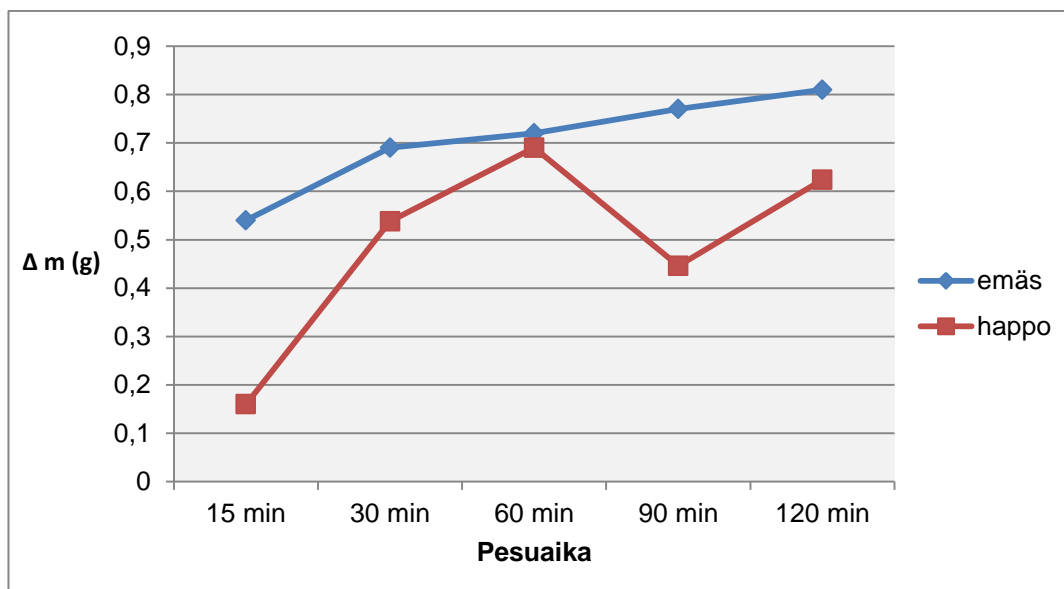
#### 10 % Proset S 40 E ja 10 % sitruunahappoliuos

Proset S 40 E -pesuliuos 10 %:na vaikutti olevan konsentraatioltaan sopivampi kuin 5 %, koska massan muutokset ovat selvästi suurempia, ja muutoksen suuruusluokka säilyi liotusajasta riippumatta. Happoliuksen pesuteho ei ratkaisevasti parantunut liuoksen väkevyyden noustua kaksinkertaiseksi. Tulokset ovat kuviossa 4.



Kuvio 4. Huopapalojen pesut 10 % Proset S 40 E:llä ja 10 % sitruunahappoliuoksella viidellä eri pesuajalla ja rinnakkaispalalla.

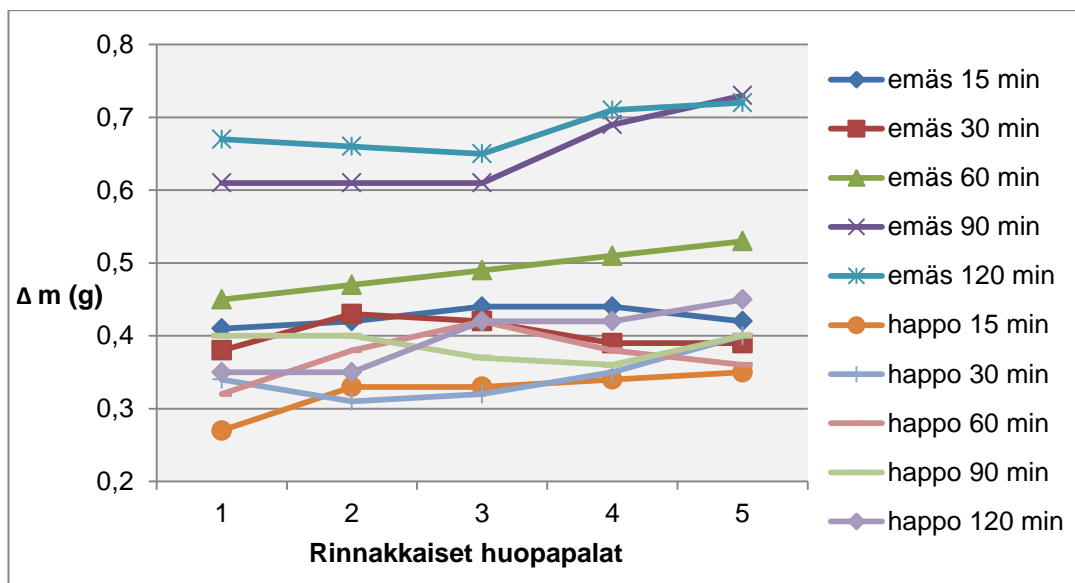
Kuviossa 5 emäksellä pesuajan pidentämisen vaikutus näkyy pesuaineen tehon säilymisenä tasaisena. Lyhin liotusaika on selvästi liian lyhyt, koska massan muutos ei ole lineaarinen muiden pisteiden kanssa. Hapon pesuteho riitti tunnin liotukseen, mutta siitä eteenpäin pesuliuoksen konsentraatio oli liian laimea. Notkahdus 90 min kohdalla saattaa johtua myös huovan epätasaisesta likaisuudesta.



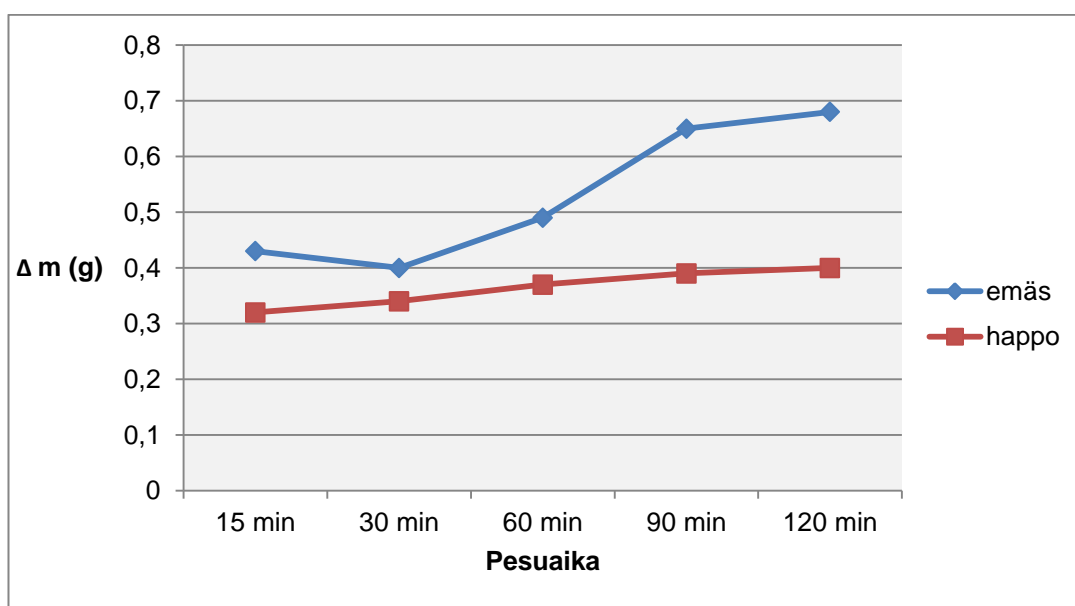
Kuvio 5. Pesuajan vaikutus pesutulokseen 10 % Proset S 40 E:llä ja 10 % sitruunahappoliuoksella.

#### 15 % Proset S 40 E ja 15 % sitruunahappoliuos

Sitruunahapon pesuteho ei liuoksen väkevyyden lisäämisestä enää parantunut, vaan se pysyi pidempienkin liotusaikojen osalta samassa kuin lyhyimmällä happoliotuksella. Sen sijaan emäksen puhdistusvoima selvästi lisääntyi pesuajan kasvattamisen vaikutuksesta, mikä on nähtävissä kuviossa 6. Happo vaikuttaa heikommin kuin emäs kaikkeen muuhun likaan paitsi karbonaattijäämiin, joten sen tehokkuus on muutenkin kapeammalla alueella. Hapon karbonaatin pesukyky laimeanakin on hyvä verrattuna laimeaan emäkseen, koska sen puhdistus perustuu reaktioon, jota tapahtuu, kunnes jompikumpi reagoivista aineista loppuu.



Kuvio 6. Huopapalojen pesut 10 % Proset S 40 E:llä ja 10 % sitruunahappoliuoksella viidellä eri pesuajalla ja rinnakkaispalalla.

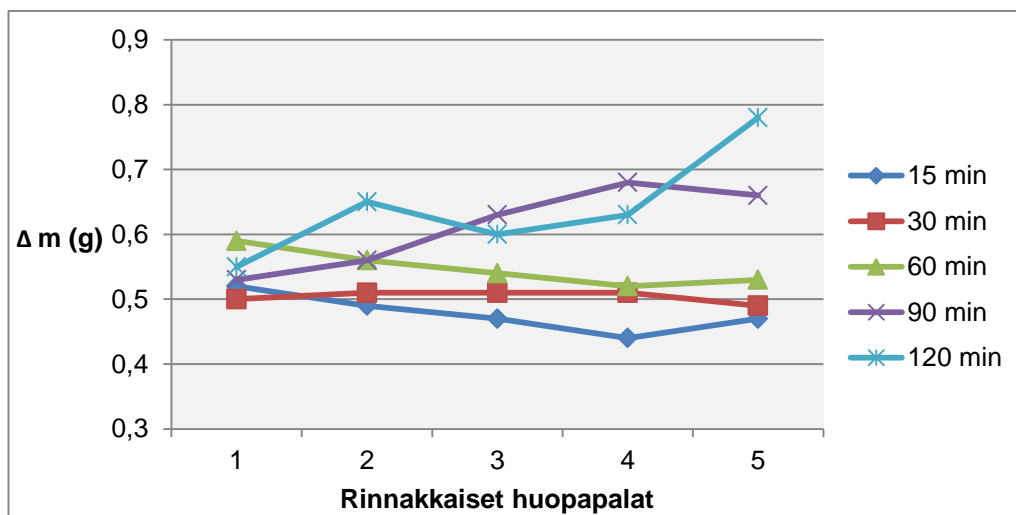


Kuvio 7. Pesuajan vaikutus pesutulokseen 15 % Proset S 40 E:llä ja 15 % sitruunahappoliuoksella.

Kuvio 7 antaa selkeän kuvan, että happo on saavuttanut tehohiippunsa, eikä siihen enää vaikuta pidempi liotusaikakaan. Sen sijaan emäksen tehokkuus paranee edelleen pesuaikaa pidennettäessä.

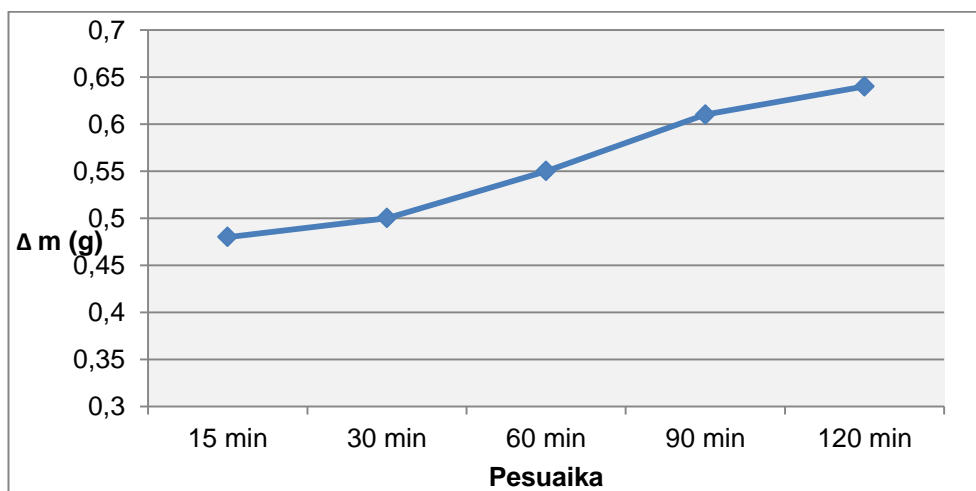
### 20 % Proset S 40 E

Emäksestä tehtiin vielä yksi sarja pesuja 20 % pesuaineella, jotta saadaan selville, parantaako pitoisuuden lisäys edelleen pesutuloksia. Massan muutokset kasvoivat jonkin verran verrattuna 15 % emäsluokseen, kuvaajat ovat kuviossa 8.



Kuvio 8. Huopapalojen pesut 20 % Proset S 40 E:llä viidellä eri pesuajalla ja rinnakkaispalalla.

Pesuaikaa pidennettäessä saatiin edelleenkin paranevia tuloksia, joka ovat nähtävissä kuviossa 9 kohoavana käyränä, mutta käytännössä huopaa ei voi pestä todella väkevillä liuoksilla, koska se aiheuttaa huovan kovettumista, ja sitä kautta huonontunutta veden poistoa paperirainasta.



Kuvio 9. Pesuajan vaikutus pesutulokseen 20 % Proset S 40 E:llä.

Muiden testattujen pesuaineiden ja happojen tulokset olivat samansuuntaisia kuin edellä esitetyt, lukuun ottamatta glykolihappoa, jota ei saatu pestyä pois huovasta käytetyllä menetelmällä, vaan sitä kiteytyi huovan pintaan kuivatuksen aikana vaikuttaen näin punnitustuloksiin.

### 6.2.2 Tukkeutuneen huovan karbonaattipitoisuuden määrittäminen

Karbonaattipitoisuuden määrittämiseksi otettiin käyttöön uusi menetelmä, joka perustuu syntyvän hiilidioksidimäärän analysointiin. Menetelmän toimivuutta ja toistettavuutta pyrittiin varmentamaan määrittämällä puhtaasta kalsiumkarbonaatista syntyvä hiilidioksidimäärä rakennetulla laitteistolla. Laitteisto koostuu reaktioastiasta (imupullo), asteikollisesta kaasunkeräysputkesta, ja niitä yhdistävästä letkusta. Asteikollinen putki oli asetettuna astiaan, jossa olevaan veteen putken pää on upotettu. Putken toiseen päähän oli letkulla kiinnitettynä ruisku, jonka avulla putkeen saatiin imettyä vettä asteikon ylämerkkiin asti. Laitteisto on kuvassa 8.

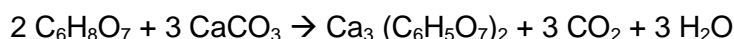


Kuva 8. Kaasunkeräyslaitteisto

Kaasunkeräysputki täytettiin vedellä ylämerkkiin, ruiskulla imien. Reaktioastiaan punnittiin tarkka määrä (10–80 mg) kalsiumkarbonaattia, jonka määrää rajoitti keräysput-



ken tilavuus, 23 ml. Kalsiumkarbonaatin päälle mitattiin 50 ml vettä sekä 5 g sitruunahappoa, ja korkki suljettiin välittömästi. Sitruunahapon alkaessa reagoida kalsiumkarbonaatin kanssa syntyi kalsiumsitraattia, hiilidioksidia ja vettä, joista hiilidioksidin muodostuminen näkyi kuplimisena. Jotta hiilidioksidi saatiin siirtymään reaktioastiasta keräysputkeen, ravisteltiin astiaa kevyesti aika ajoin. Keräysputkeen siirtynyt hiilidioksidi syrjäytti tilavuutensa vettä putkesta, jolloin saatiin selville kyseessä olevasta kalsiumkarbonaattimäärästä syntyvä hiilidioksidin tilavuus. Käyttäen kaasun moolitilavuutta, 22,4 l/mol (NTP), saatiin laskettua syntyneen hiilidioksidin ainemäärä, kalsiumkarbonaatin ainemäärä ja massa. Tapahtuva reaktio on seuraava:



Kun syntynyt kaasumäärä suhteutetaan yleiseen kaasutilavuuteen (1 mmol kaasua on 22,4 ml) saadaan kaasun ainemäärä. Koska reaktioyhtälön mukaan hiilidioksidin syntyvä ainemäärä kuin sama kuin kalsiumkarbonaatin, niin kertoimia ei tarvita, vaan kalsiumkarbonaatin massa saadaan laskettua kaavalla

$$n = \frac{m}{M} \quad \rightarrow \quad m = n \cdot M \quad (1)$$

n	ainemäärä, mmol
m	massa, mg
M	moolimassa, mg/mmol

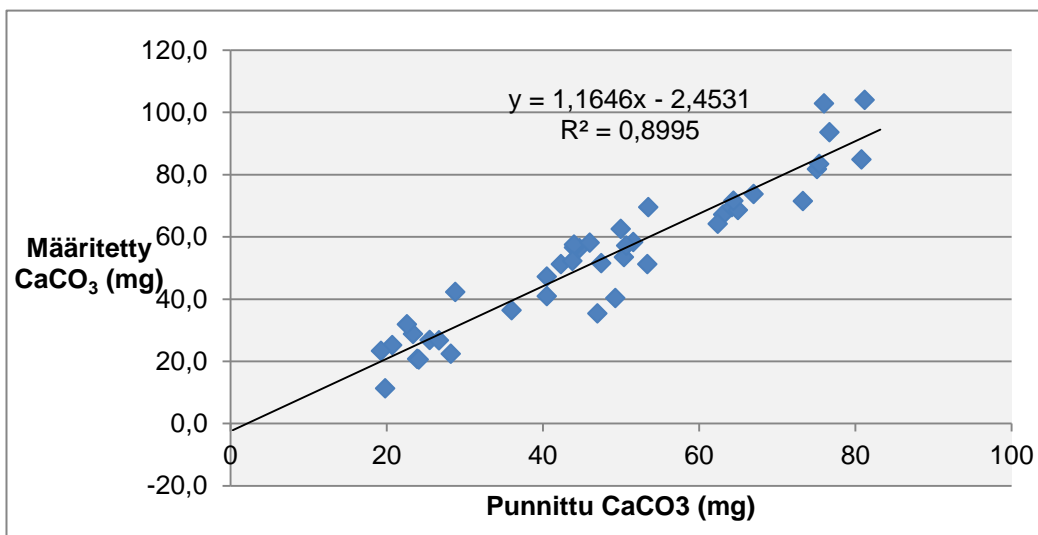
Menetelmän toimivuutta testattiin useilla toistoilla (liite 2, taulukko 1), ja niistä määritettiin lineaarinen regressiosuora (kuvio 10) pienimmän neliösumman menetelmällä. Havaintopisteiden vaihtelua regressiosuoran ympärillä kuvaa virhetermin eli residuaalin varianssi. Regressiosuoran yhtälö on

$$y_1 = ax_1 + b \quad (2)$$

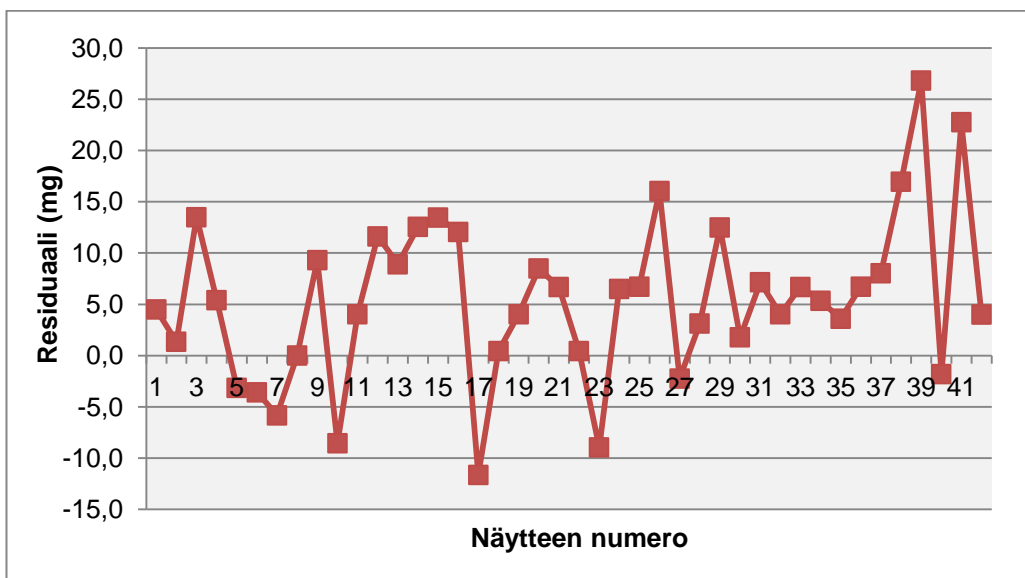
Määritettäessä yhden selittäjän regressiomallin yhtälöä, pitää ottaa huomioon virhetermi, jolloin yhtälöksi muodostuu

$$y_1 = ax_1 + b + \epsilon_1 \quad (3)$$

jossa	a	suoran kulmakerroin
	b	suoran vakiotermi (=suoran y-akselin leikkauspiste)
	$\epsilon_1$	residuaali, joka liittyy havaintopisteeseen $(x_1, y_1)$ [20.]



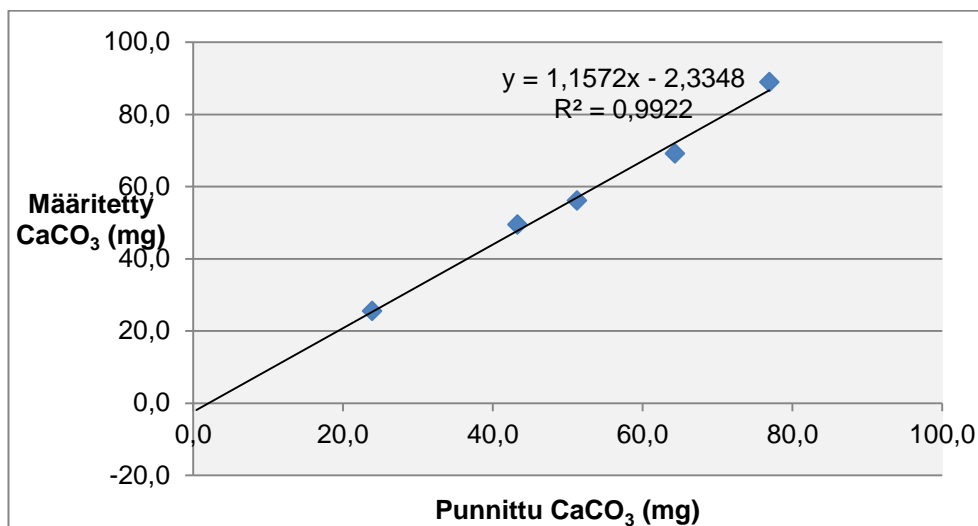
Kuvio 10. CaCO<sub>3</sub> -määritysten regressiosuora ja korrelaatiokerroin.



Kuvio 11. CaCO<sub>3</sub>-määritysten residuaalit ( $\epsilon$ ).

Residuaalien (kuvio 11) perusteella on havaittavissa, että menetelmän tarkkuus ei ole kovin hyvä, koska tulosten poikkeamat ovat pääsääntöisesti  $\pm 15$  mg. Lisäksi poikkeamat eivät sijoitu tasaisesti 0-kohdan molemmin puolin, vaan valtaosa arvoista on liian suuria.

Samaa suuruusluokkaa olevista  $\text{CaCO}_3$ -punnituksista ja vastaavista, määritetyistä karbonaattipitoisuuksista laskettiin keskiarvot, jolloin lineaarisen regressiosuoran korrelaatiokertoimeksi saatiin 0,9922. Regressiosuora on kuviossa 12.



Kuvio 12. Samaa suuruusluokkaa olevien punnitusten keskiarvojen perusteella määritetty lineaarinen regressiosuora.

### $\text{CaCO}_3$ :n määrittäminen kaasunkeräys-laitteistolla puristinhuovasta

Määrittäminen tehtiin kaasunkeräyslaitteistolla vastaavasti kuin puhtaasta  $\text{CaCO}_3$ :sta, mutta 10 cm x 10 cm huopapalat punnittiin yläkuppivaa'alla, ja palan likaisuudesta riippuen sitä otettiin määrittämiseen koko pala tai vain osa, joka vielä punnittiin ennen määrittämistä. Määrittämisessä käytettävä huopapala leikattiin saksilla pieniksi suikaleiksi ennen siirtämistä reaktiopulloon, päälle mitattiin 50 ml vettä ja 5 g sitruunahappoa. Talteen otetun hiilidioksidin perusteella pystyttiin laskemaan huovassa olleen  $\text{CaCO}_3$ :n aine määrä.

Testissä käytettiin sekä pesemätöntä huopapalaa että emäs- ja happopestyjä paloja, jolloin pystyttiin näkemään eri pesujen vaikutusta. Emäspesun vaikutus karbonaattijäämiin on melko vähäinen verrattuna happoon, mutta toisaalta käytettävissä olleet vanhat huopanäytteet eivät enää liene puhdistettavissa millään pesumenetelmällä kuten vastapoistettu huopa.

Esimerkkinä määrittämisestä, taulukossa 1, on aikaisemmin 20 % emäsluoksella pesty huopapala leikattuna neljään osaan, jolloin saatiin tehtyä neljä rinnakkaismäärittäystä,

joiden tulokset olivat samaa suuruusluokkaa. Laskuissa käytettiin aikaisemmin ilmoitettua kaavaa 1, sekä suhdelaskua.

Taulukko 1. Emäksellä pestyn huopapalan  $\text{CaCO}_3$ :n määrittäminen kaasunkeräyslaitteistolla.

Punnittu huopamäärä (mg)	Muodostunut $\text{CO}_2$ ( ml)	Laskettu $\text{CaCO}_3$ ( mmol)	Laskettu $\text{CaCO}_3$ /analysoitu huopapala (mg)	Laskettu $\text{CaCO}_3$ g:na / $\text{m}^2$ huopaa
334	13,6	0,61	60,8	25,0
344	20,2	0,90	90,3	36,1
334	14,9	0,67	66,6	27,4
362	19,2	0,86	85,8	32,6
			Keskiarvo	30,8
			Keskihajonta	5,1

#### $\text{CaCO}_3$ :n määrittäminen titraamalla huopapalojen pesuliuosta

15 ja 30 min:n pesuissa käytettiin 500 ml ja muissa 450 ml 10 % happoliuosta, joista pesun jälkeen pipetoitiin 1 ml, joka titrattiin 0,1 M natriumhydroksidilla. Titrauksista ei tehty rinnakkaismäärittäksiä, vaan ajatuksena oli verrata titraustuloksia kaasunkeräyslaitteistolla saatuihin tuloksiin. Tulokset ovat taulukossa 2. Tulosten laskussa käytettiin aikaisempaa kaavaa 1 sekä kaavaa 4.

$$c = \frac{n}{V} \rightarrow n = c \cdot V \quad (4)$$

c liuoksen konsentraatio (mmol/ml)

n ainemäärä (mmol)

V tilavuus (ml)

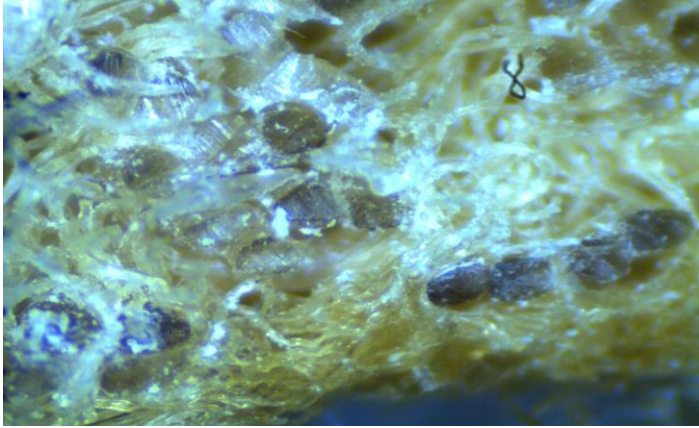
Taulukko 2. Kalsiumkarbonaatin määrittäminen titraamalla pesuliuoksen sitruunahappoylimäärä emäksellä.

Pesuaika	0,1 M NaOH kulutus (ml)	Näytteen sis. sitruunahapon ainemäärä (mmol)	Koko liuoksen sis. sitruunahapon ainemäärä (mmol)	Huovan karbonaatin kuluttama sitruunahapon ainemäärä (mmol)	CaCO <sub>3</sub> :n ainemäärä (mmol)	CaCO <sub>3</sub> :n massa /50 cm <sup>2</sup> huopapala (mg)	CaCO <sub>3</sub> :n massa g/na/ m <sup>2</sup>	CaCO <sub>3</sub> :n massa g/na/ m <sup>2</sup> , määritettynä kaasun keräyslaitteistolla
0 min	16,7	0,56	278,3					
15 min	16,4	0,55	273,3	5,0	7,5	150,1	30,0	141,3
30 min	16,2	0,54	270,0	8,3	12,5	250,2	50,0	131,4
60 min	16,1	0,54	241,5	36,8	55,25	1106,0	221,2	140,7
90 min	16,3	0,54	244,5	33,8	50,75	1015,9	203,2	128,5
120 min	16,4	0,55	246,0	32,3	48,5	970,9	194,2	139,5

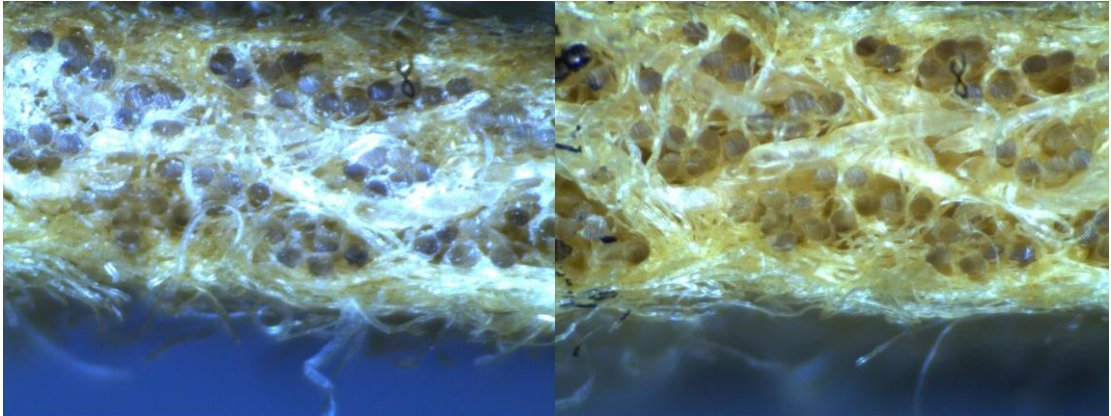
Tulokset kahdella eri menetelmällä eivät anna samaa tulosta, vaan kaasun keräyslaitteistolla saadut tulokset jäävät noin 20 % pienemmiksi. Ilmeisesti loppuvaiheessa enää hitaasti muodostuva hiilidioksidi ei siirry kaasunkeräysputkeen, vaan liukenee reaktioastian happoveteen.

### 6.2.3 Tukkeutuneen huovan tutkiminen mikroskoopilla

Yhtenä osana työtä oli huopamateriaalin kuvantaminen mikroskoopilla, jolloin pystyttiin havainnoimaan eroja huovassa ennen puhdistusta ja sen jälkeen. Käytettävissä oli CETI Steddy II -stereomikroskooppi, jossa suurennokset olivat välillä 6,7 ja 45. Pyrkimyksenä oli kuvata huopaa samasta kohdasta vertailun parantamiseksi merkittävällä tussilla kuvauksessa käytetty kohta. Kuvissa 9–12 on sekä happamalla että emäksisellä pesuaineella käsiteltyjä huopapaloja, kuvattuna poikkipinnasta, verrattuna pesemättömään huopaan.

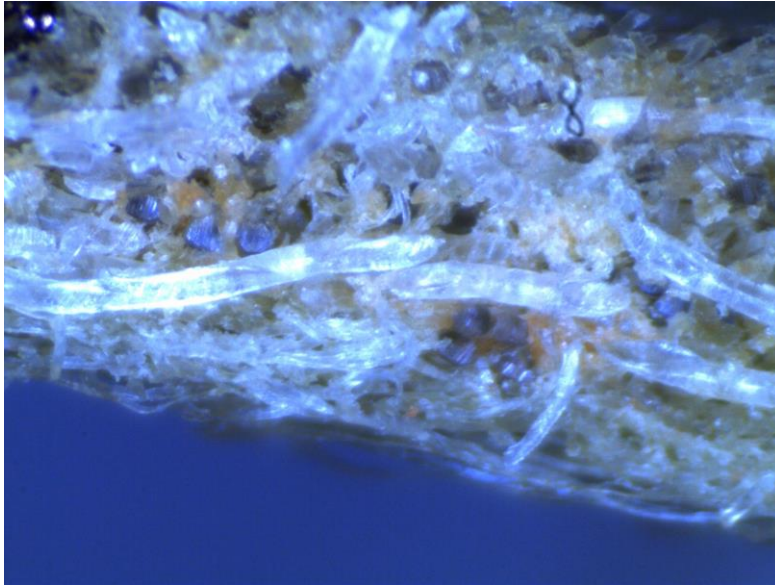


Kuva 9. Pesemätön UPM-Kymmenen Kajaanin tehtaan PK 4 puristinhuopa 30 kertaisella suurennoksella.

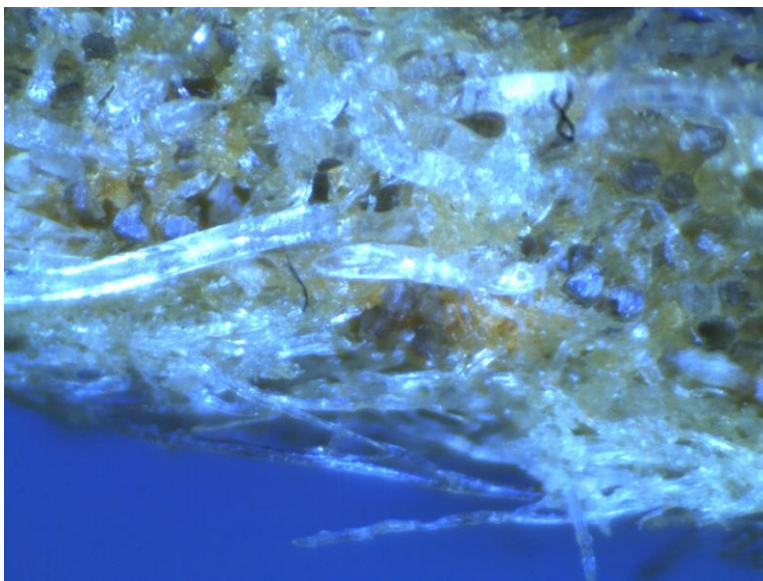


Kuva 10. Vasemmalla on emäspesty ja oikealla happopesty kuvaa 9 vastaava huopa.

Kuva 10 osoittaa tämän huovan sisältäneen runsaasti karbonaattisaostumaa, joka liukenee heikosti emäksiseen, mutta hyvin happameen pesuaineeseen.



Kuva 11. Pesemätön, Tamfeltin valmistama, puristinhuopa UPM-Kymmene Kajaanin tehtaalta.



Kuva 12. Sama huopa 10 % happopesun jälkeen.

Kuvien perusteella voidaan havaita, ettei happopesukaan poista kaikkea saostumaa, kun huopa on todella tukkeentunut. Ruskehtavaa sakkaa kutsutaan valkopihkaksi, joka koostuu muun muassa liimoista, kuiduista ja puun uuteaineista [2, s. 224].

## 7 Yhteenveto

Työn tavoitteena oli varmistaa sekä kohteeseen sopivien pesuaineiden että riittävien pesuaikojen käyttö, jolloin asiakkaat hyötyvät saadessaan mahdollista säästöä huovan optimaalisen puhdistuksen, ja siitä johtuvan pitenevän huovan vaihtovälin myötä. Riittävää pesuaikaa ja pesuaineen väkevyyttä haettiin liottamalla huopapaloja vaihtelevia aikoja eri väkevissä pesuliuksissa, ja määrittämällä huopapalan puhdistumista painon muutoksen avulla. Lisäksi varmistettiin karbonaatin uuden määritysmenetelmän tarkkuutta ja toistettavuutta määrittämällä laitteistolla tunnettuja pitoisuuksia puhdasta kalsiumkarbonaattia. Uudella menetelmällä saatujen huopien karbonaattipitoisuutta verrattiin pesemällä ja titraamalla määritettyihin pitoisuuksiin.

Riittäväksi happamen pesuliuksen väkevyydeksi osoittautui 10 % ja pesuajaksi 60–90 min, jolloin puhdistetun huovan paino pieneni eniten. Emäksisissä pesuissa tehokainta oli käyttää 15 % liuosväkevyyttä sekä 60–90 min pesuaikaa, tosin 20 % liuoskin paransi vielä tulosta, mutta väkevä liuos kovettaa enemmän huopaa, jolloin sen veden poistokyky heikkenee, mikä ei ole suotavaa käytössä olevalle huovalle. Virhettä näihin tuloksiin ja päätelmiin voivat aiheuttaa huopien pinnan epätasainen likaantuneisuus ja niiden pitkä säilytysaika, tällöin lika on jo ehtinyt kuivua ja kiinnittyä kunnolla huovan kudoksiin. Titrausmenetelmällä saatujen tulosten perusteella voidaan nähdä, että 60 min pesuaika on jo riittävä liuottamaan karbonaattisaostumat, koska karbonaatin kuluttama sitruunahapon määrä ei enää kasvanut aikaa pidennettäessä.

Puhtaan kalsiumkarbonaatin määrittäminen kaasunkeräyslaitteistolla onnistui melko hyvin, keskihajonnan pysyessä vielä kohtuullisen pienenä. Toistettaessa testiä ja laskettaessa arvoista keskiarvot, saatiin korrelaatiokertoimen arvo nousemaan 0,9922:een, mikä osoittaa toistojen vähentävän satunnaisvirheitä. Residuaalien perusteella tulokset painottuvat 0-linjan yläpuolelle, eli ovat liian suuria. Virhettä tuloksiin saattaa syntyä melko pienten  $\text{CaCO}_3$ -punnitusten vuoksi. Kun siirryttiin karbonaattipitoisuuden määrittämiseen huovasta, testin toistettavuus säilyi samana, mutta verrattuna toisella määritysmenetelmällä tehtyihin tuloksiin, tulokset poikkesivat toisistaan noin 20 %, kaasunkeräyslaitteistolla saatujen tulosten ollessa pienempiä. Tämä saattaa johtua siitä, että loppuvaiheessa hiilidioksidia muodostuu hitaasti, ja se liukenee happoveteen muodostaen hiilihappoa. Lisäksi huovasta voi pesussa liueta pesuveteen sakkaa, joka nostaa titrauskulutusta. Toisaalta määrittämisessä pitää käyttää suhteelli-



sen pientä huopapalaa kaasun keräysputken koon vuoksi, jolloin satunnaisvirheen mahdollisuus lisääntyy.

Laitteiston kehittäminen (esimerkiksi keräysputken koon kasvattaminen) ja huopien pesun toistojen lisääminen antaisivat tarkemman kuvan määrityksen tarkkuudesta, mutta tässä yhteydessä aikaa ei ollut riittävästi. Lisäksi huopapalojen leikkaaminen pienempiin osiin voisi parantaa huovan sisällä olevan karbonaatin reaktiota. Luotettavan tiedon saamiseksi huovan puhdistumisesta pitäisi määrityksissä käyttää paperikoneesta vastapoistettuja huopia.

Myös mikroskoopin käyttöönotosta ja sen työohjeen laatimisesta tulee olemaan hyötyä muuhunkin kuin huopien tutkimukseen, joten koen onnistuneeni antamaan vastinetta saamalleni luottamukselle, päästyäni tekemään opinnäytetyöni KiiltoClean Oy:lle.

## Lähteet

- 1 Häggblom-Ahnger, Ulla, Komulainen, Pekka. 2000. Kemiallinen metsäteollisuus 2, Paperin ja kartongin valmistus. Helsinki. Opetushallitus.
- 2 Neimo, Leo. 1999. Papermaking Science and Technology Book 4, Papermaking Chemistry. Fabet Oy (publisher). Jyväskylä. Gummerus Printing.
- 3 Peltola, Arto, Selonen, Olavi, Härmä, Paavo. 2012. Telakivien valmistusta Kurussa. Verkkodokumentti.  
<[http://finstone.fi/kiviteollisuusliitto/julkaisut/kurun\\_valssikivet/Kurun\\_valssikivet\\_taitto\\_print\\_final.pdf](http://finstone.fi/kiviteollisuusliitto/julkaisut/kurun_valssikivet/Kurun_valssikivet_taitto_print_final.pdf)>. Helsinki. Kiviteollisuusliitto ry. Luettu 22.7.2013.
- 4 KnowPap - paperitekniiikan ja tehtaan automaation oppimisympäristö. Verkkodokumentti.  
<[http://www.knowpap.com/www\\_demo/suomi/paper\\_technology/general/5\\_papermaking/frame.htm](http://www.knowpap.com/www_demo/suomi/paper_technology/general/5_papermaking/frame.htm)>. Luettu 22.7.2013.
- 5 Papermakerswiki. Verkkodokumentti. 4/2010  
<<http://www.papermakerswiki.com/book/export/html/42>>. Luettu 22.7.2013.
- 6 Koskenpään huopatehtaan kotisivut. Verkkodokumentti.  
<<http://huopaa.fi/fi/huovasta/index.html>>. Luettu 22.7.2013.
- 7 Nykänen, Panu, Paulapuro, Hannu. 2005. Telan ympäri, Vuosisata suomalaisista paperikone- ja paperinvalmistustekniikkaa. Tekniikan Historian Seura THS ry. Teknillistieteelliset akatemioiden – De tekniskvetenskapliga akademierna ry.
- 8 Tullin käsikirja III: 3 Harmonoidun järjestelmän selityksiä (Ryhvät 44 - 70). 8/2012. Verkkodokumentti.  
<[http://www.tulli.fi/fi/suomen\\_tulli/julkaisut\\_ja\\_esitteet/kasikirjat/hs\\_selitykset/osa3/ryhmat\\_44\\_70/ryhmat\\_44\\_70.pdf](http://www.tulli.fi/fi/suomen_tulli/julkaisut_ja_esitteet/kasikirjat/hs_selitykset/osa3/ryhmat_44_70/ryhmat_44_70.pdf)>. Luettu 24.7.2013.

- 9 Paper academy. Verkkodokumentti.  
<<http://www.paperacademy.net/848/paper-papermaking-manufacturing/fabrics-for-paper-and-board-production/>>. Luettu 24.7.2013.
- 10 Nykänen, Sanna. Tampereen teknillinen yliopisto. CAE DS – Muovit. Verkkodokumentti. <[http://www.valuatlas.fi/tietomat/docs/plastics\\_PA\\_FI.pdf](http://www.valuatlas.fi/tietomat/docs/plastics_PA_FI.pdf)>. Luettu 25.7.2013.
- 11 Paulapuro, Hannu. 2008. Papermaking Science and Technology Book 8, Papermaking Part 1, Stock Preparation and Wet End. 2<sup>nd</sup> edition. Finnish Paper Engineers' Assosiation/Paperi ja Puu Oy (publisher). Jyväskylä. Gummerus Oy.
- 12 Tamfelt. Innofabrics 1/2009- lehti. Verkkodokumentti.  
<[http://tamfelt.smartpage.fi/fi/innofabrics\\_109/pdf/Innofabrics\\_109\\_suomi.pdf](http://tamfelt.smartpage.fi/fi/innofabrics_109/pdf/Innofabrics_109_suomi.pdf)>  
Luettu 25.7.2013.
- 13 Siivousaineet.fi. Verkkodokumentti.  
<<http://www.siivousaineet.fi/ainesosat/ainesosat.html>>. Luettu 22.7.2013.
- 14 Elintarviketurvallisuusvirasto Evira. Hygieniaosaaminen, puhdistusaineet. Verkkodokumentti. Päivitetty 30 5.2012.  
<<http://www.evira.fi/portal/fi/elintarvikkeet/hygieniaosaaminen/tietopaketti/puhtaanapito/puhdistusaineet/>>. Luettu 22.7.2013.
- 15 Kemin lyseon lukion verkkosivut. Kemian ylioppilastehtävien ratkaisut, syksy 2001. <<http://www.kemi.fi/lukio/MirjaKarjalainen/yokemia/yo01s.html#6b>>. Luettu 3.8.2013.
- 16 KiiltoClean Oy. Verkkodokumentti.  
<<http://www.kiiltoclean.fi/component/tuotteet/?task=view&Itemid=75&dspProd=0&toimiala=4&mc=4002&sc=400201>>. Luettu 8.10.2013.

- 17 KiiltoClean: Puunjalostusteollisuuden prosessikemikaalit. 4/2012. Verkkodokumentti.  
<[http://www.kiiltoclean.fi/images/stories/brochures/puunjalostusteollisuuden\\_prosessikemikaalit\\_4-2012.pdf](http://www.kiiltoclean.fi/images/stories/brochures/puunjalostusteollisuuden_prosessikemikaalit_4-2012.pdf)>. Luettu 8.10.2013.
- 18 SGN group:n asiakaslehti Tekniset Uutiset 1/2001. Verkkodokumentti.  
<[http://www.sgntekniikka.fi/files/sgntekniikka/tekniikan\\_uutiset\\_lehti/Tekn\\_Uutiset\\_1\\_01.pdf](http://www.sgntekniikka.fi/files/sgntekniikka/tekniikan_uutiset_lehti/Tekn_Uutiset_1_01.pdf)>. Luettu 8.10.2013.
- 19 Vainio, Jari. Käyttöpäällikkö. UPM-Kymmene Oyj, Rauma. Puhelinkeskustelu 17.9.2013.
- 20 Mellin, Ilkka. 2006. Tilastolliset menetelmät: Lineaarinen regressioanalyysi. Verkkodokumentti. <<http://math.aalto.fi/opetus/sovtoda/oppikirja/Regranal.pdf>> TKK. Luettu 24.10.2013.

## Riittävän pesuajan ja -tehon tutkimiseen liittyvät punnitukset

Taulukko 1. Kosteuden tasaantumisen vaikutus palojen massoihin (grammoina) normaalissa huonetilassa tasaantumisaikaa vaihtamalla.

	Palat	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h	viikonlo- pun yli
Pesty hapolla	1	0,24	0,17	0,20	0,18	0,16	0,07
	2	0,23	0,18	0,21	0,18	0,18	0,05
	3	0,28	0,19	0,22	0,20	0,19	0,08
	4	0,22	0,19	0,20	0,18	0,17	0,06
	5	0,24	0,19	0,22	0,19	0,18	0,07
Pesty emäksellä	6	0,26	0,20	0,20	0,19	0,17	0,07
	7	0,23	0,20	0,21	0,18	0,18	0,08
	8	0,25	0,22	0,21	0,18	0,18	0,08
	9	0,23	0,21	0,20	0,17	0,17	0,08
	10	0,25	0,20	0,20	0,16	0,16	0,09
Keskiarvo		0,24	0,20	0,21	0,18	0,17	0,07
Keskihajonta		0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01

Taulukko 2. Huopapalojen pesu 5 % Proset S 40 E:llä ja 5 % sitruunahapolla käyttäen vaihtelevaa pesuaikaa.

	Pesuaika (min)									
	15		30		60		90		120	
	emäs	hap- po	emäs	hap- po	emä s	hap- po	emäs	hap- po	emäs	hap- po
Rinnak- nak- kaisten huopa- palojen painon muutos (g)	0,07	0,28	0,12	0,31	0,04	0,36	0,04	0,5	0,04	0,45
	0,05	0,28	0,13	0,32	0,05	0,35	0,03	0,41	0,04	0,60
	0,04	0,31	0,12	0,30	0,09	0,36	0,03	0,45	0,02	0,56
	0,07	0,30	0,10	0,32	0,11	0,49	0,04	0,59	0,06	0,60
	0,02	0,32	0,10	0,35	0,13	0,53	0,04	0,50	0,04	0,58
Keski- arvo	0,05	0,30	0,11	0,40	0,08	0,042	0,04	0,49	0,04	0,56
Keski- hajonta	0,02	0,02	0,01	0,02	0,04	0,09	0,01	0,07	0,01	0,06

Taulukko 3. Huopapalojen pesu 10 % Proset S 40 E:llä ja 10 % sitruunahapolla käyttäen vaihtelevaa pesuaikaa.

	Pesuaika (min)									
	15		30		60		90		120	
	emäs	hap-po	emäs	hap-po	emäs	hap-po	emäs	hap-po	emäs	hap-po
Rinnak-nak-kaisten huopapalojen painon muutos (g)	0,44	0,17	0,58	0,62	0,61	0,83	0,80	0,45	0,78	0,68
	0,48	0,15	0,84	0,49	0,77	0,83	0,70	0,34	0,85	0,63
	0,63	0,16	0,63	0,61	0,65	0,76	0,87	0,36	0,81	0,64
	0,54	0,17	0,62	0,35	0,82	0,77	0,76	0,50	0,82	0,56
	0,59	0,17	0,77	0,62	0,74	0,74	0,70	0,58	0,80	0,61
Keski-arvo	0,54	0,16	0,69	0,54	0,72	0,79	0,77	0,45	0,81	0,62
Keski-hajonta	0,08	0,01	0,11	0,12	0,09	0,04	0,07	0,10	0,03	0,04

Taulukko 4. Huopapalojen pesu 15 % Proset S 40 E:llä ja 15 % sitruunahapolla käyttäen vaihtelevaa pesuaikaa.

	Pesuaika (min)									
	15		30		60		90		120	
	emäs	hap-po	emäs	hap-po	emäs	hap-po	emäs	hap-po	emäs	hap-po
Rinnak-nak-kaisten huopapalojen painon muutos (g)	0,41	0,27	0,38	0,34	0,45	0,32	0,61	0,40	0,67	0,35
	0,42	0,33	0,43	0,31	0,47	0,38	0,61	0,40	0,66	0,35
	0,44	0,33	0,42	0,32	0,49	0,42	0,61	0,37	0,65	0,42
	0,44	0,34	0,39	0,35	0,51	0,38	0,69	0,36	0,71	0,42
	0,42	0,35	0,39	0,40	0,53	0,36	0,73	0,40	0,72	0,45
Keski-arvo	0,43	0,32	0,40	0,34	0,49	0,37	0,65	0,39	0,68	0,40
Keski-hajonta	0,01	0,03	0,02	0,04	0,03	0,04	0,06	0,02	0,03	0,05

Taulukko 5. Huopapalojen pesu 20 % Proset S 40 E:llä käyttäen vaihtelevaa pesuaikaa.

	Pesuaika (min)				
	15	30	60	90	120
Rinnak- kaisten huopapa- lojen painon muutos (g)	0,52	0,50	0,59	0,53	0,55
	0,49	0,51	0,56	0,56	0,65
	0,47	0,51	0,54	0,63	0,60
	0,44	0,51	0,52	0,68	0,63
	0,47	0,49	0,53	0,66	0,78
Keskiarvo	0,48	0,50	0,55	0,61	0,64
Keski- hajonta	0,03	0,01	0,03	0,06	0,09

## Kalsiumkarbonaatin määritykset kaasunkeräys -laitteistolla

Taulukko 1. Toistetut CaCO<sub>3</sub>:n määritykset kaasunkeräys-laitteiston avulla.

Punnittu CaCO <sub>3</sub> (mg)	Teoreettinen CO <sub>2</sub> :n määrä (ml)	Määritetty CO <sub>2</sub> :n määrä (ml)	Määritetty CaCO <sub>3</sub> (mg)	Samaa suuruusluokkaa olevien CaCO <sub>3</sub> -punnitusten KA:t ja keskihajonta		Virhe - %
				Punnittu (mg)	Määritetty (mg)	
20,7	4,6	5,6	25,2			21,7
25,5	5,7	6,0	26,8			5,3
28,8	6,4	9,4	42,3			46,9
23,4	5,2	6,4	28,8			23,1
23,9	5,3	4,6	20,7			-13,2
24,1	5,4	4,6	20,5	23,9/ 3,2	25,5/ 7,8	-14,8
28,2	6,3	5,0	22,4			-20,6
26,7	6,0	6,0	26,7			0,0
22,6	5,1	7,2	31,9			41,2
19,8	4,4	2,5	11,3			-43,2
19,3	4,3	5,2	23,3			20,9
44,7	10	12,6	56,3			26,0
42,3	9,5	11,5	51,2			21,1
44,0	9,8	12,6	56,6			28,6
44,0	9,8	12,8	57,5			30,6
46,0	10,3	13	58,1			26,2
47,0	10,5	7,9	35,4	43,3/ 3,3	49,4/ 8,3	-24,8
40,5	9,1	9,2	40,9			1,1
47,5	10,6	11,5	51,5			8,4
43,8	9,8	11,7	52,3			19,4
40,5	9,1	10,6	47,2			16,5
36,0	8,1	8,2	36,4			1,1



Punnittu CaCO <sub>3</sub> (mg)	Teoreet- tinen CO <sub>2</sub> :n määrä (ml)	Määritetty CO <sub>2</sub> :n määrä (ml)	Määritetty CaCO <sub>3</sub> (mg)	Samaa suuruusluokkaa olevien CaCO <sub>3</sub> - punnitusten KA:t		Virhe - %
				Punnittu (mg)	Määritetty (mg)	
49,3	11,0	9,0	40,3			-18,3
53,5	12,0	15,6	69,6			30,1
50,7	11,7	13,2	57,2			12,8
51,6	11,5	13,0	58,3	51,3/ 1,6	56,1/ 9,2	13,0
53,4	12,0	11,5	51,2			-4,1
50,4	11,3	12,0	53,5			6,2
50,0	11,2	14,0	62,5			25,0
63,1	14,1	15,0	67,1			6,3
62,4	14,0	14,4	64,2			2,9
64,4	14,4	16,0	71,6	64,4/ 1,6	69,1/ 3,3	11,2
67,0	15,0	16,5	73,7			10,0
64,2	14,4	15,6	69,6			8,4
65,0	14,5	15,3	68,6			5,5
73,3	16,4	16,0	71,5			-2,4
75,1	16,8	18,3	81,8			8,9
75,4	16,9	18,7	83,4			10,6
76,7	17,2	21,0	93,6	76,9/ 3,0	88,9/ 11,8	22,0
76,0	17,0	23,0	102,8			35,3
81,2	18,2	23,3	104,0			28,1
80,8	18,1	19,0	84,8			5,0