

KARELIA-AMMATTIKORKEAKOULU
Energia- ja ympäristötekniikan koulutus

Joona Kuuramaa

LIIMAISEN PESUVEDEN SUODATTAMINEN OSANA VANERITEHTAAN SI-
SÄISEN VESIKIERRON TEHOSTAMISTA

Opinnäytetyö
Marraskuu 2021

Tekijä(t)
Joonas Kuuramaa

Liimaisen pesuveden suodattaminen osana vaneritehtaan sisäisen vesikierron tehostamista

Toimeksiantaja
Metsä Wood/Punkaharjun vaneritehdas

Tiivistelmä

Opinnäytetyössä pyrittiin löytämään ratkaisu Punkaharjun vaneritehtaan fenoliresorsinoliformaldehydihartsia sisältävän pesuveden jätteeksi päätyvän osuuden vähentämiseksi. Pesuvesi sisältää vaarallisia aineita ja täytyy toimittaa tehtaan ulkopuolelle hävitettäväksi, mistä tehdas maksaa porttimaksua toimitetun massan perusteella. Pesuveden määrä on lisääntynyt viime vuosina kohonneen tuotannon takia, joten myös jätteeksi päätyvän osion hävittämisestä aiheutuvat kustannukset ovat kasvaneet.

Mahdollisia kohteita jätevedelle on tehtaalla useita. Sitä voidaan käyttää enemmän käytetyn fenoliformaldehydiliiman osana, liimaisten laitteiden pesemiseen tai tehtaan robottiladontalinjalla käytetyn liiman kohonneen viskositeetin tasoittajana. Tätä varten täytyy pesuveden kuiva-ainepitoisuutta laskea sen sisältämien resorsinolin ja formaldehydin määrien vähentämiseksi. Nämä kaksi ainetta ovat ongelmallisia pesuvettä sekoitettaessa fenoliformaldehydihartsin kanssa, sillä ne toimivat suurina pitoisuuksina hartsille tehokkaana kovetteena.

Työssä tutkittiin eri seulakokoisten suodattimien tehokkuutta pesuveden kuiva-ainepitoisuuden vähentämiseen tutkimalla suodatinten vaikutusta pesuveden sameuteen ja kuiva-aine-, fenoli- ja resorsinolipitoisuuksiin. Samanaikaisesti tutkituilla näytteillä etsittiin ja löydettiin mahdollisia toimivia liimareseptejä, jotka sisälsivät suodatettuja ja suodattamattomia pesuvesiä. Lisäksi tietyn kuiva-ainepitoisuuden omaavaa pesuvettä käytettiin fenoliformaldehydihartsin kohonneen viskositeetin laskemiseksi. Suodattamisen havaittiin olevan mahdollinen keino vähentää kuiva-ainepitoisuutta pesuvedessä, mutta ei välttämätöntä pesuveden kierrättämiseksi Punkaharjun vaneritehtaalla, sillä ratkaisuja löydettiin myös suodattamattoman pesuveden kierrättämiseksi.

Kieli
suomi

Sivuja 56
Liitteet 7
Liitesivumäärä 10

Asiasanat
resorsinolit, formaldehydi, hartsit, jätevesi, suodatus, vaneri, tehtaat



THESIS
November 2021
Degree Programme in Energy and Environmental Engineering
Tikkarinne 9
FI 80200 JOENSUU
FINLAND
Tel. +350 13 260 600 (switchboard)

Author(s)
Joonas Kuuramaa

Filtration as a way of helping to further enhance the internal wastewater recycling process of a plywood mill

Commissioned by
Metsä Wood Punkaharju plywood mill

Abstract

The goal of this thesis was to find a way to recycle wastewater that comes from washing machinery and tools used in applying PRF, short for phenol-resorcinol-formaldehyde, glue to plywood products. This water mixture contains dangerous chemicals and must be disposed of properly in a waste incinerator for a fee based on the mass of the waste delivered. Due to increased production over the last couple of years the amount of waste has increased, and so have the expenses from waste incineration.

Possible ways to recycle this water mixture is to reuse it in the plywood mills processes. The water mixture could be used as a part of phenol-formaldehyde resin, reused as washing water and to use it to decrease the viscosity of resin used in robotic layup lines. To reuse this water the total solids content of it must be decreased, to decrease the amount of resorcinol and formaldehyde in the water. These chemicals react readily with phenol-formaldehyde resin, acting as effective hardener, when they are introduced in high enough quantities.

The effectiveness of filters with different sieve sizes were studied. The effectiveness of these filters was measured from changes in turbidity and the amount of total solids before and after pumping the water through a specific filter. Alongside these measurements the same samples were used to find working phenol-formaldehyde glue formulas that contained filtered and unfiltered PRF wastewater. PRF wastewater was also used to lower the measured viscosity of phenol-formaldehyde resin. The conclusion of this study was that while filtration could possibly be used to decrease the amount of total solids in wastewater containing PRF resin, it isn't necessary to do so to recycle this wastewater in Punkaharju plywood mill.

Language
Finnish

Pages 56
Appendices 7
Pages of Appendices 10

Keywordsⁱⁱ

resorcinol, formaldehyde, resins, wastewater, filtration, plywood, mills

Sisällys

1	Johdanto	7
1.1	Punkaharjun tehtaat.....	7
1.2	Vedenkulutus tehtailla.....	10
2	Pohditut pesuveden käsittelymenetelmät.....	11
2.1	Haihduuttaminen.....	12
2.2	Polttaminen	14
2.3	PRF-pesuveden käyttö PF-liiman raaka-aineena	14
3	Tutkimuksen tarkoitus ja tehtävä	18
4	Tutkimuksen tietoperusta	20
4.1	PRF-liima	21
4.2	Tehtaalla käytetyt muut liimat	22
4.3	PRF-liiman sisältämät vaaralliset aineet	23
4.3.1	Formaldehydi ja paraformaldehydi	24
4.3.2	Etyleeniglykoli, metanoli ja etanoli.....	24
4.3.3	Fenoli ja resorsinoli	25
4.3.4	Natriumhydroksidi eli lipeä	26
4.3.5	PRF-polymeeri ja ei-vaaralliset aineet.....	26
5	Suodatustutkimukset.....	27
5.1	Suodattaminen.....	27
5.2	Suodattumisen mittaaminen	32
5.2.1	Sameus	33
5.2.2	Kuiva-ainepitoisuus	35
5.2.3	Fenoliset yhdisteet ulkopuolisessa laboratoriossa.....	38
6	Saatujen tulosten analysointi	39
6.1	Sameus.....	40
6.2	Kuiva-aine.....	42
6.2.1	Seos 1 eli 5,1 %:n vesiseos mittaukset	42
6.2.2	Seos 2 eli 6,3 %:n vesiseos mittaukset	44
6.3	Fenoliset yhdisteet.....	45
6.4	Tulosten luotettavuus ja pohdintaa tuloksista	46
7	Suoritetut lisätutkimukset ja ongelmaan löydetty ratkaisut.....	48
7.1	Ratkaisu 1: käyttö PF-liiman raaka-aineena	49
7.2	Ratkaisu 2: käyttö valmiin liiman viskositeetin nousun tasoittajana	51
7.3	Opinnäytetyöprosessi ja kiitokset.....	53
	Lähteet	54
Liitteet		
Liite 1	Fenoliset yhdisteet testausseleste	
Liite 2	Liimauspaikalta saatu PRF-pesuvesi liimareseptin osana, viskositeettimittaukset	
Liite 3	Viskositeettimittaukset 5,1 %:n PRF-vesiseos eri suodatusasteissa liiman osana	
Liite 4	Viskositeettimittaukset 6,3 %:n PRF-vesiseos eri suodatusasteissa liiman osana	
Liite 5	Excel-laskut liiman viipymästä robottiladonnan päiväsäiliössä	
Liite 6	Interpoloitu taulukko 6,3 %:n PRF-liimavesiseoksen vaikutuksesta robottiladonnan liiman viskositeettiin	
Liite 7	Prefere Resins Finland Oy:n mittaamat kuiva-ainepitoisuudet käyttöpaikkaerotelluista PRF-pesuvesistä	

Lyhenteet ja käsitteet

HARTSI	Hartsia on kiinteä tai nestemäinen, usein suurimolekyylinen, paineen alaisena valuvaksi muuttuva orgaaninen aine (Sanastokeskus 2021). Tässä tutkimuksessa hartsia sanalla viitataan aina liiman komponenttina lueteltuun hartsiin selkeyden takia.
HTP-ARVO	Haitalliseksi tunnettu pitoisuus, ilman kautta tapahtuvan haitallisen altistumisen raja-arvo (Työterveyslaitos 2021).
KONDENSAATIO	Kondensaatio on reaktio, jossa kaksi molekyyliä yhdistyy toisiinsa niin, että samalla poistuu pienimolekyylinen yhdiste (Mortimer 2001, 323).
KOVETE	Kovete on polymeerin kovettumisreaktioita kiihdyttävä aine. (Sanastokeskus 2021).
KOVETTUMINEN	Seoksen haaroittuneet ja lineaariset polymeerit, sekä vapaat molekyylit muodostavat kestävä ja liukenemattoman kolmiulotteisen verkkosidosten järjestelmän (Dunky 2003, 22).
LVL	Laminated Veneer Lumber eli viilupuu on havupuuviluista liimamalla valmistettu järeä palkki- ja puulevytuote (Metsä Wood 2021).
MUF-HARTSI	Melamiiniureaformaldehydihartsia on vaneriteollisuudessa käytetty korkeassa lämpötilassa kovetettava liima (Grunwald 2003, 75).
PF-HARTSI	Fenoliformaldehydi on vaneriteollisuudessa käytettävä korkeassa lämpötilassa kovetettava liima (Grunwald 2003, 75). Selkeyden vuoksi hartsista käytetään tässä työssä nimitystä PF-liima, kun siihen on sekoitettu kovete.

POLYMEERIT	Polymeerit ovat moolimassaltaan suuria makromolekyylejä, jotka ovat muodostuneet pienemmistä molekyyleistä (Mortimer 2001, 341).
PRF-HARTSI	Fenoliresorsinoliformaldehydi on huoneenlämmössä kovetettava vaneriteollisuudessa käytettävä hartsi (Grunwald 2003, 75). Selkeyden vuoksi PRF-hartsista käytetään tässä työssä nimitystä liima, kun siihen on sekoitettu kovete.
RO	Reverse Osmosis (engl.) eli käänteisosmoosi on suolojen yms. poistossa käytetty prosessi, jossa vesi pannaan virtaamaan puoliläpäisevän kalvon läpi osmoottista painetta suuremmalla paineella, niin että virtauksen suunta on normaalin osmoottisen virtauksen suuntaan nähden päinvastainen. (Tieteen termipankki 2021)
VANERI	Kerroksittain liimatuista puuviiluista valmistettuja tuotteita. Yleensä levymäisiä ja usein pinnoitettuja, joilla on monia eri käyttökohteita (Metsä Wood 2021).

1 Johdanto

Tämän opinnäytetyön toimeksiantajana toimi Metsä Woodin Punkaharjun vaneritehdas, joka on LVL- ja vanerituotteista vastaavan Metsä Group konsernin tuotantolaitos. Opinnäytetyön tilaaja oli Punkaharjun Kerto® LVL- ja vaneritehtaiden laatu- ja turvallisuuspäällikkö Katja Silvennoinen, joka toimi myös toimeksiantajan puolelta opinnäytetyön ohjaajana ja minun esimiehenäni tehtaalla.

1.1 Punkaharjun tehtaat

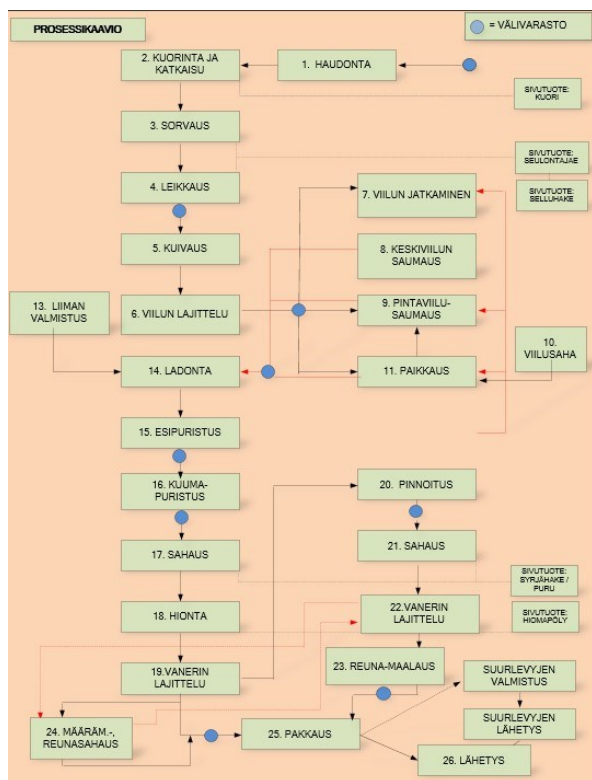
LVL- ja vanerituotanto ovat pääosin keskenään hyvin samanlaisia prosesseja. Molemmissa käytetään samankaltaisia liimoja ja Punkaharjulla molempien tuoteperheiden tuotanto tapahtuu samalla tontilla. LVL- ja vanerituotannossa liimataan viiluiksi sorvattua puuta päällekkäin ja puristetaan viilut yhteen kovassa paineessa ja lämmössä, jotta saadaan aikaan kestäviä, tasalaatuisia ja pitkäikäisiä puutuotteita asiakkaiden käyttöön. LVL- eli viilupuutuotteet poikkeavat vanerista hiukan liimaustavaltaan ja käytöltään. Ne liimataan usein syyt samansuuntaisesti ja niitä käytetään niin, että rasitus kohdistuu tuotteeseen poikittain liimaussuuntaan nähden, jolloin tuote taipuu vähemmän. LVL-tuotteet vaihtelevat pienistä listoista suuriin palkkeihin, kun taas vanerituotteet ovat yleensä erikokoisia ja paksuisia levyjä. LVL-tuotteita ei myöskään pinnoiteta mahdollista suoja-ainekäsittelyä lukuun ottamatta, kuten vanerilevyille usein tehdään.

Vaneri- ja LVL-tuotteiden valmistus alkaa metsästä. Punkaharjun vaneritehdas käyttää raaka-aineenaan yksinomaan koivua ja Kerto® LVL-tehtaalla käytetään havupuuta, kuusta sekä mäntyä. Koska molemmat tuotteet sorvataan tukista ohuiksi viiluiksi, vaaditaan käytetyltä tukilta tiettyjä ominaisuuksia: sen täytyy olla suora, mahdollisimman tasapaksu, tasalaatuinen ja vähäoksainen. Sisältä lahot, vinoon kasvaneet, runsaasti suuria oksia sisältävät ja liian ohuet puut eivät kelpaa levyjen tuotantoon.

Saapuessaan tehtaalle tukki päätyy ensimmäisenä tukkihautomoon. Hautomossa tukkeja liotetaan noin +50 °C lämpöisessä vedessä määrätty aika, jotta puu kostuisi eikä hajoaisi sorvatessa. Sorvauksessa tukista leikataan 1,5 mm paksua yhtäjaksoista viilumattoa koivuvanerin tapauksessa ja 3 mm paksuista mattoa Kerto® LVL-tuotantoon.

Puutukin matka hautomolta valmiiksi vaneriksi on monivaiheinen prosessi, jonka jokaisessa vaiheessa on mukana laadunvalvontaa. Huonot ja rikkoutuneet levyt ja viilut päätyvät Punkaharjulla joko paikkaukseen korjattavaksi tai kuljettimelle, jonka toisessa päässä odottaa murskaus hakkeeksi. Hakkeeksi päätyy myös muu tuotannossa muodostuva sivuvirta, kuten pois sahattu, leikattu ja hiottu aines sekä sorvauksesta jäljelle jäävät palaset. Syntyvä hake joko poltetaan alueella sijaitsevassa voimalassa tai myydään ulkopuolelle.

Vaneri- ja LVL-tuotannon päävaiheet tapahtuvat seuraavassa järjestyksessä tukkihautomon jälkeen: viilun valmistus ja jatkaminen, ladonta, puristus, sahaus, hionta, lajittelu sekä pakkaus. Nämä työvaiheet sisältävät useita tapahtumia ja mahdollisesti eriäviä työvaiheita riippuen valmistettavasta tuotteesta (Kuva 1).



Kuva 1. Vanerituotannon prosessikaavio (Kuva: Metsä Wood-intra).

Viilun valmistus alkaa, kun tukki nostetaan hautomolta tehtaalle vietävälle kuljetimelle. Saapuessaan tehtaalle tukki kuoritaan ja katkotaan määrättyyn mittaan ennen sorvausta. Sorvauksen jälkeen yhtenäinen viilu leikataan sopivan mittaisiksi paloiksi jatkokäsittelyä varten. Viilut täytyy vielä kuivata ennen niiden käyttöä vanerin valmistukseen, sillä liian kostea puuainees haittaa liiman tarttumista ja voi aiheuttaa levyyn höyrykuplia kuumapuristuksessa.

Kuivauksen jälkeen viilut lajitellaan pinta- ja keskiviiluiksi niiden laadun perusteella. Huonot viilut jatkavat lajittelusta matkaansa paikkaukseen ja takaisin käyttöön, täysin kelvottomat murskataan hakkeeksi. Käyttökelpoiset viilut jatketaan sopivan mittaisiksi, minkä jälkeen ne ladotaan päällekkäin levyiksi. Ladonnassa parhaat viilut tulevat levyn pinnalle, jossa rasitus ja kulutus on suurinta. Paikattuja viiluja ei käytetä pintaviiluina. Liimaa levitetään jokaisen keskiviilun ja pohjimmaisena viilun pinnalle.

Vanerin liimaustapa on erilainen käyttötarkoituksen mukaan. Kun tuotteen halutaan taipuvan vain vähän, viilut liimataan syyt ristikkäin. Kun osa viiluista liimataan syyt saman suuntaisesti, tuote ohjautuu taipumaan haluttuun suuntaan. Tämä jaottelu alkaa jo sorvin jälkeen, kun viilut leikataan tietyn mittaisiksi. Viilun pituus ja leveys riippuu siitä, miten perin viilu on syysuuntaisesti ladottu tuotteeseen. Liimaustavalla voidaan myös ehkäistä puutuotteille tyypillistä tapaa taipua puuaineksen kosteuspitoisuuden vaihteluiden myötä. Viiluista liimatuilla tuotteilla tätä ilmiötä tapahtuu kuitenkin vähemmän kuin monilla kilpailevilla puutuotteilla.

Kun levyjä on saatu ladonnasta läpi sopivankokoinen pino, se ajetaan esipuristimeen. Esipuristimen tarkoitus on varmistaa liiman tasainen levittyminen ja antaa levypinkalle seisonta-aikaa ennen kuin levyt puristetaan kuumapuristimessa. Kuumapuristus vie useita minuutteja ja muodostuu herkästi pullonkaulaksi tuotannolle, jos valmiita levyjä ei ole aina heti saatavilla puristukseen, kun edellinen erä on puristettu valmiiksi. Kuumapuristuksessa viilujen välissä oleva liima kovettuu lämmössä valmiiksi Duroplast-muoviksi. Tämän jälkeen tuotetta voi käsitellä ilman välitöntä kiirettä.

Kuumapuristusta seuraa sahaus, jossa levyt sahataan oikean mittaisiksi leveys- ja pituussuunnassa. Sahauksen jälkeen on hionta, jossa sama tapahtuu hiomalla levyt toivottuun paksuuteen. Hiomisella vanerilevyn pinnasta tulee myös tasainen ja tasalaatuinen. Sahauksen ja hionnan jälkeen tuotteet lajitellaan. Hyvät vanerilevyt päätyvät joko suoraan pakkaukseen tai jatkokäsittelyyn ja huonot murskataan hakkeeksi.

Vanerilevyjen jatkokäsittely on vaihe, joka sisältää tutkimuksen aiheeseen liittyvän PRF-liiman käytön ladonnassa. Yleisemmin jatkokäsittely pitää sisällään levyjen pinnoituksen ja/tai sahaamisen määrämittaisiksi paloiksi, sekä mahdollisen kanttien jyrinnän. Kaikkien vanerituotteiden jatkokäsittelyä seuraa lajittelu, pakkaus ja lähetys asiakkaalle. PRF-liimaa sisältäviä erikoistuotteita valmistettaessa laadukkaita vanerilevyjä ladotaan ja liimataan PRF-liimalla toivottuun paksuuteen, jonka jälkeen niitä puristetaan ilman lisälämpöä kuuden tunnin ajan usean sadan baarin paineessa aihioiksi jatkokäsittelyä varten. PRF-liima muodostaa puun kaltaisen huokoisen ja hengittävän kerroksen kovettuessaan huoneenlämmössä, minkä ansiosta se kestää erittäin hyvin kosteutta (Ormstad, Scheikl, Pizzi. 2002, 33).

1.2 Vedenkulutus tehtailla

LVL- ja vanerituotannossa käytetään eniten vettä tuotujen tukkien hautomiseen eli esikäsittelyyn ennen sorvausta. Lisäksi vettä kuluu kemikaalien laimennukseen, laitteiden pesuun, prosessihöyryn tekoon ja koneiden jäähdytykseen. Jättevettä syntyy kuitenkin huomattavasti vähemmän kuin esimerkiksi selluteollisuudessa. Todennäköisesti tästä johtuen vaneri- ja LVL-tuotannon jätevesien käsittelystä löytyi vähemmän tutkittua tietoa kuin sellu- ja paperitehtaiden jätevesistä.

Ladonta- ja jatkolinjojen laitteistojen pesemisestä syntyvää vettä kierrätetään tehtaalla niin sanotulle liimakeittiölle uusien liimojen valmistukseen. Käytetyn pesuveden kuiva-ainepitoisuutta ja valmistetun liiman viskositeettia seurataan päivittäin laadunvalvonnan toimesta liimakeittiössä, josta liimat lähtevät putkia pitkin ladontalinjoille käytettäväksi. Liimakeittiöllä on valmiina useita reseptejä siltä

varalta, jos liiman viskositeetissa tapahtuu suurta vaihtelua. Pienempää vaihtelua varten on resepteihin laadittu pienet muokkaustoleranssit kovetteen, pesuveden ja puhtaan veden määriin. Jos valmistetun liiman viskositeetti ja pesuveden kuiva-ainepitoisuus ovat molemmat kohonneet tai laskeneet huomattavasti mitausten välillä, voidaan tilanteeseen reagoida nopeasti vaihtamalla käytössä oleva resepti.

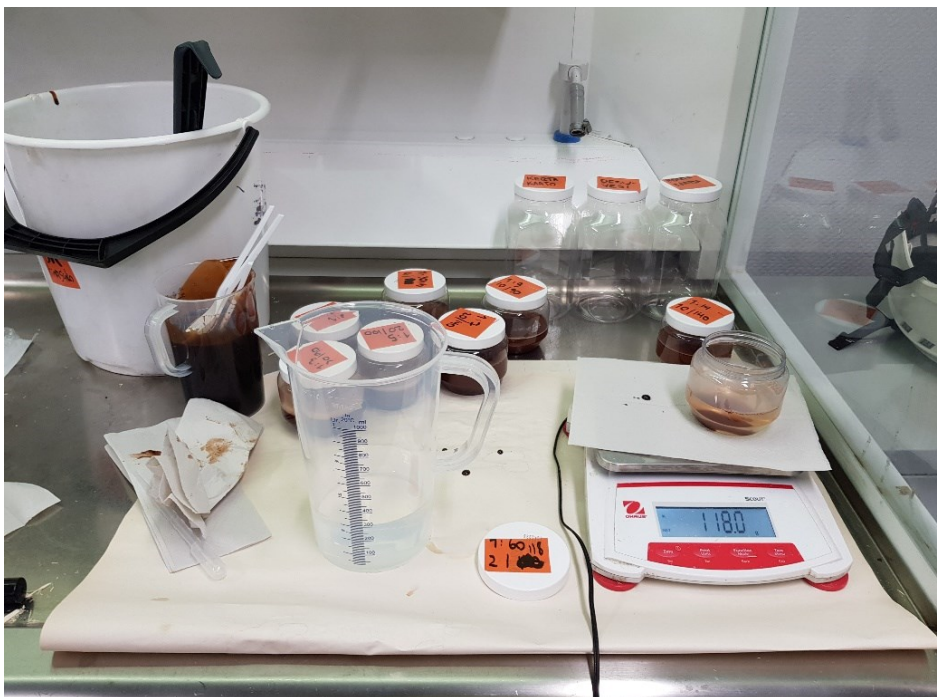
Punkaharjun vaneritehtaan käyttämät puuliimat ovat formaldehydipohjaisia polymeerejä, PF-, MUF- ja PRF-hartseja. Ne ovat orgaanisia yhdisteitä, jotka sisältävät lähinnä hiili-, vety- ja happiatomeita. Näiden liimojen ainesosat ovat vesiliukoisia, joten laitteistoja pestään vesijohtoverkosta saatavalla vedellä ilman lisättyjä pesukemikaaleja. Tehtaiden pesuvedet sisältävät näitä liimoja ja niiden sisältämiä vaarallisia aineita vaihtelevina pitoisuuksina. Opinnäytetyön aiheena olevaa PRF-liimaa sisältävää pesuvettä muodostuu lisääntyneen tuotannon takia tällä hetkellä vuodessa kymmeniä tuhansia kiloja ja sen vastaanottamisesta maksetaan ulkopuoliselle toimijalle porttimaksua toimitetun massan perusteella.

2 Pohditut pesuveden käsittelymenetelmät

Keinoja PRF-pesuveden jätteenpolttolaitokselle menevän osuuden vähentämiseksi on tehtaalla mietitty ja kokeiltu. PRF-pesuvettä on käytetty PF-liiman valmistukseen, mutta huonolla menestyksellä. Valmistetun liiman viskositeetti kohonnut liian nopeasti, joten liimaa ei voinut käyttää vanerin valmistukseen. Muita mahdollisia keinoja pesuveden jätteeksi päätyvän osuuden vähentämiseksi on myös pohdittu, kuten pesuveden sisältämän vesimassan pois haihduttamista ja pesuveden sekoittamista tehdasalueen voimalaan menevän puupolttolaitoksen sekaan.

Kahdessa viimeksi mainitussa keinossa etuna on, että pesuveden korkea kuiva-ainepitoisuus tai kuiva-ainepitoisuuden vaihtelut eivät ole haitaksi. Tutkimuksen rajaamista ja tiedon kartuttamista varten tehtiin myös kokeita PRF-liimalla ja eri vahvuisilla liimavesiseoksilla. Kokeissa on selvitetty liiman perusominaisuuksia,

kuten sen saostumista, kerrostumista ja liukenemista veteen sekä liimavesien haihtuvuutta.



Kuva 2. PRF-liiman veteen liukenemista kokeillaan tehtaän laboratoriossa (Kuva: Joonas Kuuramaa).

2.1 Haihduttaminen

Opinnäytetyön aihetta pohtiessa on tehty haihduttamiskokeita PRF-liimapitoisella pesuvedellä. Seoksilla suoritettujen kokeiden perusteella nestejakeen poishaihduttaminen liimasta ja liimavesiseoksesta on mahdollista, mutta vaatii paljon järjestelyjä. Tähän käyttöön voisi valjastaa mahdollisesti hukkaenergiaa, jota syntyy tukkihautomoista jätevedenpuhdistamolle virtaavan noin $+50^{\circ}\text{C}$:n jäteveden jäädyttämisestä tehdasalueen jätevedenpuhdistamon toiminnalle sopivampaan noin $+35^{\circ}\text{C}$:een lämpötilaan. Veden jäähtyminen ennen sen käsittelyä jätevedenpuhdistamolla lisää puhdistamon tehokkuutta ja puhdistamolle virtaavan veden jäähtyminen olisi näin ollen suotava sivuvaikutus jäteveden nestejakeen pois haihduttamiselle.



Kuva 3. Liimavesien haihduttamista tehdään laboratoriossa (Kuva: Joonas Kuuramaa)

Haihduttamisessa käytettävän veden ja haihdutettavan veden sekoittumisen ehkäiseminen, lämpimän veden sujuvan virtauksen varmistaminen haihduttamiseen ja sieltä pois, sekä itse haihdutuspaikan suunnittelu ja perustaminen ovat haasteita, joiden ratkaiseminen vaatisi paljon työtä, tilaa ja rahaa. Mahdollisen lisälämmön tuottaminen voimalasta saatavalla prosessihöyryllä taas vaatisi lisää lämpöenergian tuottamista, mikä tarkoittaa myös lisääntyneitä sähkönkulutusta sekundaarienergiana ja lisääntyneitä fossiilisten polttoaineiden kulutusta. Vaikka voimala toimii pääasiassa puupolttoaineella, osa lämpöenergiasta tuotetaan kaasulla ja öljyllä varavoimaloissa huoltojen aikana ja kovimmilla pakkasilla.

Lisäongelmaa tuottavat haihduttamisesta ilmaan vapautuvat emissiot. Erityisesti haittaa aiheuttaa ilmaa kevyempi ja vaarallinen formaldehydi, joka riittävinä pitoisuuksina on haitallista lähiympäristössä. Hengitysilman formaldehydipitoisuudet voisivat mahdollisesti nousta yli HTP-arvon haihdutuspaikan lähistöllä, sillä HTP-arvo formaldehydin tapauksessa on vain 0,08 ppm/30 min ulkoilmassa (Työterveyslaitos 2014). Jos haihduttaminen tapahtuisi ulkoilmassa, voisi myös haihtunut fenoli päästä kulkeutumaan tuulen mukana tehdasalueella.

2.2 Polttaminen

Moni pesuvesi ongelmasta selvillä ollut työntekijä ehdotti pesuveden hävityskeinoksi PRF-pesuveden polttamista tehtaan voimalalle toimitettavan hakkeen seassa. Pesuveden polttaminen hakkeen seassa olisi kuitenkin hankalaa pienen kuiva-ainepitoisuuden takia sekä vaikeaa toteuttaa turvallisesti ja tehokkaasti. Kylmäpuristuspaikalta tuleva nestejake täytyisi sekoittaa puupolttoaineeseen niin, että se ei pääse valumaan polttoaineesta maahan ja leviämään ympäristöön. Lisähaittaa liimainen vesi tuottaisi ilmaan syntyvien emissioiden ja veden sisältämän liiman aiheuttamien, mahdollisten kuljettimeen syntyvien tukosten muodossa.

Nestejakeen pieni kuiva-ainepitoisuus johtaisi voimalaan saapuvan polttoaineen kosteusprosentin nousuun. Tämä ei ole aina ongelma, sillä polttoaine on tehtailta kentälle saapuessaan enimmäkseen hyvin kuivaa. Kun puupolttoaineen sekaan pääsee kosteutta lumen, vesisateiden tai jään muodossa, kosteus polttoaineessa kohoaa kuitenkin jo valmiiksi korkeaksi, ja tällöin lisäkosteus voi olla haitallista.

2.3 PRF-pesuveden käyttö PF-liiman raaka-aineena

PRF-pesuveden käyttäminen PF-liiman valmistukseen vaikutti pitkään parhaalta ja myös ainoalta tavalta kierrättää pesuvesiä. Tämä on tehtaalla jo käytössä oleva tapa kierrättää PF- ja MUF-liimoja sisältäviä pesuvesiä. Ongelmana PRF-pesuveden käytössä raaka-aineena on ollut aiemmin se, että sen kuiva-ainepitoisuuden ollessa korkea se toimii tehokkaana kovetteena PF-liimalle. Muutaman prosentin heitot kuiva-ainepitoisuudessa voivat vaikuttaa jo paljon valmistetun liiman viskositeettiin.

Pohdinnan, tietojen kartuttamisen ja alustavien kokeilujen jälkeen päädyttiin tutkimaan voisiko PRF-pesuvettä mahdollisesti kuitenkin käyttää PF-liiman valmistukseen, jos sen liima- eli kuiva-ainepitoisuutta saataisiin vähennettyä. Lisäintoa tälle pohdinnalle saatiin, kun seurattaessa PRF-liimaa käyttävää ladontaprosessia huomattiin, että prosessissa syntyvä pesuvesi voidaan helpoilla järjestelyillä

jakaa kahteen jakeeseen. Toinen jae sisältää ladontaa varten tehtyä ylimääräistä liimaa ja toinen jae laitteiston sekä työvälineiden pesuun käytettyyn veteen sekoitettua liimaa. Kun yli jääneen liiman erottaa erilliseen jätekonttiin jää pesuvesijakeeseen huomattavasti pienempi määrä kuiva-ainetta.

Jätteeksi jäävä liimajae sisältää prosessia varten tehtyä ylimääräistä liimaa ja laitteiston sisään jäänyttä liimaa. Sen määrä vaihtelee sen mukaan, kuinka hyvin liimaus on onnistunut ja liimauslaitteisto toiminut. Se kovettuu jätekontissa itsestään kiinteäksi möykkyksi, vaikka seassa olisi hiukan vettäkin. Liutuskokeiden perusteella 50 %:n liimavesiseos muodostaa yhtenäisen kiinteän möykyn suljetussa astiassa (kuva 4). Tämän jälkeen sitä sisältäviä kontteja on helpompi käsitellä ja liikutella tehtaan alueella, koska kontin puhkeaminen tai rikkoutuminen ei aiheuta nestevuotoriskiä. Jäljelle jäänyt pesuvesijae on eroteltuna koostumukseltaan huomattavasti laimeampaa eli se sisältää vähemmän kuiva- ja kiintoainetta kuin ilman erottelua. Näin ollen sen suodattaminen on helpompaa. Pesuvesijaetta muodostuu eroteltuna moninkertainen määrä verrattuna liimajakeeseen.



Kuva 4. Veteen liuotetusta liimasta muodostunut mökky näyteastian pohjalla (Kuva: Joonas Kuuramaa).

Ladontaprosessia seurattaessa kuitenkin ilmeni myös, että tämän pesuveden kuiva-ainepitoisuus tulisi vaihtelevaan paljon. Joskus pesuvettä kuluu enemmän, toisinaan vähemmän. Kun prosessia seurattiin ja veden kulutusta arvioitiin, vaihtelu oli noin 60 ja 90 litran välillä. Tällä vaihtelulla pesuveden kuiva-ainepitoisuudessa voisi olla vaikutusta myös liimaan, jonka reseptin osana tätä pesuvettä käytettäisiin.

PRF-liiman valmistaja Prefere Resins Finland Oy tarjoutui määrittämään toimitettujen puristuspaikalta käytyjen käyttöpaikkaeroteltujen pesuvesinäytteiden kuiva-ainepitoisuudet samalla menetelmällä, kuin heillä on käytössään hartsien kuiva-ainepitoisuuden mittaamiseen (liite 7). Tämä toteutettiin, jotta saatiin arvio todellisista kuiva-ainepitoisuuksista suodatettavassa vedessä ennen suodatustutkimuksien aloittamista. Tästä olikin suuri apu, sillä näin saatiin hyvä arvio käyttöpaikkaeroteltujen pesuvesien tulevasta kuiva-ainepitoisuudesta ja niitä voitiin sekoittaa itse tutkittavaksi heti laboratorioon saapumisen jälkeen.

Koska pesuvesi kerättäisiin useasta ladontakerrasta samaan IBC-konttiin (kuva 5), tämä kontti tulisi seisomaan ladontapaikalla mahdollisesti useita päiviä ennen käyttöä. Täten kuiva-ainepitoisuus tulisi vaihtelevaan myös sen mukaan, mistä osasta konttia pesuvettä otettaisiin käyttöön, sillä raskaampi aines pesuvedessä painuu painovoiman vaikutuksesta pohjaan, jossa kuiva-ainepitoisuus on tällöin huomattavan paljon korkeampi kuin kontin pintakerroksissa. Jos PRF-pesuvettä päädyttäisiin käyttämään raaka-aineena PF-liiman valmistukseen, tämä kuiva-ainepitoisuuden vaihtelu olisi hyvä saada minimiin. Suodattaminen voisi olla yksi pohjaan päätyvän kiintoaineen poistomenetelmä, toinen keksitty keino oli saostaminen.



Kuva 5. PRF-pesuvettä sisältäviä IBC-kontteja (Kuva: Joonas Kuuramaa).

Saostamista ajateltiin keinona pesuveden kuiva-ainemäärän vähentämisen helpottamiseksi, sillä pohjaan saostetun aineen poistaminen voisi onnistua esimerkiksi IBC-konttien pohjaventtiilin kautta (kuva 5). Tutkittavat saostusaineet olivat puujauho ja sammutettu kalkki, jonka kemiallinen kaava on $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Eri lähteistä löytyi viittauksia sammutetun kalkin käyttökelpoisuudesta formaldehydin saostukseen ja jopa poistoon vedestä, mutta pääsy viitattuihin teksteihin oli usein maksuun takana.

Eräässä löydettyssä tutkimuksessa Takada (2011) osoittaa laskennallisilla menetelmillä sammutetun kalkin hajottavan tehokkaasti formaldehydiä muiksi turvallisemmiksi aineiksi. Lepistö (2021) ehdotti Teams-kokouksen aikana puujauhon käytön kokeilua saostusaineena, sillä se mahdollisesti sitoo liimahiukkasia suuremmiksi flokeiksi. Molemmat tutkittavat kemikaalit olivat turvallisia ja helposti saatavilla olevia.



Kuva 6. Saostuskokeen näytteet, vasemmalla sammutettu kalkki, oikealla puujauho ja keskellä vertailunäyte (Kuva: Joonas Kuuramaa).

Kun varsinaiset laboratoriotutkimukset alkoivat, saostumisen tutkimisesta päätettiin kuitenkin luopua opinnäytetyön osalta. Saostumistutkimukset todettiin liian hankalaksi ja aikaa vieviksi toteuttaa suodatustutkimusten rinnalla.

3 Tutkimuksen tarkoitus ja tehtävä

PRF-pesuveden suodattaminen valikoitui tämän opinnäytetyön tutkittavaksi aiheeksi. Liimaisten vesien suodattamista sisäisen kierron parantamiseksi ei ole vielä kokeiltu Punkaharjun tehtailla, eikä ilmeisesti muuallakaan Metsä Woodissa. PRF-liimaa sisältävän pesuveden määrä on lisääntynyt viime vuosina, kuten myös siitä muodostuvan jätejakeen aiheuttamat kustannukset sekä sen käsittelystä ja välivarastoinnista aiheutuvat hankaluudet. Näistä syistä sen jatkokäsittely ja kierrättäminen tehtaalla alueella on alkanut kiinnostamaan toimeksiantajaa kasvavassa määrin. Suodattaminen voisi olla toimiva jatkokäsittelymenetelmä pesuvedelle, mikä helpottaisi sen kierrättämistä tehtaalla.

Suodattamista tutkittiin kahdesta eri lähtökohdasta samoilla menetelmillä. Kalvosuodattimia tutkittaessa toivottiin, että niitä käyttämällä saataisiin PRF-liiman haitalliset aineet poistettua vedestä kokonaan tai tasolle, jolla suodatettua vettä voisi käyttää vaikkapa uudelleen laitteiden pesemiseen tehtaalla. Suodattamista tutkittiin myös mahdollisena keinona vähentää tai poistaa tehokkaasti ja nopeasti pesuvedestä kiintoaine ja muu vettä raskaampi aines, jotta nämä aineet eivät vaipeisi pohjaan pesuveden välivarastoinnin aikana tai silloin, kun pesuvettä on liimakeittiön pesuvesisäiliössä.

Pohjaan kertynyt aine pesuvettä varastoitaessa ja pesuvesisäiliöissä johtaisi pesuveden kuiva-ainepitoisuuden vaihteluun ja hankaloittaisi sen käyttöä PF-liiman raaka-aineena. Sakka liimakeittiön pesuvesisäiliössä voisi mahdollisesti kovettua säiliön sekä sieltä ulosjohtavien putkien pohjaan ja aiheuttaa tukoksia tai heittoa valmistetun liiman viskositeettiin vaihtelevan kuiva-ainepitoisuuden muodossa.

Tutkimuksessa selvitettiin kuinka paljon suodattaminen vähentää pesuvedessä olevan kuiva-aineen ja siten myös reagoivien kemikaalien määrää, kun käytetään suodattimina saatavilla olevia kiinto- sekä hienoainesuodattimia seulakooltaan 100–1 µm ja UF- ja RO-kalvosuodattimia seulakooltaan 0,1 µm ja 0,0001 µm (Asiakaspalvelu, Aqva.fi 2021; Ojaniittu 2020, 24). Suodattimien hankinta ja käyttökustannukset yleensä kasvavat seulakoon pienenemisen myötä ja suodatintyyppien valikoima puolestaan vähenee samalla. Karkeammat eli suuremman seulakoon suodatintyypit ovat usein helppokäyttöisempiä ja -huoltoisempia kuin hienommat eli pienemmän seulakoon suodattimet. Erityisen suuri ero hinnassa ja suodatinten herkkyydessä tapahtuu siirryttäessä kalvosuodattimiin, joten kalvosuodattimilta toivotaan suurta hyppäystä myös suodatustehokkuudessa.

Kalvosuodattimia oli tutkittavana kaksi. UF-kalvo ja RO-kalvo. UF-kalvon tehoa tutkittiin, mutta sillä oli myös toinen funktio. Se toimi esisuodattimena RO-kalvolle hidastaen kalvon likaantumista ja vahingoittumista (Juholin 2016, 35). Tutkimuksessa käytettyä RO-kalvoa käytetään suolan erottamiseen merivedestä (Aqva.fi 2021), joten sen erotuskyky uskottiin riittäväksi poistamaan pesuvedestä kaikki siihen sekoittuneet ja lienneet liimakemikaalit. Tarkoitus RO-kalvon käytön osalta oli, että RO-kalvon avulla vedestä saataisiin riittävän puhdasta, jotta siitä

läpi saatu vesi olisi puhtaudeltaan verrattavissa vesijohtoveteen. Erityisesti vaaralliset ja reaktiiviset aineet, kuten formaldehydi, fenoli ja resorsinoli haluttiin pois käsitellystä vedestä. Tällöin puhdistetulla vedellä voisi mahdollisesti korvata tehtaalla laitteiden pesuun tai liimanvalmistukseen käytettyä vesijohtovettä.

Opinnäytetyön edetessä lisätavoitteeksi muodostui sellaisten toimivien PF-liimareseptien löytäminen, joissa PRF-pesuvesiä voitaisiin hyödyntää. Lisätavoitteeksi muodostui myös vaihtoehtoisen kohteen pohtiminen PRF-pesuvesille PF-liimanvalmistuksen lisäksi. Tavoitteena oli löytää tehtaan johdon pohdittavaksi ja kokeiltavaksi useita mahdollisia ratkaisuja pesuveden kierrättämiseen. Liimareseptitutkimuksia tehtiin suodatetuilla ja suodattamattomilla pesuvesillä, joissa oli eriäviä pitoisuuksia kuiva-ainetta lähtötilanteessa. Tutkimukset suoritettiin tehtaan liimakeittiöllä itsetehdyillä liimaseoksilla olemassa olevaa liimareseptiä mukaillen, tehtaan omien työohjeiden mukaisesti tarkkailemalla valmistettujen liimaerien juoksevuuden muutosta ajan funktiona.

4 Tutkimuksen tietoperusta

Perustietoa suodatuksesta, PRF-liimasta, PRF-liiman sisältämistä kemikaaleista ja kylmäpuristuksesta on tähän opinnäytetyöhön haettu Metsä Groupin intrasta löytyvistä lähteistä, vaneritehtaan henkilöstöltä, Karelia Ammattikorkeakoulun kirjastosta ja kirjaston etäpalveluista sekä sieltä löytyneiden julkaisijoiden tuotannosta, Euroopan kemikaaliviraston tietokannasta, Työterveyslaitoksen OVA-palvelusta, International Labour Organizationin eli ILO:n tietokannasta, kemikaalitoimittajien Bakeliten, sekä Prefere Resins Finland Oy:n edustajilta ja liimatuotteiden käyttöturvallisuustiedotteista. Täydellisen seikkaperäistä selontekoa kylmäladonnasta, -puristuksesta ja prosessissa käytetystä PRF-liimasta ei haluta julkistaa, sillä ne ovat yrityssalaisuuksia.

Koska kaikki puutuotetehtaiden käyttämät liimat muokataan asiakkaalle tämän pyytämien ominaisuuksien ja tarpeiden mukaisiksi, ei kaikista liiman ja pesuvesien perusominaisuuksista ole soveltuvaa tutkimustietoa valmiiksi tarjolla. Liiman

ominaisuuksiin, kuten kondensaatio- ja kovettumisreaktioiden nopeuteen vaikuttavat myös puristuspaikan lämpötila, liimattavan puun kosteus ja ilmankosteus (Dunky 2003, 22; Ormstad ym. 2003, 32). Pesemiseen käytetyn veden pH, puristuspaikan lämpötila, ilmankosteus ja kulunut aika liimakomponenttien sekoittamisesta vaikuttavat taas paikalla syntyvän pesuveden ominaisuuksiin (Ormstad ym. 2003, 32).

4.1 PRF-liima

PRF-liima poikkeaa yleisemmistä vanerituotannossa käytössä olevista liimoista siten, että PRF-liiman kondensaatio eli sakeutumisreaktiot alkavat heti liimakomponenttien yhteen sekoittamisen jälkeen rajuna jopa matalassa lämpötilassa. Yleensä formaldehydin ja sen kanssa reagoivien yhdisteiden, kuten fenolin ja urean, välisten reaktioiden vauhdittamiseen käytetään lisälämpöä. Lopullista kovettumista edeltävä kondensaatio on resorsinolin ja formaldehydin välillä jopa 10–15 kertaa nopeampaa kuin fenolin ja formaldehydin välillä samoissa olosuhteissa (Ormstad ym. 2002, 32–33). Komponenttien sekoituksen jälkeen on vain noin puoli tuntia aikaa, ennen kuin liiman levittäminen vaikeutuu sen muuttuessa liian jähmeäksi viskositeetiltaan. Liimaus täytyy suorittaa kerralla loppuun tämän ajan sisällä ja ahiot täytyy siirtää suoraan puristimeen.

PRF-liiman reaktiot ovat niin rajuja, että liimaus ja puristus täytyy suorittaa hyvin ilmastoidussa erillisessä tilassa mahdollisimman kaukana muusta tuotannosta ja pukeutuneena raitisilmasuodattimella varustettuun maskiin. Syynä on liiman kovetteen sisältämän paraformaldehydin muuttuminen formaldehydiksi ja formaldehydin pitoisuuden kohoaminen ilmassa vaarallisen korkeaksi lähialueella, minkä voi havaita selkeänä formaldehydin hajuna lähietäisyydellä. Formaldehydin hajun havaitseminen on jo merkki HTP-arvojen ylittymisestä. Työterveyslaitoksen OVA-ohjeen mukaan (2014) ja puristuspaikalla tehtyjen aiempien mittausten perusteella arvot ylittyvätkin (Silvennoinen 2021).

PRF-liimaa käytetään Metsä Woodin sisällä vain Punkaharjun tehtailla. Huoneenlämmössä kovettuminen on ominaisuus, joka erottaa PRF-liiman muista Metsä

Woodin puutuotetehtailla käytössä olevista liimoista ja sen käyttö on melko harvinaista koko puutuoteteollisuudessa. Liimalle tyypillisen kylmäkäyttöominaisuuden antaa resorsinoli, joka on harvinainen ja kallis kemikaali (Ormstad ym. 2003, 31). Harvinaisuutensa takia erityisesti resorsinolia sisältäviä liimoja sisältävien nestejakeiden suodatukseen keskittyneitä tutkimuksia ei löytynyt ainuttakaan tämän tutkimuksen tueksi. Tästä syystä tutkimusta varten kerättiin tietoa liiman sisältämistä vaarallisista aineista, erityisesti keskenään reagoivista formaldehydistä, fenolista ja resorsinolista. Tällä tavoin pyrittiin kartoittamaan liiman käsitteilyyn sisältyviä vaaratekijöitä ja varmistamaan, ettei niiden käsittely johda yllättävien kemiallisten reaktioiden syntyyn.

4.2 Tehtaalla käytetyt muut liimat

Kaikille tehtaalla käytössä oleville hartseille on yhteistä niiden vesi- ja alkoholi-liukoisuus (Dunky 2003, 22; Ormstad ym. 2002, 33). Selkeästi käytetyimmät liimat ovat MUF- ja erityisesti PF-hartsit, joiden valmistukseen ja liimauslaitteistojen pesemiseen käytetään vettä. Tätä jaetta kierrätetään tehtaalla niin, että pesuvesi ja sen mukana tuleva liima palaavat tuotantolinjalta takaisin liimakeittiöön liiman valmistuksen raaka-aineeksi IBC-konteissa.

Näiden kahden hartsin tai niiden valmistuksesta syntyvien vesijakeiden sekoittaminen keskenään ei ole mahdollista, sillä jakeet reagoivat keskenään tuottaen ammoniakkaa. Tästä syystä liimauslinjat on eroteltu toisistaan pesuvesikiertoa myöten, mutta tällä hetkellä liimauslinjoilla muodostuvista jätevesistä suurin osa saadaan kuitenkin hyödynnettyä uuden liiman valmistuksessa. Koska sisäisestä kierrosta ylijäänyt liimavesijae käsitellään jätteenä, kierron määrän maksimoiminen on jatkuvan kehityksen kohteena.

4.3 PRF-liiman sisältämät vaaralliset aineet

Aluksi kartoitin PRF-liimavesien vaaralliset aineet ja niiden pitoisuudet itse liimassa. Kartoittaminen tapahtui hakemalla tuotenumeroiden perusteella käyttöturvallisuustiedote kemikaaleille ja niiden komponenteille Metsä Groupin käytössä olevasta EcoOnline-palvelusta. Käyttöturvallisuustiedotteesta löytyvät CAS-numerot syötettiin tämän jälkeen Euroopan Kemikaaliviraston tietokantaan, josta löytyy sinne rekisteröityjen kemikaalien tietoja, tunnettuja nimiä ja ominaisuuksia. Näitä esitietoja tarvittiin lisätietojen hakemiseen kemikaaleista ja niiden mahdollisten käsittelymenetelmien kartoittamiseen.

PRF-liima sisältää käyttöturvallisuustiedotteen mukaan useita vaarallisia aineita. Hartsissa esiintyy pieninä pitoisuuksina formaldehydia, fenolia, resorsinolia, etanolia ja natriumhydroksidia eli lipeää. Suurempina pitoisuuksina esiintyy fenolin ja formaldehydin, sekä formaldehydin ja resorsinolin reaktioista syntyviä polymeerejä (Prefere Resins Finland Oy 2016a.) Kovetteessa suurina pitoisuuksina esiintyy 1,2-etaanidiolia eli etyleeniglykolia ja paraformaldehydia, kun taas pieninä pitoisuuksina esiintyy metanolia ja formaldehydia (Prefere Resins Finland Oy 2016b).

Pitoisuudet tuotteissa vaihtelevat asiakkaan vaatimusten mukaan ja käytön mukaan, tarkat pitoisuudet ovat täten tapauskohtaisia. Tiedot liiman sisältämistä ei-vaarallisista aineista ovat yrityssalaisuuksia, mutta Lepistön (2021) antaman tiedon mukaan lisäainehiukkaset ovat enimmäkseen kooltaan alle 94 µm ja ne eivät reagoi liiman sisältämien aineiden kanssa muuten kuin toimien liimahiukkasille kiinnittymisalustoina.

Kovetta käytetään lopputuotteen valmistuksessa noin kymmenesosa hartsin määrästä, joten sen sisältämien aineiden määrät lopputuotteessa ovat luonnollisesti pienempiä. Aineista resorsinoli, fenoli, formaldehydi, metanoli ja etanoli ovat biologisesti hajoavia ja formaldehydi ainoa, jonka ihminen voi havaita jo hyvin pieninä pitoisuuksina hajun perusteella.

4.3.1 Formaldehydi ja paraformaldehydi

Aineista formaldehydi (CAS: 50-00-0) on ongelmallisempi, sillä se on huoneenlämmössä kaasu, kun taas muut aineet ovat kiinteitä tai nesteitä. Se on hengitettynä pieninä pitoisuuksina pahan hajuisen, suurempina pitoisuuksina vaarallinen aine. Formaldehydin pitoisuus ilmassa voi olla haitallinen jo ennen kuin sen läsnäolon haistaa. Yli 25 %:n vesiliuos on ihoa syövyttävää, sokeuttavaa ja hyvin myrkyllistä. Sen vaaralliseksi luokiteltavat pitoisuudet ovat huomattavasti pienemmät kuin muilla liiman aineilla (Työterveyslaitos 2014) kuin myös sallittu pitoisuus käsitellyssä jätevedessä (Prefere Resins Finland Oy 2016a). Formaldehydi on myrkyllistä ympäristölle, mutta hajoaa nopeasti harmittomiksi aineiksi vedessä ja ilmassa (Työterveyslaitos 2014).

Paraformaldehydi (CAS: 30525-89-4) on ketjutettua eli polymerisoitua formaldehydiä. Paraformaldehydi on ympäristölle haitallista, myrkyllistä hengitettynä, ärsyttää ihoa ja on nieltynä haitallista (ILO 2020a). Sitä on runsaasti kovetteessa (Prefere Resins Finland Oy 2016b), mutta kovete ei silti haise formaldehydiltä. Jakeiden sekoittamisen jälkeen paraformaldehydi alkaa muuttumaan takaisin formaldehydiksi (Lepistö & Hirvonen 2021) (Ormstad ym. 2003, 33), jonka määrä tällöin lisääntyy seoksessa ja jonka pitoisuus myös ilmassa nousee. Formaldehydin haju on tämän jälkeen vahva, kunnes liiman kovettuminen on valmis ja suurin osa vapaasta formaldehydistä on reagoinut resorsinolin kanssa. Tämän takia kemikaalisuodattimellisen hengityssuojaimen käyttö ja riittävän ilmanvaihdon varmistaminen alueella on liimakomponenttien sekoituksen jälkeen välttämätöntä.

4.3.2 Etyleeniglykoli, metanoli ja etanoli

Metanolia (CAS: 67-56-1) esiintyy liimassa huomattavan vähän, se on todennäköisesti lähes haihtunut pois prosessin aikana. Kovetteessa oleva metanoli on jäämiä paraformaldehydin valmistuksesta, eikä sitä ole lisätty tuotteeseen erillisessä tarkoituksessa (Lepistö 2021.). Etanolia (CAS: 64-17-5) on läsnä hyvin pieninä pitoisuuksina. Molemmat alkoholit ovat melko harmittomia ympäristölle ja

ihmisille tuotteessa esiintyvänä pitoisuuksina ja hajoavat nopeasti luonnossa (Työterveyslaitos 2017a ja 2017b).

Etyleeniglykolia (CAS: 107-21-1) käytetään yleisesti jäänestoaineena. Se on hyvin vaarallista nieltynä eläimille ja ihmisille jo pieninäkin pitoisuuksina, mutta vain lievästi vaarallista vesieliöille. Se liukenee veteen helposti ja hajoaa luonnossa nopeasti sekä aerobisissa, että anaerobisissa olosuhteissa (Työterveyslaitos 2017c). Etyleeniglykolin tarkan pitoisuuden mittaaminen vaatii kaasuspektrometrin tutkimuksen liekki-ionisaation avulla (Gomes, Liteplo & Meek 2003, 5). Tarkan etyleeniglykolipitoisuuden määrittämiseksi täytyisi käyttää apuna ulkopuolisen laboratorion palveluita.

4.3.3 Fenoli ja resorsinoli

Fenoli eli karbolihappo (CAS: 108-95-2) on huoneenlämmössä kiinteä, kiteinen, vaarallinen ja väritön aine, joka haisee pistävän makealle. Se on vaarallista syötynä ja hengitettynä, sekä ihoa syövyttävää yli 3 %:n pitoisuuksina ja ihoa ärsyttävää 1–3 %:n pitoisuuksina (Työterveyslaitos 2017). Fenolin määrä hartsissa ylittää nämä raja-arvot (Prefere Resins Finland Oy 2016a). Sitä esiintyy hartsissa vapaana ja formaldehydin kanssa reagoineena. Hartsin ja kovetteen keskinäisissä reaktioissa resorsinoli reagoi formaldehydin kanssa fenolia voimakkaammin (Pizzi 2003, 4) ja fenolia jää runsaasti reagoimattomana liimaan (Datta, Higuchi & Morita 1999, 1), joten oletettavasti lähes kaikki fenoli jää sellaisenaan myös pesuveteen. Fenolipitoisuus tutkittiin ulkopuolisessa laboratoriossa ennen ja jälkeen UF- sekä RO-kalvosuodatusten.

Resorsinoli (CAS: 108-46-3) on huoneenlämmössä kiinteä, väritön, miedon hajuinen ja kristallimainen aine. Se on terveydelle haitallista nieltynä ja ärsyttää ihoa, silmiä sekä hengitettynä hengityselimiä. Se on hyvin vesiliukoista ja luonnossa hajoavaa sekä aerobisissa että anaerobisissa olosuhteissa (Hahn, Kielhorn, Koppenhöfer, Wibbertmann & Mangelsdorf 2006, 7; ILO 2020b).

Vaarallisuutensa lisäksi resorsinoli aiheuttaa ongelmia PF-liimojen valmistusprosessissa, joten resorsinolia sisältävän veden kierrättäminen sitä kautta ei ole tällä hetkellä mahdollista. Resorsinoli reagoi voimakkaasti formaldehydin kanssa. Resorsinolia esiintyy liimassa suoraan suhteessa formaldehydin määrään ja käänteisessä suhteessa valmiin liimapolymeerin määrään. Vapaata formaldehydia on oltava liiman valmistuksessa läsnä vähintään yhtä monta moolia kuin resorsinolia (Ormstad ym. 2002, 32), jotta niiden väliset reaktiot ovat optimaalisia. Vapaan formaldehydin määrää pesuvedessä voidaan siis arvioida mitatusta resorsinolipitoisuudesta. Resorsinolipitoisuus tutkittiin ulkopuolisessa laboratoriossa ennen ja jälkeen UF- sekä RO-kalvosuodatusten.

4.3.4 Natriumhydroksidi eli lipeä

Lipeä (CAS: 1310-73-2) on valkoista, hajutonta, kiinteää ja haihtumatonta ainetta. Se on hyvin syövyttävää, liukenee helposti veteen ja leviää näin herkästi luontoon. Lipeä ei ole vaarallista ympäristölle pieninä pitoisuuksina, mutta voi vahingoittaa vesieliöitä emäksisyytensä takia. Lipeä syövyttää ihoa ja on myrkyllistä syötynä sekä hengitettynä. (Työterveyslaitos 2015.) Lipeäpitoisuuksia vesissä voi arvioida pH-arvon perusteella. Huomionarvoista on, että pH-arvot kuumapuriuksessa käytetyillä liimoilla ovat lähellä 12:ta (Silvennoinen 2021), joten koholla oleva pH ei ole ongelma pesuveden kierrätyksen kannalta.

4.3.5 PRF-polymeeri ja ei-vaaralliset aineet

PRF-polymeerit ovat ihoa ärsyttäviä, mutta aineen ei ole tutkittu aiheuttavan ympäristölle haittaa (Prefere Resins Finland Oy 2016a). Polymeeriketjujen määrä ja pituus liimassa riippuu siitä, kuinka pitkälle reaktiot ovat liimassa edenneet, mutta niitä on myös valmiina hartsissa. PRF-polymeerit ovat suuria molekyyliä, joiden voi odottaa erottuvan vedestä helpommin kuin pienempien molekyylien, mutta mahdollisesti haittaavan suodattumista takertumalla suodatin materiaaliin ja tukkimalla huokosia.

Veden seassa oleva kiintoainne koostuu ilmateitse kulkeutuneesta pölystä ja roskasta, erikokoisista molekyylillä, ja polymeerirakenteista sekä täyteainehiukkasista. Isoimmat hiukkaset voi erottaa silmin, pienimmät voidaan havaita vain tutkimalla vettä erikoislaitteilla, kuten spektrofotometrillä tai mikroskoopilla.

5 Suodatustutkimukset

Tietoa teollisuuden jätevesien suodattamisesta on tarjolla runsaasti, mutta tietoa PF-liimoja, hartseja tai niiden kaltaisia aineita sisältävien jätevesien suodattamisesta en löytänyt. Löydettyä tietoa voi käyttää pohjana omien kokeiden suunnittelua varten, mutta itse suoritettavat kokeet kuitenkin olivat välttämättömiä tiedon puutteen takia. Kokeiluun otettavat suodattimet valikoituivat saatavilla olevista vaihtoehdoista niiden suodatustehokkuuden, kompaktin koon, saatavilla olevan valikoiman, helppokäyttöisyyden ja edullisuuden perusteella.

5.1 Suodattaminen

Välillisenä tutkimuskohteena oleva PRF-liima on harvinainen ja tutkittavana hankala tuote. Vaikka sakeutumis- ja kovettumisreaktiot liimassa hidastuvatkin veden sekoitettaessa, ne silti jatkuvat. Tämä aiheuttaa eroja eri pituisia aikoja astioissa seisneiden vesiseosten suurempien hiukkasten määrässä eli kiintoainepitoisuudessa. Jos pohjaan kertyneen sakan annetaan olla häiritsemättä tarpeeksi pitkään, se muodostaa pohjaan kiinteän möykyn, jota ei saa enää sekoitettua takaisin vesiseokseen (kuva 4). Tästä syystä pitkään suljetussa astiassa olleet vesiseokset voivat jo lähtökohtaisesti sisältää vähemmän kuiva-ainetta nesteessä kuin lyhyemmän aikaa astiassa olleet.

Liutuskokeiden perusteella pohjasakan kovettuminen voi tapahtua seoksen kiintoaineen määrästä riippuen muutamassa päivässä tai viedä viikkoja. Tutkimuksessa käytetyt vesiseokset ovat niin laimeita, että ne kuuluvat jälkimmäiseen kategoriaan. Suodatukset on pyritty suorittamaan joko samana tai seuraavana

päivänä vesiseoksen valmistamisesta, jotta vesiseokset olisivat eri suodatuskerrosten välillä mahdollisimman samankaltaisia keskenään. Lisäksi vesiseosta on sekoitettu ensin voimakkaasti ennen kaatamista pumpun säiliöön, jota on myös ravisteltu suodatuksen aikana.

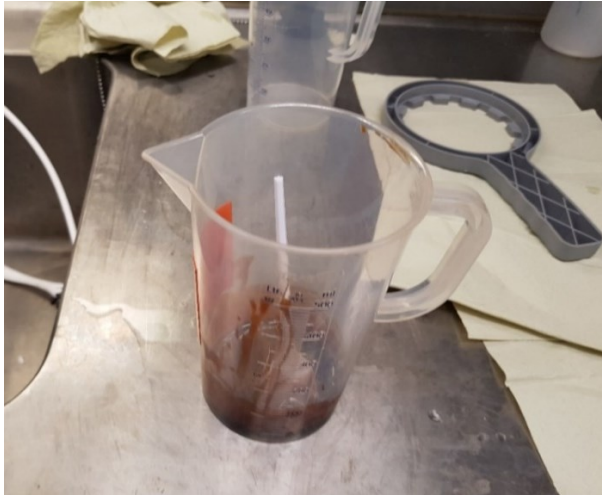
Kokeissa käytettiin opinnäytetyön tekijän itsetehdystä PRF-liimasta veteen sekoittamaa vesiseosta, joka vastasi arviota tehtaalla muodostuvan pesuveden mahdollisesta kuiva-ainepitoisuudesta. Kokeissa käytetyn liiman valmistus tapahtui tehtaalla reseptin mukaisesti paikan päällä laboratoriossa. Vesilaimennus suoritettiin tutkitun kuiva-ainepitoisuuden perusteella käyttäen puristuspaikalta kerätyistä ja Prefere Resins Finland Oy:lle lähetetyistä näytteistä saatuja kuiva-ainepitoisuuksia pohjana (liite 7). Näiden pitoisuuksien perusteella laskettiin seostensisältämän liiman massaprosentti, ottaen huomioon Prefere Resins Finland Oy:lta saatu hartsin sisältämän nesteen määrä.

Liima valmistettiin kaikissa tutkimuksissa laboratoriossa käyttäen gramman sadososan tarkkuuteen yltävää vaakaa. Aineosat punnittiin gramman kymmenesosan tarkkuudella, johtuen niiden korkeasta viskositeetista, joka teki suuremman punnitustarkkuuden saavuttamisesta hyvin vaikeaa. Valmistetun liiman annettiin sekoittamisen jälkeen seisoa 15 minuuttia, ennen kuin se sekoitettiin punnittuun lämpimään vesijohtoveteen (kuva 7; kuva 8). Näin toimittiin, jotta vesiseos olisi mahdollisimman samankaltaista PRF-pesuveden kanssa. PRF-liiman käyttöpaikalla yhden erän latominen kestää noin 15 minuuttia, minkä jälkeen laitteita ja välineitä aletaan välittömästi huuhtoa lämpimällä vedellä.

Tutkittuja vesiseoksia oli kaksi, joista toinen oli kuiva-ainepitoisuudessa Prefere Resins Finland Oy:n mittaamien näytteiden keskiarvon ja väkevimmän arvon välillä ja toinen oli noin keskiarvoa vastaavaa. Tämä johtui osittain olosuhteiden aiheuttamasta pakosta, sillä kaikkein väkevimmän tutkitun pesuvesinäytteen mukainen vesiseos ei mennyt aluksi lainkaan läpi kiintoainesuodattimista.

Syynä haluan tutkia kuiva-ainepitoisuudeltaan keskiarvoa väkevämpää vettä oli kylmäpuristuspaikan järjestelyissä. Latojen on puristuspaikalla itse kannettava ja kaadettava liimat ja pesuvedet sankoilla jäte- ja pesuvesisäiliöihin, joten vettä

pesemiseen käytetään todennäköisesti mahdollisimman tarkasti. Tämä johtaa myös luonnollisesti hieman korkeampaan kuiva-ainepitoisuuteen pesuvedessä. Työohjeen noudattaminen kuitenkin edellyttää, että vettä käytetään vähintään kaksi liimasäiliöllistä eli noin 60 litraa pesua kohden, mikä vastaa väkevimmän tutkitun pesuvesierän tapausta. Keskiarvoa vastaavaa pesuvettä tutkittiin vertailun vuoksi.



Kuva 7. Valmistettua PRF-liimaa veteen sekoitettavaksi (Kuva: Joonas Kuurama)



Kuva 8. 8000 gramman liimavesiseoksen valmistus vaa'an avulla Sirkkalassa (Kuva: Joonas Kuurama)

Näytteitä suodatettiin eri suodatinyhdistelmillä tarkoituksena tutkia suodatuksen vaikutusta vesiseoksen kuiva-ainepitoisuuteen. Vesiseos pumpattiin suodattimista läpi yksitellen niin, että se ensiksi läpäisee ensin aina karkeamman suodattimen ennen hienompaa. Ennen suodatusta otettiin aina vertailuksi 0-näyte vesiseoksesta ja lisäksi näyte otettiin jokaisen suodattimen jälkeen.



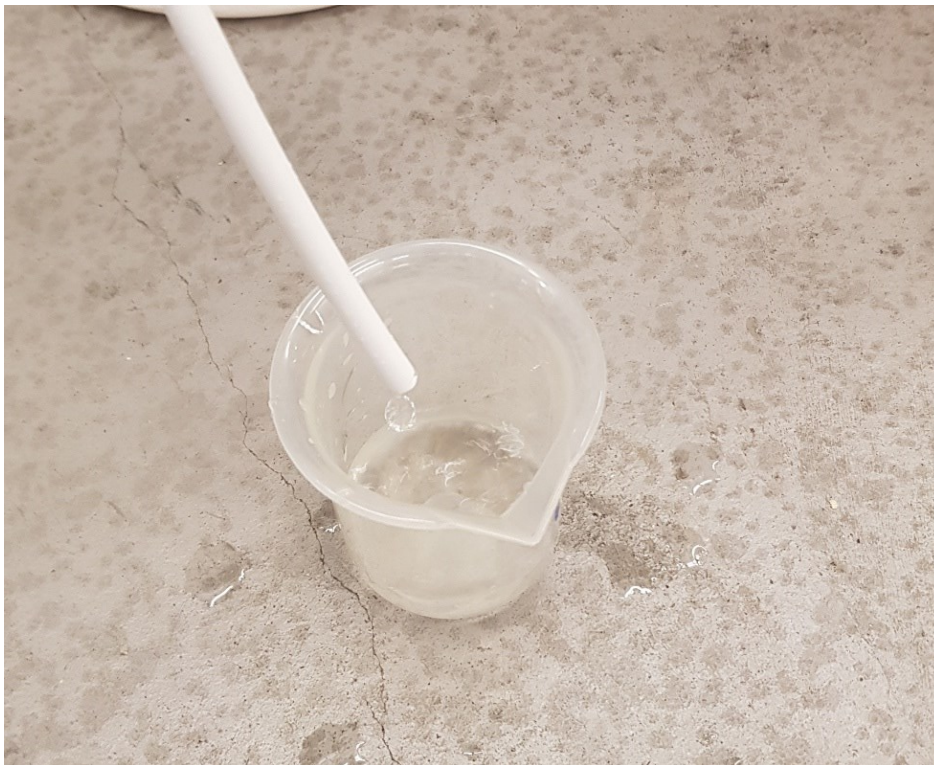
Kuva 9. Suodattimet ja painesäiliöt käytössä (Kuva: Joonas Kuuramaa)

Ensimmäisinä suodattimina toimi huokoskooltaan 100 ja 50 μm kiinteän tukirangan ympärille pyöritetystä muoviverkosta muodostuvat pestävät kiintoainesuodattimet. Tämän jälkeen tulevat 20–1 μm seulakoon homogeenisestä materiaalista koostuvat hienoaine-suodatinpatruunat ja 0,1 μm suodatusasteelle pääsevä ultrasuodatin (kuva 12). Ultrasuodatin on kalvosuodatin, jonka pinnalla on sitä suojaava esisuodatin ja sisällä ontelokuitua. Ultrasuodattimen kalvo estää hienojen nesteeseen sekoittuneiden hiukkasten läpipääsyn, mutta veteen liuenneet molekyylit läpäisevät sen (Cassano, A., Conidi, C., Ruby-Figueroa, R. & Castro-Muñoz, R. 2018, 6) (Rantanen 2016, 4).



Kuva 10. Tutkimuksessa käytettyjä suodattimia: vasemmalla pestävä kiintoainesuodatin, keskellä hienoainesuodatin ja oikealla UF-suodatin (Kuva: Joonas Kuuramaa).

Vesiseosta suodatettiin RO-kalvolla vasta viimeisenä, jolloin edellä olevat suodattimet toimivat sille esisuodattimena. RO-kalvo on puoliläpäisevä kalvo, jonka läpi vesi puristetaan kovalla paineella. Vesi virtaa suodatinkotelon sisällä RO-kalvon myötäisesti, joten osa vedestä valuu kalvon ohi rejektivetenä osan mennessä kalvon läpi (Aqva.fi 2021).



Kuva 11. RO-kalvon läpi tullutta näytettä (Kuva: Joonas Kuuramaa).



Kuva 12. RO-kalvo käytössä (Kuva: Joonas Kuuramaa).

Laitteisto ostettiin Aqva Finland Oy:lta. Se on tarkoitettu järvi-, meri- ja kaivoveden suodattamiseen eikä se sovellu liimavesien suodattamiseen teollisessa mittakaavassa, mutta toimii koejärjestelyissä laboratorioissa pienemmällä vesimäärillä. Järjestelmän etuna teolliseen mittakaavaan suunniteltujen, vaikeiden vesien suodattamiseen suunniteltuihin laitteistoihin nähden on sen pieni koko, suodattimien pestävyys, laitteiston muokattavuus, edullinen hinta ja helppokäyttöisyys.

5.2 Suodattamisen mittaaminen

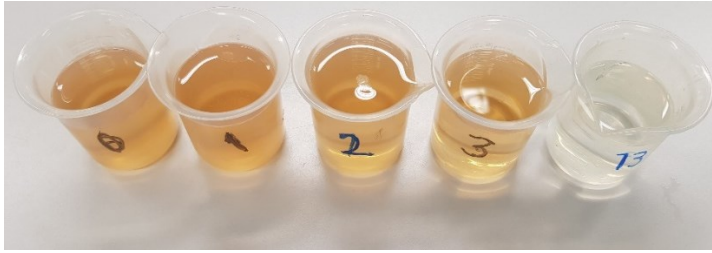
Suodattamisen vaikutusta tutkittaviin vesiseoksiin oli tarkoitus tutkia liiman sisältämien fenolin, formaldehydin ja resorsinolin määrän vähenemisenä. Reagenssit aineiden mittaamiseen kuitenkin olisivat myöhästyneet toivotusta saapumisajasta, joten tilaus peruttiin kokonaan. Reagenssien käyttö olisi edellyttänyt laboratoriotutkimusten aloittamisen siirtämistä elokuun lopulle, mikä olisi vaikuttanut

liikaa tutkimuksen aikatauluun. Korvaaviksi keinoiksi suodattamisen vaikutusten mittaamiseen valittiin sameusarvon mittaaminen spektrofotometrillä ja kuiva-ainepitoisuuden mittaaminen uunikuivatusmenetelmällä. Lisäksi näytteitä lähetettiin tutkittavaksi ulkopuoliseen laboratorioon, jossa näytteestä pyrittiin mittaamaan erityisesti fenolin ja resorsinolin määrä lähtötilanteessa, UF-kalvon jälkeen ja RO-kalvon jälkeen.

5.2.1 Sameus

Sameuden määrittäminen tapahtui Shimadzu UV-1201V- spektrofotometrin avulla käyttämällä vihreän valon aallonpituuksia 500 ja 550 nm. Vihreä valon käyttäminen sameuden mittaamiseen johtuu vesiseoksen selkeän punertavasta väristä. Vihreä ja punainen ovat vastavärejä, joten vihreä valo absorboituu punaiseen parhaiten (Jaarinen & Niiranen 2008, 54). Fotometriset mittaukset on syytä suorittaa tällaisella aallonpituudella (Jaarinen ym. 2008, 62). Optimaalisia mitaustuloksia saadaan yleensä absorbanssin vaihteluvälillä 0,3–1, mutta vaihtelua tässä voi esiintyä (Jaarinen ym. 2008, 62). Näytteitä tutkittaessa laboratoriomittausten aluksi havaittiin, että tasaisimpia tuloksia vaikuttaa tulevan seoksella, jonka mitattu absorbanssi on noin 0,2 tai alle, joten tällaista seosta käytettiin tutkimuksessa. Laite ilmoittaa tuloksen sekä aineen transmittanssina prosentteina, että aineen absorbanssina lukemana 0 ja 5 välillä. Sameuden tutkimiseen nesteestä spektrofotometrillä ei löydetty varsinaisia työohjeita, joten mittaukset suoritettiin lehtori Tiaisen (2021) ohjeistuksen pohjalta. Apuna olivat myös löytyneistä lähteistä saadut tiedot.

Sameuden mittaamisessa yritettiin käyttää aluksi tutkittujen todellisten pesuvesien kuiva-ainepitoisuuksia vastaavia vesiä, mutta ne olivat liian sameita mitattaviksi, joten vesiä jouduttiin laimentamaan huomattavasti. Laimennus suoritettiin niin, että aluksi tehtiin 400 g erän vesiseosta, jossa oli 6,3 % PRF-liimaa ja sitä sekoitettiin vesijohtoveteen, kunnes saatiin yhteensä 8000 grammaa vesiseosta. Sekoitussuhde oli siis 1/20 6,3 %:sta pesuvettä sekoitettuna veteen.



Kuva 13. Näytteitä sameusmittauksia varten: vasemmalla 0-näyte, oikealla RO-suodatettu (Kuva: Joonas Kuuramaa).

Transmittanssin ja absorbanssin välillä on logaritminen yhteys (Jaarinen 2021, 52), joten tulosten esittelyssä on käytetty aina vain toista arvoa. Absorbanssiluku vähenee ja transmittanssiprosentti kohoaa, kun näytteessä on vähemmän sameutta aiheuttavia aineita. Silmämääräisesti tarkastelemalla näytteitä oli hyvin hankala erottaa toisistaan (kuva 14), joten fotometriset tutkimukset olivat välttämättömiä sameuden muutoksen havainnoimiseksi.



Kuva 14. Suodatettuja PRF-vesiseos näytteitä on vaikea erottaa toisistaan ulkonäön perusteella (Kuva: Joonas Kuuramaa).

Sameusarvon tutkiminen tapahtui touko-kesäkuussa Sirkkalan laboratoriossa. Tutkimuksessa käytettiin 10 mm:n muovista Plastibrand macro -kyvettiä. Kyvettejä kerättiin mittausta varten mahdollisimman monta sellaista, joiden transmittanssi oli mahdollisimman sama mitattaessa niillä ionivaihdettua vettä. Näitä kyvettejä käytettiin samana päivänä niin, että niitä huuhdottiin ja kuivattiin näytteiden välissä.

Kyvettien transmittanssi mitattiin ionivaihdetun veden kanssa jokaisen mitatun näytteen jälkeen. Täten haluttiin varmistaa, että ne eivät olleet likaantuneet.

Samasta tutkittavasta näytteestä tehtiin aina kaksi rinnakkaista mittausta molemmilla aallonpituuksilla. Jos transmittanssi poikkesi rinnakkaisissa mittauksissa 0,1 % näytteestä otettiin uudet mittaukset ja kyvetti mahdollisesti vaihdettiin. Mittaukset toistettiin neljänä päivänä, mutta vain kolmen päivän tulokset huomioitiin. Neljäntenä mittauspäivänä osa näytteistä kuohui huomattavasti ja mittaukset menivät pieleen.

5.2.2 Kuiva-ainepitoisuus

Vesiseosten kuiva-ainepitoisuuden määrittäminen suoritettiin liimanvalmistajan käyttämän menetelmän mukaisesti, ISO 3251:2019(en)- standardia mukaillen. Kuiva-ainepitoisuuden mittausmenetelmä, joka perustuu kovalla lämmöllä tuotetun haihdutusjäännöksen punnitsemiseen, täytyy suorittaa aina samalla tavalla, samassa lämpötilassa ja yhtä suurella näytteellä, jotta tulokset olisivat vertailukelpoisia keskenään. Jos haihdutusaika, näytteen massa ja erityisesti haihdutuslämpötila eroavat tutkimuskertojen välillä, vertailukelpoista tietoa kuiva-ainepitoisuudesta ei saada kondensaatioreaktiosta vapautuvan veden ja formaldehydin haihtumisen erojen takia (Grunwald 2003, 76). Näin ollen tutkimusta tehdessä on käytetty samaa menetelmää kuin liiman valmistaja on käyttänyt hartsin ja pesuvesien kuiva-ainepitoisuuden määrittämiseen.

Näytteiden käsittelyssä käytettiin pihtejä, kasvomaskia ja kumihanskoja, jotta ihosta irtoavaa kosteutta ja öljyä sekä uloshengityksen mukana päätyvää kosteutta tai ysköksiä ei päätyisi näytteisiin. Tätä opinnäytetyötä varten tehtiin mittauksiin Wärtsilän kampuksella punnittiin 2 gramman näyte ennen uunikuivatusta, joka tapahtui uunissa tasaisessa +105 °C:n lämpötilassa ja kesti 3 tuntia. Tämän jälkeen näyte laitettiin jäähtymään desikaattoriin ennen uutta punnitusta.

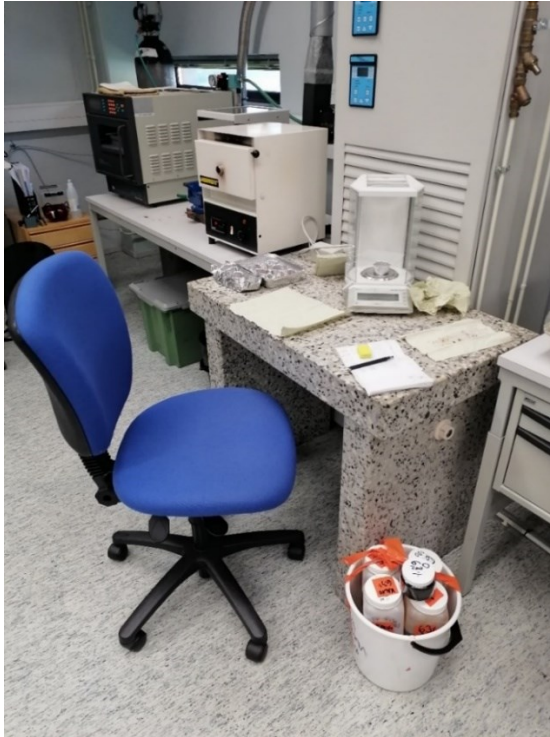
Standardin mukaan uunikuivatuksen kesto on kaksi tuntia, kun käytetyn pyöreän tasapohjaisen astian halkaisija on 7,5 cm. Käytetyt astiat olivat pyöreitä ja tasapohjaisia, mutta niiden pohjan halkaisija oli vain 5 cm. Uunikuivatuksen aikaa lisättiin yhdellä tunnilla, kompensoimaan astian pinta-alan pienempää kokoa ja vastaamaan Prefere Resins Finland Oy:n suorittamaa mittausta pesuvesien

kuiva-ainepitoisuuden määrittämiseksi. Mittauksissa käytettiin standardista poiketen 2 gramman näytteitä ja +105°C lämpötilaa, jotta tulokset olisivat vertailukelpoisia liimanvalmistajalta saatujen kanssa.

Näytteen massa punnittiin vaa'alla, jonka tarkkuus on 0,1 milligrammaa ja punnittu tulos merkittiin 1 milligramman tarkkuudella. Näytteen massa lähtötilanteessa sai poiketa $\pm 0,5$ grammaa toivotusta 2 grammasta, kun tutkimuksessa näytteen massa poikkesi korkeintaan $\pm 0,05$ grammaa. Kaikista mitatuista näytteistä otettiin vähintään kolme rinnakkaisnäytettä. Muutama näyte otettiin uudelleen, kun huomattiin kuivauksen jälkeen näyteastian pohjalla vierasta ainetta. Näytteet suodatettiin ja purkittiin tehtaan liimakeittiössä, jossa purkkeihin saattoi päätyä epäpuhtauksia suodatuksen yhteydessä. Eri suodatusvaiheista otettujen rinnakkaisten näytteiden tulosten välinen keskinäinen hajonta oli alle 0,2 % suurimman ja pienimmän mitatun kuiva-ainepitoisuuden välillä.



Kuva 15. Käytetty uuni ja vaaka Wärtsilän laboratoriossa (Kuva: Joonas Kuuramaa).



Kuva 16. Kuiva-ainemittaustyöpiste laboratoriossa (Kuva: Joonna Kuuramaa).



Kuva 17. Kuivatut näytteet punnitsemisen jälkeen (Kuva: Joonna Kuuramaa).

Astian pienempi koko helpotti suuremman erän mittausta, sillä käytetty Karelian tiloissa ollut uuni oli kooltaan hyvin pieni (kuva 15). Tämä uuni oli kuitenkin ainoa, jossa oli mahdollista pitää lämpötila tasaisesti halutussa arvossa ja jossa oli poistoilmatuuletus. Aiemmin samoja mittauksia oli tätä tutkimusta varten suoritettu vaneritehtaan laadunvalvonnan laboratoriotiloissa tehtaan huoltoseisokin aikana

heinä-elokuussa. Näissä mittauksissa oli kuitenkin näytteiden massan punnitsemisessa käytössä tehtaan halogeenikuivuriin integroitu vaaka, jonka mittaustarkkuus oli vain 1 milligramma (kuva 18).



Kuva 18. Kuiva-ainemittauksia vaneritehtaan laboratoriossa (Kuva: Joonas Kuuramaa)

5.2.3 Fenoliset yhdisteet ulkopuolisessa laboratoriossa

Fenolipitoisuus on hyvä indikaattori suodatuksen onnistumisesta, sillä sitä jää liiman kovettumisen jälkeen todennäköisesti jäljelle runsaasti, luultavasti eniten kaikista vaarallisista kemikaaleista. Sitä on liimassa lähtökohtaisesti melko paljon ja resorsinoli reaktiivisempänä aineena reagoi ensisijaisesti formaldehydin kanssa (Pizzi 2002, 4), joten lähes kaikki fenoli on oletettavasti vielä reagoimattomana pesuvedessä. Fenoli on myös koko liiman kenties pahin ympäristömyrkky ja hengenvaarallista myös ihmisille.

Resorsinolipitoisuus ja formaldehydipitoisuudet pesuvedessä ovat suoraan verrannollisia toisiinsa, sillä niitä on PRF-liimassa moolimääräisesti saman verran, ja ne reagoivat keskenään suoraan moolisuhteessa 1:1. Lisäksi toimeksiantajan kannalta on tärkeää varmistaa molempien kemikaalien poistuminen vedestä, sillä niiden korkea määrä vaikeuttaa pesuveden kierrättämistä kuumapuristuksen liimojen valmistukseen.

Kun kyseltiin hintaa fenolin, formaldehydin ja resorsinolin määrän mittaamiseksi vesistä selvisi, että fenoli ja resorsinoli kuuluvat usein laboratorioissa samaan mittaussarjaan nimeltään fenoliset yhdisteet. Tämän takia kustannukset olivat huomattavasti pienemmät, kun lähetetyistä näytteistä mitattiin vain fenoli ja resorsinoli. Ajatuksena oli, että jos näytteistä tarvitaan tarkempaa analyysiä, mitattaisiin myöhemmin myös formaldehydin määrää. Fenolin ja resorsinolin määrä oli kuitenkin liian suuri mitattavaksi laboratorion menetelmällä, jopa RO-suodatuksen jälkeen. Virheeksi mittauksille ilmoitettiin $\pm 40\%$, joten saapuneet tulokset olivat korkeintaan suuntaa antavia. Tästä syystä ulkopuolisiin laboratorioihin ei lähetetty enempää näytteitä.

6 Saatujen tulosten analysointi

Kuiva-ainepitoisuus- ja sameusmittauksista saadut tulokset analysoitiin IBM SPSS-tilastoanalyysiohjelmalla käyttäen riippumattomien muuttujien analysointiin tarkoitettua yksisuuntaista Kruskal-Wallis testiä. P-arvona käytettiin arvoa 0,05, joka on tilastoanalyysissä yleisesti käytetty arvo (Kangas 2021). P-arvo kuvaa merkitsevyytensä eli todennäköisyyttä siihen, että mittauksissa havaitut poikkeamat johtuvat esimerkiksi mittavirheestä. Käytetty p-arvo 0,05 eli 5 %:n merkitsevyytensä tarkoittaa tilastollisesti melkein merkitsevää tasoa. IBM SPSS antaa tuloksista sekä kirjoitetun analyysin että kuvallisen havainnollisen esityksen laatikko-jana-kuviona. Kuviossa oleva sininen palkki ilmoittaa alueen, johon 50 % saaduista tuloksista sijoittuu ja palkkien ohi menevät viikset kuvaavat kaikkien mitattujen rinnakkaistulosten hajontaa. Musta viiva sinisen palkin sisällä on esitettyjen mittaustulosten mediaani (Kangas 2021; Taanila 2021).

Testiä varten käytetty data eli Excel-muodossa esiintyneet mittaustulokset jaoteltiin ryhmiin suodatusasteen mukaan antamalla tiettyyn ryhmään kuuluvalla datalle numero ja tälle numerolle jokin selitys esimerkiksi 0 = 0-näyte. Testin oletuksena eli nollahypoteesina on, että saaduissa mittaustuloksissa ryhmien välillä ei ole merkitsevää eroa jakaumissa ja että tulokset edustavat samaa jakaumaa.

Testin tuloksista saadaan myös sanallinen selonteko, jossa kerrotaan testin nol-lahypoteesi ja onko se toteutunut (Kangas 2021; Taanila 2021).

Data ja tulokset on jaoteltu kaikissa testeissä suodatusasteen mukaan ryhmiin: 0-näyte, 50, 20, 1 ja UF. Lisäksi kuiva-ainemittaustuloksissa on erikseen ryhmä 100. 0-näyte edustaa suodattamatonta pesuvettä, numerot kertovat käytetyn suodattimen seulakoon mikrometreissä ja UF tarkoittaa ultrasuodatinta. 100 µm suodattimen näytteet jäivät mittaamatta sameusarvon osalta ajatusvirheen takia.

6.1 Sameus

Kruskall-Wallis testin nol-lahypoteesina oli, että eri suodatusasteiden välillä ei olisi merkittävää eroa. Tämä nol-lahypoteesi kumoutui molemmilla mittauksissa käytetyillä valon aallonpituuksilla. Tämä tarkoittaa, että testin mukaan suodattamisella oli vaikutusta mitattuun sameuteen ainakin joidenkin suodatusasteiden välillä.

Hypothesis Test Summary				
	Null Hypothesis	Test	Sig. ^{a,b}	Decision
1	The distribution of Absorbanssi is the same across categories of Suodatusaste@500nm.	Independent-Samples Kruskal-Wallis Test	<,.001	Reject the null hypothesis.

a. The significance level is ,050.

b. Asymptotic significance is displayed.

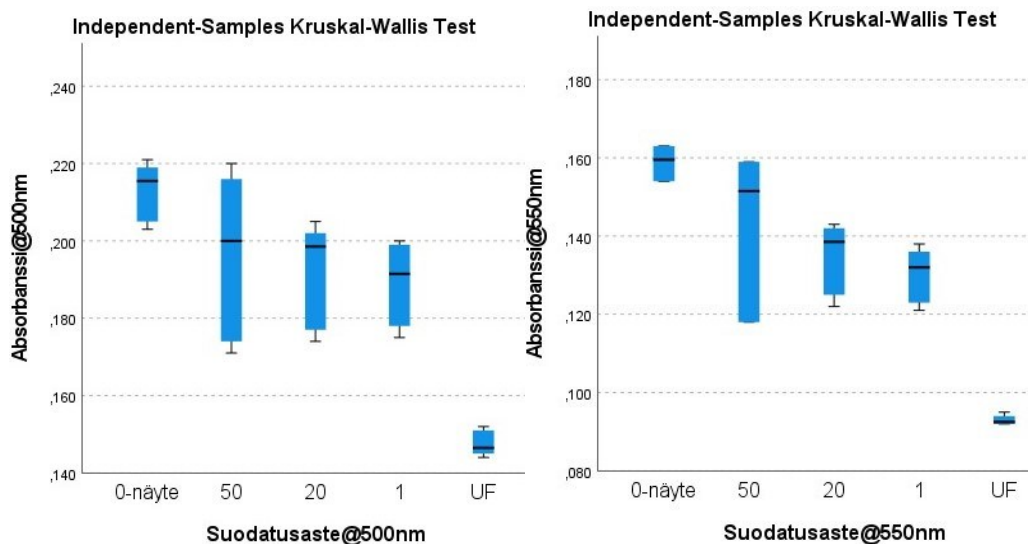
Hypothesis Test Summary				
	Null Hypothesis	Test	Sig. ^{a,b}	Decision
1	The distribution of Absorbanssi is the same across categories of Suodatusaste@500nm.	Independent-Samples Kruskal-Wallis Test	<,.001	Reject the null hypothesis.

a. The significance level is ,050.

b. Asymptotic significance is displayed.

Kuvio 1. Molemmissa testeissä nol-lahypoteesit hylätty Kruskal-Wallis testin mukaan

Tarkastelemalla analysoituja tuloksia laatikko-jana-kuvion avulla voidaan havaita, että sameus on mahdollisesti vähentynyt, mutta tuloksissa esiintyvän hajonnan takia on vaikea päätellä, onko vähentyminen ollut merkittävää. Hajonta on pienempää 550 nm aallonpituudella suoritetuissa mittauksissa. Erityisen merkittävältä ero vaikuttaa ultrasuodattimen jälkeen verrattaessa sitä muihin. Ero on havaittavissa molemmilla valon aallonpituuksilla saaduilla tuloksilla.



Kuvio 2. Laatikko-jana-kuviot sameusmittauksista rinnakkain

Tulosten suuri hajonta johtui mahdollisesti näytettä suodatettaessa veteen päätyneistä ilmakuplista. Kun näytteitä tarkasteltiin silmämääräisesti, voitiin niissä havaita pieniä ilmakuplia. Tämä tapahtui erityisesti ensimmäisten hunajakennomaisten suodattimien kohdalla, kun vesiseosta jouduttiin pumppaamaan suodattimista läpi kovalla paineella. Analysoiduista tuloksista on poistettu kokonaan yhden päivän otos, jolloin suodattimien läpi tullut vesi kuohui silminnähden kovan paineen takia. Tällöin 50 μm :n suodattimen jälkeen vesi oli jopa sameampaa kuin suodattamattomana.

Sameuden mittaaminen näiden vesiseosten tutkimisessa ei antanut tyydyttävän tarkkoja tuloksia. Sameus vaihteli paljon suodatuksen mukana tulleiden ilmakuplien takia ja myös vesiseosten sisältämien hiukkasten liikkeen myötä. Jos näytteet seisoivat hetkenkin, hiukkaset vajosivat kyvetin pohjalle ja vesiseos oli mitattaessa vähemmän sameaa. Mittaukset suoritettiin siis mahdollisimman nopeasti sekoitetun näytteen kyvetiin pipetoimisen jälkeen. Nämä molemmat tekijät vaikuttivat UF-kalvolla saatuihin tuloksiin vähemmän pienemmän kuohumisen ja hiukkasten poissuodattumisen takia.

Sameusarvot otettiin myös RO-kalvolla käsitellystä vesiseoksesta. RO-kalvo näytti niiden perusteella puhdistavan veden hyvin puhtaaksi, vihreä valo läpäisi näytteen yhtä vaivattomasti kuin ionivaihdettua vettä sisältäneen vertailunäytteen (taulukko 1). Noin kolme viikkoa myöhemmin mittauksista talteen otetut RO-

kalvon läpäisseet näytteet olivat kuitenkin muuttuneet väriltään punertaviksi tiiviisti suljetuissa muovipurkeissa.

		Puhdas vesi		RO	
λ		500	550	500	550
27.5,	Absorbanssi	0,057	0,066	0,056	0,063
	Transmittanssi	87,60 %	85,80 %	87,90 %	86,40 %
28.5.	Absorbanssi	0,057	0,065	0,056	0,063
	Transmittanssi	87,60 %	85,90 %	87,90 %	86,40 %
28.5.	Absorbanssi	0,055	0,064	0,057	0,064
	Transmittanssi	87,90 %	86,20 %	87,70 %	86,10 %
31.5.	Absorbanssi	0,055	0,064	0,057	0,065
	Transmittanssi	87,90 %	86,30 %	87,60 %	86,10 %

Taulukko 1. Sameusarvovertailu ionivaihdettu vesi ja RO-suodatettu.

6.2 Kuiva-aine

Kuiva-ainepitoisuuden mittaustuloksia analysoitiin samalla menetelmällä, kuin sameudenkin. Käytössä oli IBM SPSS-ohjelma, Kruskal-Wallis-testi, p-arvona 0,05 ja nollahypoteesina, että eri ryhmien mitatut tulokset edustavat samaa jakaumaa. Kuiva-ainepitoisuudet mitattiin ja analysoitiin kahdesta eri aineesta, jotka olivat erivahvuisia liimavesiseoksia. Ensimmäisenä esitetyissä tuloksissa on käytetty Seos 1:tä, joka on 5,1 %:n liimavesiseos ja toisena Seos 2:ta, joka on 6,3 %:n liimavesiseos. Seosten prosentit ovat massaprosentteja eli seoksissa on 5,1 % tai 6,3 % seoksen punnitusta vesiseoksen massasta PRF-liimaa.

6.2.1 Seos 1 eli 5,1 %:n vesiseos mittaukset

Seos 1:stä suoritettujen mittausten tuloksissa on Kruskal-Wallis-testin perusteella eroja eri suodatusasteiden välillä, sillä nollahypoteesi on hylätty (kuvio 3). Mitattuja näytteitä on yhteensä 20, kaikista näyteryhmissä on vähintään 3

rinnakkaismittausta. 0-näytteestä on 5 rinnakkaismittausta, koska yksi rinnakkaismittauksista epäonnistui sekaan päätyneen roskan takia ja mittaus uusittiin varmuuden vuoksi useamman kerran.

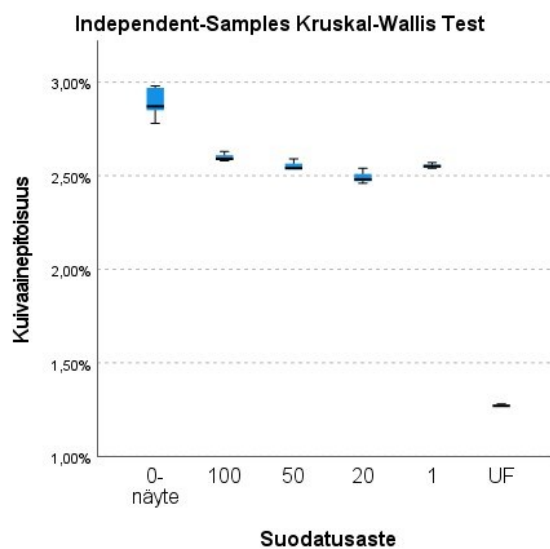
Hypothesis Test Summary				
	Null Hypothesis	Test	Sig. ^{a,b}	Decision
1	The distribution of Kuivaainepitoisuus is the same across categories of Suodatusaste.	Independent-Samples Kruskal-Wallis Test	,004	Reject the null hypothesis.

a. The significance level is ,050.

b. Asymptotic significance is displayed.

Kuvio 3. Seos 1: nollahypoteesi hylätty

Laatikko-jana-kuvio (kuvio 4) viittaa siihen, että ensimmäisenä suodattimena toimineen 100 mikrometrin seulakoon kiintoainesuodattimen jälkeen seoksesta on lähtenyt huomattavasti kuiva-ainetta. Kuiva-ainepitoisuus ei näytä kuitenkaan vähentyneen juuri lainkaan muissa suodattimissa, ennen kuin vielä suurempi muutos tapahtuu UF-kalvon jälkeen.



Kuvio 4. 5,1 %:n vesiseoksen kuiva-ainepitoisuudet eri suodatusasteilla

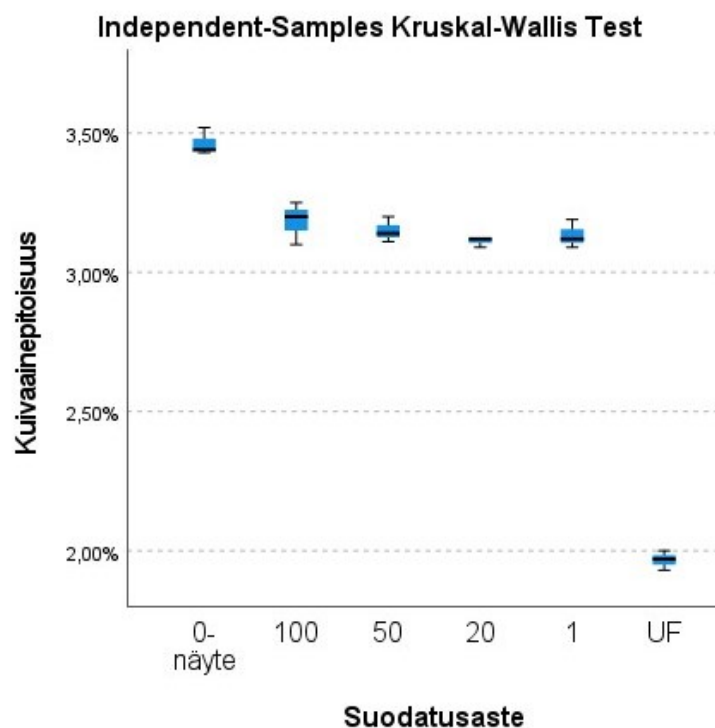
6.2.2 Seos 2 eli 6,3 %:n vesiseos mittaukset

Seos 2:lla tehdyt suodatukset olivat tuloksiltaan samankaltaisia Seos 1:llä tehtyjen kanssa mitattujen kuiva-ainepitoisuuksien perusteella. Nollahypoteesi hylätään, mikä tarkoittaa merkittävää eroa yhden tai useamman muuttujan välillä (kuvio 5). Mittauksia on yhteensä 18, eli jokaisessa ryhmässä on 3 rinnakkaismittausta samasta näytteestä.

Hypothesis Test Summary				
	Null Hypothesis	Test	Sig. ^{a,b}	Decision
1	The distribution of Kuivaainepitoisuus is the same across categories of Suodatusaste.	Independent-Samples Kruskal-Wallis Test	,024	Reject the null hypothesis.

a. The significance level is ,050.
b. Asymptotic significance is displayed.

Kuvio 5. Seos 2 mittaukset: nollahypoteesi hylätty



Kuvio 6. 6,3 %:n vesiseoksen kuiva-ainepitoisuudet eri suodatusasteilla

Laatikko-jana-kuviotkin (kuvio 5; kuvio 6) näyttävät lähes identtiseltä molemmilla. Kuvioden perusteella muutosta näyttää tapahtuneen seoksen mennessä läpi 100 µm kiintoainesuodattimista ja seuraava merkittävä muutos vaikuttaa

tapahtuneen UF-suodatuksen jälkeen. Kuiva-ainepitoisuuden perusteella vaikuttaa siltä, että ensimmäisenä tuleva 100 µm suodatin poistaa vedestä suurimman osan kiintoainehiukkasista, kuten liiman mukana tulevista täyte- ja lisäainehiukkasista sekä jo muodostuneista suuremmista liimaketjuista. Pienemmän seulaan hienoainesuodattimilla ennen UF-kalvoa ei tulosten perusteella ole juurikaan vaikutusta vesiseokseen. UF-kalvo poistaa vesiseoksesta kuiva-ainetta selkeästi tehokkaimmin.

6.3 Fenoliset yhdisteet

Kalvosuodatuksista lähetettiin näytteitä Kokemäenjoen Vesistön Vesiensuojeluyhdistys Ry:n laboratorioon tutkittavaksi, joka on yksi harvoista laboratorioista Suomessa, joissa liiman sisältämien kemikaalien pitoisuuden mittauksia vedestä tehdään. Hintaa ja tutkimuspaketteja kyseltiin kaikista tiedossa olleista Etelä- ja Itä-Suomen laboratorioista. Lähetetyt näytteet olivat kaikki yhdestä suodatuskerasta, jossa suodatettiin 4,4 %:sta liimaa sisältänyttä vesiseosta. Tämä vesiseos vastaa Prefere Oy:lle lähetettyjen näytteistä mitattua pienintä kuiva-ainepitoisuutta.

Lähetettyjä näytteitä oli kolme: 0-näyte, UF-kalvolla suodatettu näyte ja RO-tekniikalla suodatettu näyte. Näytteistä tutkittiin Fenoliset yhdisteet- tutkimuspaketti, joka sisälsi sekä fenoli- että resorsinolipitoisuuden mittauksen. Tulosten virhe on ne tutkineen laboratorion edustajan mukaan jopa ± 40 %. Mitatut tulokset olivat hyvin epätarkkoja, sillä laboratorion käyttämä menetelmä, joka on yleisesti käytössä näiden kemikaalien pitoisuuksien mittauksessa, ei soveltunut näin suurille kemikaalipitoisuuksille. Niitä oli laimennettu ennen mittauksia näytteen nestemäärään nähden monikymmenkertaisella määrällä vettä.

NÄYTTEET				
Lab.nro	Näytteen kuvaus			
47461	Näyte 1			
47462	Näyte 2			
47463	Näyte 3			

MÄÄRITYSTULOKSET / NÄYTTEET				
Määrittys	Yksikkö	47461	47462	47463
*Fenoliset yhdisteet	µg/l	Todettu	Todettu	Todettu
*Fenoli	µg/l	87000	96000	16000
*m-kresoli	µg/l	0,71	0,72	
*p-kresoli	µg/l	5,2	7,5	
*o-kresoli	µg/l	4,1	5,4	
*Resorsinoli	µg/l	83000	61000	20000

Merkintöjen selityksiä: P = määrittys kesken, E = ei tehty, ~ = noin, < = pienempi kuin, « = pienempi tai yhtäsuuri kuin, > = suurempi kuin, » = suurempi tai yhtäsuuri kuin.
 *merkitty on akkreditoitu menetelmä.

Taulukko 2. Ote fenoliset yhdisteet mittauspaketin tuloksista

Mittausten perusteella kävi ilmi, että UF- ja RO-kalvosuodatustenkin jälkeen ote-
 tuissa näytteissä oli yhä huomattava määrä fenolia ja resorsinolia. Varsinkin RO-
 kalvon jälkeisestä näytteestä saatu tulos tuli suurena yllätyksenä ja vaikutti hu-
 mattavasti jatkosuunnitelmiin. Näiden tulosten perusteella RO-tekniikalla suoda-
 tettu pesuvesi tulisi sisältämään yhä jopa vaarallisia pitoisuuksia fenolia (Työter-
 veyslaitos 2017d) ja resorsinolia (ILO 2020b) sekä oletettavasti myös formalde-
 hydia. Formaldehydi näistä kolmesta on aineesta molekyylikooltaan pienin ja ve-
 siliukoisin (Työterveyslaitos 2014) joten sitä voi olettaa olevan myös lähtötilan-
 teeseen suhteutettuna eniten jäljellä suodatetussa vedessä.

6.4 Tulosten luotettavuus ja pohdintaa tuloksista

Opinnäytetyötä tehtäessä noudatettiin hyvää tieteellistä käytäntöä ja tieteen-
 yleisiä ohjeita (Hirsjärvi, Remes & Sajavaara. 1997. 21;27). Tutkittuja näytteitä
 otettaessa pyrittiin aina varmistamaan näytteiden tasalaatuisuus, varmistamalla
 tutkitun vesiseoksen hyvä sekoittuminen ennen näytteenottoa. Mittauksista suo-
 ritettiin aina vähintään yksi rinnakkaismittaus, jolla varmistettiin saadun tuloksen
 tarkkuus. Mittauksia suorittaessa on noudatettu saatuja ohjeita ja dokumentoitu
 tulokset huolella välittömästi mittauksen suorittamisen jälkeen.

Sameuden ja kuiva-ainepitoisuuden mittaukset analysoitiin samalla tavalla ja
 saadun visuaalisen esityksen perusteella tulokset vaikuttavat samankaltaisilta,

vaikka sameusarvojen mittaaminen osoittautuikin hiukan epätarkaksi keinoksi tarkastella muutosta PRF-vesiseoksessa. Erityisesti saatujen tulosten mediaaneja tarkasteltaessa näyttävät tulokset viittaavan samanlaiseen PRF-liiman määrän vähentymiseen vesiseosta suodatettaessa. Tulosten perusteella kiinto- ja hienoainesuodattimet vaikuttavat poistavan vedestä vain hyvin pienen osion veteen sekoitetusta PRF-liimasta.

Kun 0-näytettä ja suodatettuja näytteitä tarkasteltiin silmämääräisesti, voitiin havaita suuria muutoksia suodattamattoman 0-näytteen ja suodatetun näytteen välillä pohjaan vajoavan sakan määrässä. Lisäksi kun nestettä tarkasteltiin ennen suodatusta läpinäkyvässä astiassa, voitiin selkeästi nähdä nesteen seassa runsaasti hiukkasia ja astian pohjalla sakkaa. 100 ja 50 μm :n suodattimien jälkeen näitä hiukkasia ja sakkaa voitiin yhä nähdä, ja ne hävisivät vasta 20 μm :n suodattimen jälkeen. 100 μm :n suodattimen jälkeen hiukkasia ja sakkaa vaikutti yhä olevan varsin paljon, minkä takia sameudella ja kuiva-ainepitoisuuden mittaamisella saadut tulokset olivat hiukan yllättäviä.

Vesiseokset on valmistettu aina todellisen tehtaalla muodostuvan pesuveden kaltaisesti, mikä tarkoittaa, että liima on sen ainesosien yhteen sekoittamisen jälkeen reagoinut vain 15 minuuttia ennen sen sekoittamista lämpimään veteen. Koska liima on ennen veteen sekoittamista kerennyt reagoida vain melko lyhyen aikaa, siitä ei ole kerennyt todennäköisesti muodostua vielä paljon pitkiä polymeriketjuja tai -verkostoja. Todennäköisesti pois suodatunut jae siis sisältää lähinnä vain liiman lisä- ja täyteaineita, jotka ovat Lepistön (2021b) mukaan PRF-liiman sisältämistä aineista kooltaan suurimpia, noin 100 μm :n läpimittaisia, hiukkasia. Lepistön (2021b) mukaan liimassa olevia täyte- ja lisäainehiukkasia on kuitenkin vain noin 4 % koko liiman hartsiosan massasta, kun valmistaa liimaa taas on ollut tutkituissa vesissä enintään 6,3 %. Täyte- ja lisäainehiukkaset ovat siis todennäköisesti näkyvä, mutta silti erittäin pieni osa pesuveden kuiva-ainepitoisuudesta.

Saatuja sameusarvo- ja kuiva-ainemittaustuloksia tarkasteltaessa voidaan havaita, että seuraava selkeämpi muutos tapahtuu, kun vesiseosta suodatetaan UF-kalvolla. Tällöin vesiseoksesta poistuu todennäköisesti siihen yhä

sekoittuneena olevat jo muodostuneet eripituiset polymeeriketjut, sillä nämä polymeeriketjut eivät ole vesiliukoisia. Mitatun fenoli ja resorsinolipitoisuuden perusteella vaikuttaa siltä, että vesiliukoiset kemikaalit jäävät UF-kalvolla suodatettuun veteen jäljelle. Näitä liuenneita aineita ei vesiseoksesta kyennyt täysin poistamaan edes RO-kalvo, vaikka sameuden perusteella RO-suodatettu vesi vaikutti-kin hyvin puhtaalta. Värin punertuminen RO-kalvolla suodatetuissa näytteissä muutama viikko suodatuksen jälkeen johtuu todennäköisesti siitä, että fenoli ja resorsinoli muuttuvat väriltään punertaviksi valon ja hapen vaikutuksesta. Suodatetut näytteet olivat kuitenkin vain hetken ajan suorassa valossa, kunnes ne suljettiin ilmatiiviisiin korkillisiin purkkeihin. Värin vaihtuminen oli näin ollen niissä melko hidasta.

7 Suoritetut lisätutkimukset ja ongelmaan löydetyt ratkaisut

Suodatustutkimusten edetessä kävi yhä selkeämmäksi, että kalvosuodatuksen haittapuolek painavat toimeksiantajan vaakakupissa huomattavasti enemmän, kuin ne hyödyt mitä UF- ja RO-kalvoilla mahdollisesti saavutettaisiin. Kalvosuodattimet ovat kalliita, herkkiä tukkeutumaan ja vaativat paljon tilaa ja huoltoa. Kuiva-aine vähentyi tutkituissa vesiseoksissa, mutta haitallisia aineita ei saatu pois edes RO-kalvolla suodattamalla, joten ongelma olisi yhä ratkaisematta. Suodatettuja vesiä ei voisi käyttää puhtaan veden tilalla, vaan niiden kierrättämiseksi täytyisi yhä löytää toinen ratkaisu.

Samaan aikaan suodatuskokeiden kanssa on tehty kokeita PRF-liimaa sisältävän pesuveden kierrättämiseksi PF-liiman raaka-aineena. PRF-pesuvettä täytyy käyttää liiman raaka-aineena PF-pesuveden kanssa samanaikaisesti, jotta kumpakaan pesuvettä ei jäisi yli ja joutuisi jätteeksi. Yksinkertaisinta olisi sekoittaa nämä pesuvedet tietyssä suhteessa liimakeittiössä olevaan pesuvesisäiliöön, josta ne päätyvät tietokoneohjatusti liiman valmistukseen.

Ongelmana PF-liiman raaka-aineena käytölle oli ollut se, että käytetty PRF-pesuvesi oli ollut varsin väkevää, jolloin PRF-pesuvesi toimii PF-liiman hartsille

kovetteena. Sen mukana tulee liimapartikkeleille tarttumisalustoina toimivia kiintoainehiukkasia ja resorsinolia, joka tuo mukanaan omat reaktionsa formaldehydin kanssa (Ormstad ym. 2002, 32–33). Erityisen tehokkaana kovetteena PF-liimalle PRF-pesuvedestä tekee sen sisältämästä kovetteesta vapautunut formaldehydi, jonka lisääntynyt saatavuus nopeuttaa fenolihartsin kondensaatiota ja kovettumista. Mitä enemmän vapaata formaldehydiä on käytettävissä, sitä nopeammin kiihtyneet kondensaatioreaktiot nostavat liiman viskositeettia (Lepistö 2021a; Miinalainen 2021).

Tarpeeksi pieni määrä ja tarpeeksi vähän PRF-liimaa sisältävä pesuvesi ei vaikuta sitä sisältävän PF-liiman viskositeettiin. Jotta PRF-pesuvettä saataisiin käytettyä pois yhtä nopeasti kuin sitä syntyy ja jotta liimareseptit pysyisivät mahdollisimman yksinkertaisina, täytyi löytää sopivan iso sekoitussuhde PF- ja PRF-pesuvesien välille. Tätä sekoitussuhdetta etsittiin kokeilemalla PF-pesuvesijakeen korvaamista PRF-pesuvesillä käyttäen näissä kokeissa samaa PF-liiman reseptiä.

7.1 Ratkaisu 1: käyttö PF-liiman raaka-aineena

Tutkimuksessa PRF-pesuveden soveltuvuutta PF-liiman raaka-aineeksi aloitettiin korvaamalla osa liiman valmistukseen käytettävästä PF-pesuvedestä PRF-pesuvedellä. Tutkittavana oli kaksi purkillista erilaisia PRF-pesuvettä sisältäneitä liimoja ja yksi purkillinen vertailuliimaa, joka oli tehty tarkasti noudattaen tehtaalla käytössä ollutta liimareseptiä. Näiden purkkien viskositeetin kehittymistä seurattiin tunnin välein tapahtuvilla viskositeetin mittauksilla tehtaalla käytössä olevan viskositeetin tarkkailumenetelmän avulla. Käytössä oli 6 mm:n reiällä varustettu ISO 2431:2011(en)-standardin mukainen viskositeettikuppi, jonka tilavuus oli 1 dl, lämpömittari lämpötilan mittaukseen ja sekuntikello valumisajan mittaukseen.



Kuva 19. Viskositeetin mittaaminen tehtaan liimakeittiössä (Kuva: Minna Ahokas)

Ensimmäinen mittaus suoritettiin puoli tuntia liiman valmistuksen jälkeen, niin että tämän puolen tunnin ajan liimapurkkeja oli ravisteltu korostetun paljon. Tämän jälkeenkin ravistelua jatkettiin mittausten ajan, jotta liima ei kerrostuisi ja jotta se kypsyisi samalla tavalla kuin tehtaan liimakeittiössä tehtävä liima. Liimakeittiöllä liimaa sekoitetaan säiliöissä noin 4 minuutin sykleissä, joten liimapurkkeja pidettiin koko mittausten ajan mukana ja ravisteltiin usein. Liimakeittiössä valmistettavan liimaerän kypsyymisaika on 4 tuntia ja laskennallinen käyttöaika 8 tuntia, joten itsevalmistetun liiman viskositeettia mitattiin vähintään 4 tuntia ja mahdollisesti 8 tuntia.

Ensimmäiset kokeet suoritettiin kylmäpuristuspaikalta löytyvästä pesuvesikon-tista otetulla erottelemattomalla PRF-pesuvvedellä, jonka kuiva-ainepitoisuus oli tehtaan halogeenikuivurilla mitattuna noin 7 %. Tämä suhteellisen matala kuiva-ainepitoisuus selittyy sillä, että käytössä oli vain lyhytvartinen kauha, jolla on saatu otettua pesuvettä ainoastaan kontin pintakerroksesta. Tätä pesuvettä käytettiin korvaamaan liimareseptin PF-pesuveden osiosta 10 % ja 20 %. Liima 1 viskositeetti pysyi hyvin vertailuliiman viskositeetin kaltaisena, Liima 2:ssa viskositeetti heittelehti ja oli yleensä selkeästi vertailua korkeampi (liite 2).

Samanlaisia tutkimuksia tehtiin tämän jälkeen sekä suodattamattomilla että suodatetuilla PRF-pesuvesillä. Pesuvesissä oli lähtötilanteessa liiman massaprosentti joko 6,3 % tai 5,1 %. Tämä vastaa kuiva-ainepitoisuutena +105 °C:ssa tehdyillä uunikuivatuksilla 3,5 %:n ja 3,0 %:n kuiva-ainepitoisuuksia. Alussa käytetyn pesuveden, puhtaan veden ja kovetteen määrää vaihdeltiin enemmän kuin tehtaalla käytössä olleen reseptin muokkausrajat olivat, mutta lopulta päädyttiin etsimään näiden rajojen sisällä pysyvää, toimivaa reseptiä. Toimiva resepti eri suodatusasteilla ja molemmilla eri liimapitoisuuden vesiseoksilla löydettiin, kun reseptissä olleesta pesuvesiosasta 50 % oli PF-pesuvettä ja toiset 50 % PRF-pesuvettä. Tällöin pienet vaihtelut PRF-pesuveden kuiva-ainepitoisuudessakaan eivät vaikuttaneet valmistetun liiman viskositeettiin (liite 3; liite 4), sillä PRF-pesuveden mukana tullut formaldehydin ja resorsinolin määrät olivat joka tapauksessa suhteellisen pieniä.

Tämä pesuveden käsittelytapa tekee varsinkin kalvosuodatuksesta tarpeetonta, mutta kiintoaineen pois suodattaminen voi yhä olla suotavaa, jotta vaihtelu pesuvesikontin kuiva-ainepitoisuudessa saadaan minimiin. Toinen mahdollinen vaihtoehto on pesuvesikontin tyhjennys varovaisesti tiettyyn rajaan, vaikkapa 80 % tyhjäksi, niin että pohjalle kerääntynyt kiintoaine jää jäljelle. Tässä vaihtoehdossa tehtaan ulkopuolelle vietävä osuus on massaltaan suurempi, kuin jos kiintoaine suodatettaisiin pois, joten myös jätekustannukset ovat isommat.

7.2 Ratkaisu 2: käyttö valmiin liiman viskositeetin nousun tasoittajana

Mahdollinen käyttöpaikkaerotellun PRF-pesuveden käyttökohde voisi olla tehtaan robottiladontalinjalla tasoittamassa siellä tapahtuvaa liiman viskositeetin kohoamista (Silvennoinen 2021). Vaikka robottiladontalinja sietääkin liiman kohonutta viskositeettia hyvin, on sen tasaisen toiminnan kannalta hyvä, jos viskositeetti ei kohoa liikaa ja viskositeetin vaihtelua saadaan vähennettyä. Linjalla liiman viskositeettia kohottaa todennäköisesti kaksi tekijää: koholla oleva lämpötila linjalle johtavissa liimaputkissa ja puupölynä sekaan päätyvä kuiva-aine.

Liima johdetaan liimakeittiöstä ladontalinjoille putkia pitkin, jotka ovat usein tehdashallin katossa. Tehtaalla lämpötila voi kohota paikoin huomattavasti, jopa talvella, joten voidaan olettaa, että lämpötila kohoaa erityisesti ylempänä kattotassossa. Vaikka liiman viskositeettia mitattaessa lämmön hetkellinen vaikutus tekee liimasta juoksevampaa, se vaikuttaa liimaan pidemmällä aikavälillä myös kondensaatioreaktioita kiihdyttäen (Dunky 2003, 22) ja viskositeettia lisäten.

Liima saapuu liimakeittiöstä kohteelle käyttösäiliöön, josta se kiertää suljetusti liimanlevittimelle suodattimen kautta ja takaisin säiliöön. Suodattimen tehtävänä on erottaa kiertävästä liimasta sekaan päätyneitä epäpuhtauksia, kuten pieniä puun palasia. Vaikka liiman laskennallinen viipymä käyttösäiliössä onkin lyhyt (liite 5), tästä suljetusta kierrosta johtuen osa liimasta voi kypsyä säiliön ja liimanlevittimen välillä pitkäänkin. Lisäksi osa tästä kierrosta on avoimen kourun kautta, joten sekaan päätyy puupölyä, joka toimii viskositeetin nostajana.

Pesuvettä voisi lisätä liiman sekaan pieninä annoksina joko liimanlevittimeltä johtavaan kouruun tai käyttösäiliöön. Molemmissa tapauksissa käyttösäiliössä oleva sekoittaja sekoittaisi pesuveden liiman sekaan. 6,3 %:n PRF-vesiseoksen vaikutusta liiman viskositeettiin tutkittiin neljän päivän ajan, tunnin välein suoritetuilla viskositeettimittauksilla.

Joka päivä robottiladonnan päiväsäiliöstä haettuun liimaan sekoitettiin eri määrä PRF-pesuvettä. Liima-pesuvesiseosta punnittiin yhteensä 400 grammaa tiiviisiin muovipurkkeihin, joita sekoitettiin ravistelemalla muutaman minuutin välein koko seurannan ajan kerrostumisen estämiseksi. Lopuksi PRF-vesiseoksen vaikutuksesta viskositeettiin laadittiin Excelillä taulukko (liite 6) tehtaalla suoritettavia koeajoja varten. Taulukko on tehty Excelillä lineaarisen otoksen interpolointikaavalla, itse mitattujen tulosten pohjalta. Taulukossa on myös laskettuna vaadittu PRF-pesuveden syöttömäärä kilogrammoina tunnissa, jotta kyseinen sekoitussuhde saavutettaisiin.

Kun tulokset esiteltiin tehtaan johdolle, siellä ryhdyttiin valmisteluihin tämän ratkaisun kokeilemiseksi käytännössä. Yksi potentiaalinen ongelma tämän ratkaisun toiminnalle on PRF-pesuveden vaihteleva kuiva-ainepitoisuus. Pesuvesi

syötetään linjalle suoraan IBC-konteista, joissa se kerrostuu. Kerrostumisesta johtuen pesuvesikontin pohjalla olevassa nesteessä kuiva-ainepitoisuus voi olla hyvin suurta ja pesuvesi voikin toimia tehokkaana kovetteena PF-liimalle, jonka sekaan sitä sekoitetaan. Tämän ongelman huomioiminen edellyttää, että joko kontissa on jatkuva sekoitus kerrostumisen estämiseksi, pesuvesi suodatetaan niin ettei pohjalle kerääny kiintoainekerrosta tai pesuvettä pumpataan varovaisesti pinnalta niin, ettei pohjalla oleva kiintoainekerros häiriinny.

7.3 Opinnäytetyöprosessi ja kiitokset

Tutkimusaihe oli jo alusta alkaen varsin haastava. Aluksi aikaa kului varsin pitkään tiedon etsintään aiheesta, tutkimusaiheen rajaamiseen ja tutkimuksen varsinaisen toteuttamistavan mietintään. Lisäksi vaihteleva koronatilanne vaikutuksineen haittasi työtä, sillä ulkomailta tilatut fenoli- ja formaldehydi pitoisuuksien mittaukseen tarkoitetut reagenssit eivät olisi kerenneet ajoissa käytettäviksi tutkimukseen ja tilaukset peruttiin.

Tutkimuksen ohessa tutkitut käytännön ratkaisut PRF-pesuveden kierrättämiseksi nousivat aiottua suurempaan rooliin tutkimuksessa. Tehtaan johdolle pidettiin töiden loputtua esitys Teams-kokouksessa, jossa he päättivät mihin jatkokokeisiin ryhtyä esityksessä esiintuotujen ratkaisujen ja ongelmien pohjalta. Heidän näkökulmastaan suodatustutkimukset osoittivat, ettei suodattaminen ole välttämättä kannattavaa. Tuotantoprosessi halutaan pitää mahdollisimman suoraviivaisena, joten suodattamisen aiheuttamaa lisävaihetta halutaan välttää. Laatijan näkökulmasta katsottuna erityistä merkitystä on sillä, että mahdollisia ratkaisuja hankalan pesuveden käsittelyyn kuitenkin löytyi ja niitä aiotaan myös toteuttaa.

Suuret kiitokset Punkaharjun Vaneri- ja LVL- tehtaiden johdolle ja henkilökunnalle mukavasta työyhteisöstä ja kannustavasta ilmapiiristä. Erityiset kiitokset opastuksesta ja avusta Risto Ylöselle, Minna Ahokkaalle ja Jari Hämäläiselle sekä erityisesti ohjaajalleni Katja Silvennoiselle. Lisäksi haluan kiittää vaimoani Outi Lanista tuesta ja avusta.

Lähteet

- Asiakaspalvelu. 2021. Nimetön, Aqva Finland Oy asiakaspalvelu. Kysymyksiä suodattimistanne. joona.kuuramaa@metsägroup.com. 24.5.2021
- Cassano, A., Conidi, C., Ruby-Figueroa, R. & Castro-Muñoz, R. 2018. Nanofiltration and Tight Ultrafiltration Membranes for the Recovery of Polyphenols from Agro-Food By-Products. <https://www.mdpi.com/1422-0067/19/2/351/htm>. International Journal of Molecular Sciences. 30.4.2021.
- Datta, S.K. Higuchi, M. & Morita, M. 1999. Analysis of phenol-resorcinol-formaldehyde resins. Journal of Wood Science 45. Miyazaki. The Japan Wood Research Society, 411-416.
- Dunky, M. 2003. Chemistry of Adhesives: Formaldehyde resins. Teoksessa Dunky, M., Pizzi, T. & Van Leemput, M (toim.). State-of-the-Art Report Volume 1: Wood adhesion and glued products; Luxemburg. Office for Official Publications of the European Communities, 3-29.
- European Chemical Agency. 2021. <https://echa.europa.eu/fi/home>. 15.3.2021.
- Grunwald, D. 2003. Analysis of Resins and Adhesives. Teoksessa Dunky, M., Pizzi, T. & Van Leemput, M (toim.). State-of-the-Art Report Volume 1: Wood adhesion and glued products. Luxemburg. Office for Official Publications of the European Communities, 75-79.
- Gomes, R., Liteplo, R. & Meek, M.E. 2002. Concise International Chemical Assessment Document 45: Ethylene Glycol: Human Health Aspects. Ottawa: World Health Organization.
- Hahn, S., Kielhorn, J., Koppenhöfer, J., Wibbertmann, A. & Mangelsdorf, I. 2006. Concise International Chemical Assessment Document 71: Resorcinol. Hanover: World Health Organization.
- Hirsjärvi, S., Remes, P. & Sajavaara, P. 2008. Tutki ja kirjoita. Keuruu: Otavan Kirjapaino Oy.
- Hirvonen, T. 2021. Technical Sales Manager. Prefere Resins Finland Oy. Teams- kokous 24.3.2021.
- ILO. 2020a. Kansainväliset kemikaalikortit Paraformaldehydi. https://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_lang=fi&p_card_id=0767&p_version=2. 22.4.2021
- ILO. 2020b Kansainväliset kemikaalikortit Resorsinoli. https://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_lang=fi&p_card_id=1033&p_version=2. 22.4.2021
- IPCS. 1994. Health and Safety Guide no. 88: Phenol. Geneva: World Health Organization
- ISO 2431:2011(en). 2011. Paints and varnishes-Determination of flow time by use of flow cups. Geneva: ISO.
- ISO 3251:2019(en). 2019. Paints, varnishes and plastics- Determination of non-volatile-matter content. Geneva: ISO.
- Jaarinen, S. & Niiranen, J. 2008. Laboratorion analyysitekniikka. Helsinki: Edita Publishing Oy.
- Juholin, P. 2016. Hybrid Membrane Processes in Industrial Water Treatment: Separation and Recovery of Inorganic Compounds. Oulun yliopisto. Väitöskirja. <http://jultika.oulu.fi/files/isbn9789526214412.pdf>. 30.4.2021

- Kangas, J. 2021. Lehtori. Karelia ammattikorkeakoulu. Suullinen ohjeistus. 2021.
- Lepistö, H. 2021a. Senior Development Chemist. Prefere Resins Finland Oy. Teams-kokous. 24.3.2021.
- Lepistö, H. 2021b. Senior Development Chemist. FW: Kysymyksiä tuotteista. 14J414 ja 24J376. joona.kuuramaa@metsagroup.com. 24.3.2021.
- Liteplo, R.G., Beauchamp, R., Meek, M.E. & Chénier, R. 2002. Concise International Chemical Assessment Document 40: Formaldehyde. Ottawa: World Health Organization
- Metsä Wood. 2021. Metsä Wood birch plywood–production video. YouTube-video. <https://www.youtube.com/watch?v=1GudmY8bM7c&t=3s> 27.11.2021.
- Metsä Wood. 2021. Kerto® LVL. <https://www.metsawood.com/fi/tuotteet/kerto/Pages/Kerto.aspx>. 27.11.2021.
- Miinalainen, T. 2021. Technical Support Manager. Bakelite Synthetics. Puhelu. 13.9.2021.
- Mortimer, C.E. 2001. Kemia. Jyväskylä: Gummerus Kirjapaino Oy. Ohjeavot työympäristön häiritteijöille. <https://www.ttl.fi/tyoymparisto/altisteet/ohjeavot-tavoitetasot-tyoympariston-haittatekijoille/>. 24.11.2021.
- Ojaniittu, K. 2020. Savukaasulauhduttimen lauhdevesien käsittely ja hyötykäytön kehittäminen. Tampereen yliopisto. Diplomityö. <https://trepo.tuni.fi/bitstream/handle/10024/123249/Ojaniittu-Kaisa.pdf?sequence=2&isAllowed=y>. 30.4.2021
- Ormstad, E.B., Scheikl, M. & Pizzi, A. 2003. Chemistry of Adhesives: Resorcinol Adhesives. Teoksessa Dunky, M., Pizzi, T. & Van Leemput, M (toim.). State-of-the-Art Report Volume 1: Wood adhesion and glued products. Luxemburg. Office for Official Publications of the European Communities, 30-37
- Pizzi, A. 2003. Resorcinol Adhesives. Teoksessa Pizzi, A. & Mittal, L.K. Handbook of Adhesive Technology Revised and Expanded 2nd Edition. New York. Taylor & Francis Group LLC, Chapter 29.
- Prefere Resins Finland Oy. 2016a. Käyttöturvallisuustiedote 14J414 (Hartsii). Suomi.
- Prefere Resins Finland Oy. 2016b. Käyttöturvallisuustiedote 24J376 (Kovete). Suomi.
- Rantanen, M. 2016. Prosessiteollisuuden ultrasuodatinyksiköiden membraanien kemiallinen kestävyys. Tampereen teknillinen yliopisto. Diplomityö. <https://trepo.tuni.fi/bitstream/handle/123456789/24127/Rantanen.pdf?sequence=3&isAllowed=y>. 30.4.2021
- Silvennoinen, K. 2021. Laatu- ja ympäristöpäällikkö. Metsä Wood Punkaharjun tehtaas. Henkilökohtainen tiedonanto. 4.3.2021.
- Sanastokeskus. 2021. TEPA-termipankki. <https://termipankki.fi/tepa/fi/>. 24.11.2021.
- Takada, T. 2011. Mechanisms of Formaldehyde Reduction with Fired Scallop-shell Powder: Comparison between CaO and Ca(OH)₂. Asashikawa. Nano Biomedicine 3(2), 282–287.
- Tiainen, E. Lehtori. Suullinen tiedonanto. Karelia-ammattikorkeakoulu. 2021. Tieteen termipankki 2021. Ympäristötieteet: käänteisosmoosi. <https://tieteentermipankki.fi/wiki/Ympäristötieteet:käänteisosmoosi>. 27.11.2021

- Työterveyslaitos. 2017a. OVA-ohje Etanoli. <https://www.ttl.fi/ova/etanoli.html>. 20.4.2021
- Työterveyslaitos. 2017c. OVA-ohje Etyleeniglykoli. <https://www.ttl.fi/ova/etyleeniglykoli.html>. 20.4.2021
- Työterveyslaitos. 2017d. OVA-ohje Fenoli. <https://www.ttl.fi/ova/fenoli.html>. 20.4.2021
- Työterveyslaitos. 2014. OVA-ohje Formaldehydi. <https://www.ttl.fi/ova/formalde.html>. 20.4.2021
- Työterveyslaitos. 2017b. OVA-ohje Metanoli. <https://www.ttl.fi/ova/metanoli.html>. 20.4.2021
- Työterveyslaitos. 2015. OVA-ohje Natriumhydroksidi. <https://www.ttl.fi/ova/naoh.html>. 20.4.2021



TESTAUSSELOSTE
3.6.2021

21-13453 1 (2)
#1

Metsäliitto Osuuskunta
Metsä Wood, Punkaharjun vaneritehdas
Katja Silvennoinen/ Opinnäytetyö
PL 4601
02020 METSÄ



Tilausno 445802 (X/Y), saapunut 31.5.2021

NÄYTTEET

Lab.nro	Näytteen kuvaus
47461	Näyte 1
47462	Näyte 2
47463	Näyte 3

MÄÄRITYSTULOKSET / NÄYTTEET

Määrittäminen	Yksikkö	47461	47462	47463
*Fenoliset yhdisteet	µg/l	Todettu	Todettu	Todettu
*Fenoli	µg/l	87000	96000	16000
*m-kresoli	µg/l	0,71	0,72	
*p-kresoli	µg/l	5,2	7,5	
*o-kresoli	µg/l	4,1	5,4	
*Resorsinoli	µg/l	83000	61000	20000

Merkintöjen selityksiä: P = määrittäminen kesken, E = ei tehty, ~ = noin, < = pienempi kuin, = = yhtäsuuri kuin, > = suurempi kuin,
» = suurempi tai yhtäsuuri kuin.

*merkintä on akkreditoitu menetelmä.

Heli Orakangas

Heli Orakangas
Ymp.asiantuntija(FM)

Tässä tutkimusselosteessa esitetyt testitulokset pätevät ainoastaan testatulle näytteelle.
Tutkimustodistuksen saa kopioida vain kokonaan.

Katuosoite Patamäenkatu 24 33900 TAMPERE	Postiosoite PL 265 33101 TAMPERE	Puhelin (03) 2461 265 *(03) 2461 111	Sähköposti heli.orakangas@kvyv.fi	Alv.rek./enn.pid.rek. 2823750-1
--	--	--	--------------------------------------	------------------------------------



TESTAUSSELOSTE
3.6.2021

21-13453 2 (2)
#1

MENETELMÄTIEDOT

Määrittäminen	Menetelmän nimi ja tutkimuslaitos (sulussa)
*Fenoliset yhdisteet	SFS-EN 12673:1999 (TL25)
*Fenoli	SFS-EN 12673:1999 (TL25)
*m-kresoli	SFS-EN 12673:1999 (TL25)
*p-kresoli	SFS-EN 12673:1999 (TL25)
*o-kresoli	SFS-EN 12673:1999 (TL25)
*Resorsinoli	SFS-EN 12673:1999 (TL25)

TUTKIMUSLAITOSTIEDOT

Tunnus	Tutkimuslaitoksen nimi
TL25	KVYY/Tampere (FINAS T064)

MITTAUSEPÄVARMUUSTIEDOT

Määrittäminen	Näyte	Tuloksen epävarmuus	Määrittämissp.
*Fenoliset yhdisteet	2021/47461	±30%	31.5.2021
	2021/47462	±30%	31.5.2021
	2021/47463	±30%	31.5.2021
*Fenoli	2021/47461		31.5.2021
	2021/47462		31.5.2021
	2021/47463		31.5.2021
*m-kresoli	2021/47461	±40%	31.5.2021
	2021/47462	±40%	31.5.2021
*p-kresoli	2021/47461	±30%	31.5.2021
	2021/47462	±30%	31.5.2021
*o-kresoli	2021/47461	±30%	31.5.2021
	2021/47462	±30%	31.5.2021
*Resorsinoli	2021/47461		31.5.2021
	2021/47462		31.5.2021
	2021/47463		31.5.2021

Tässä tutkimusselosteessa esitetyt testatulokset pätevät ainoastaan testatulle näytteelle.
Tutkimustodistuksen saa kopioida vain kokonaan.

22.5.2020



Fenoliset yhdisteet

Menetelmä: SFS-EN 12673:1999

Matriisi: Luonnonvesi, jätevesi ja talousvesi (kloorifenolit)

Menetelmän kuvaus: GC-MS-MS analyysi, näytteen esikäsitteily asetylointi, liuotinuutto

Kloorifenolit

Cas-nro	Yhdisteen nimi	Määrittysraja (µg/l)
95-57-8	*2-kloorifenoli	0,1
108-43-0	*3-kloorifenoli	0,1
106-48-9	*4-kloorifenoli	0,1
576-24-9	*2,3-dikloorifenoli	0,05
120-83-2 /583-78-8	*2,4-dikloorifenoli /*2,5-dikloorifenoli	summa 0,05
87-65-0	*2,6-dikloorifenoli	0,05
95-77-2	*3,4-dikloorifenoli	0,05
591-35-5	*3,5-dikloorifenoli	0,05
15950-66-0	*2,3,4-trikloorifenoli	0,05
933-78-8	*2,3,5-trikloorifenoli	0,05
933-75-5	*2,3,6-trikloorifenoli	0,05
95-95-4	*2,4,5-trikloorifenoli	0,05
88-06-2	*2,4,6-trikloorifenoli	0,05
609-19-8	*3,4,5-trikloorifenoli	0,05
4901-51-3	*2,3,4,5-tetrakloorifenoli	0,05
58-90-2	*2,3,4,6-tetrakloorifenoli	0,05
935-95-5	*2,3,5,6-tetrakloorifenoli	0,05
87-86-5	*pentakloorifenoli	0,05

Muut fenoliset yhdisteet

Cas-nro	Yhdisteen nimi	Määrittäysraja (µg/l)
1570-64-5	*4-kloori-2-metyylifenoli	0,2
59-50-7	*4-kloori-3-metyylifenoli	0,3
108-95-2	*fenoli	2,0
108-39-4	*m-kresoli	0,5
106-44-5	*p-kresoli	0,5
95-48-7	*o-kresoli	0,5
80-05-7	*bisfenoli-A	0,5
105-67-9	*2,4-dimetyylifenoli	0,5
108-46-3	*resorsinoli	0,5

* Analyysi on akkreditoitu (FINAS akkreditointipalvelun akkreditoima testauslaboratorio T064, akkreditointivaatimus SFS-EN ISO/IEC 17025).

KVVY Tutkimus Oy

		10 %	Vertailu	20 %		
14.7.2021	h	Liima 1	Liima 2	Liima 3	t	
	0	25	23	26	26	°C
	1	27	26	28	26	°C
	2	28	28	31	26	°C
	3	32	29	33	26	°C
	4	33	31	35	26	°C
	5	34	32	36	27	°C
	6	35	33	37	27	°C
15.7.2021	h	Liima 1	Liima 2	Liima 3	t	
	0	25	25	27	26	°C
	1	28	29	30	25	°C
	2	29	30	32	25	°C
	3	31	31	34	25	°C
	4	33	33	36	25	°C
	5	35	35	37	26	°C
	6	36	36	41	26	°C
16.7.2021	h	Liima 1	Liima 2	Liima 3	t	
	0	23	23	23	26	°C
	1	26	26	27	25	°C
	2	28	28	29	25	°C
	3	31	31	32	25	°C
	4	35	34	36	24	°C
	5	37	37	38	24	°C
	6	38	37	38	24	°C
	7	38	36	39	24	°C
	8	40	40	43	24	°C

Valmistuksessa käytetty PRF-pesuvesiseos 5,1 %					
PF-pv/liima	0,045	4,53 %			
PRF-pv/liima	0,045	4,53 %			
	Liima 1	Vertailu	Liima 2		
Suodatin, µm	0		100		
	Valumisaika, s				
h	Liima 1	Liima 2	Liima 3	t	
0	27	26	27	23	°C
1	30	29	30	23	°C
2	30	30	30	22	°C
3	31	30	30	22	°C
4	33	31	31	22	°C
5	34	33	33	21	°C
6	35	34	35	21	°C
7	38	35	38	21	°C
8	40	38	39	21	°C
	Liima 1	Vertailu	Liima 2		
Suodatin, µm	0		20		
	Valumisaika, s				
h	Liima 1	Liima 2	Liima 3	t	
0	23	25	28	22	°C
1	24	27	28	22	°C
2	25	29	28	22	°C
3	25	29	30	22	°C
4	26	30	31	22	°C
5	28	33	33	23	°C
6	30	34	36	23	°C
7	32	36	37	23	°C
8	33	37	39	23	°C

Valmistuksessa käytetty PRF-pesuvesiseos 6,3 %					
PF-pvliima	4,53 %				
PRF-pvliima	4,53 %				
		Liima 1	Liima 2		
	Suodatin	UF	Vertailu		
26.8.	Valumisaika, s				
h	Liima 1	Liima 2	t		
0	28	28	21	°C	
1	29	29	22	°C	
2	30	29	23	°C	
3	30	29	23	°C	
4	31	31	23	°C	
5	33	32	23	°C	
6	32	32	24	°C	
7	35	34	24	°C	
8	37	36	24	°C	
27.8.					
0	29	29	21	°C	
1	31	30	22	°C	
2	32	31	22	°C	
3	30	30	23	°C	
4	33	33	22	°C	
		Liima 1	Liima 2	Liima 3	
	Suodatin, µm	20	Vertailu	100	
22.7.	Viskositeettimittaukset				
h	Liima 1	Liima 2	Liima 3	t	
0	24	25	24	23	°C
1	27	29	27	23	°C
2	30	31	29	22	°C
3	31	33	28	22	°C
4	33	33	32	22	°C
5	35	36	35	21	°C
6	36	37	37	21	°C
7	38	38	38	21	°C
8	39	40	40	21	°C
		Liima 1	Liima 2	Liima 3	
	Suodatin, µm	20	Vertailu	100	
22.7.	Viskositeettimittaukset				
h	Liima 1	Liima 2	Liima 3	t	
0	27	26	27	22	°C
1	28	28	27	22	°C
2	28	29	28	23	°C
3	30	29	29	23	°C
4	31	30	31	23	°C

Liimavirtaama Plytecillä			
Q _m min	400	kg/h	
Q _m max	480	kg/h	
Viipymä käyttösäiliössä			
T min	0,28	h	17,0 min
T max	0,46	h	27,6 min
Liiman määrä			
Tilavuus-% min	17	%	
Tilavuus-% max	23	%	
Säiliön korkeus	0,85	m	
Halkaisija	1,00	m	
Säiliön pohja, A	0,79	m ²	
Säiliön liiman määrä, m ³			
min	0,11	m ³	
max	0,15	m ³	
Liiman tiheys	1200	kg/m ³	
Liiman määrä kg			
min	136	kg	
max	184	kg	

PRF-vesi%	Viskositeetti	Kulmakerroin	Vertailu-liima	Pesuveden kulutus tunnissa			
				Min	Max	Keskiarvo	
0,50 %	47	-2,67	48	2	2	2	kg/h
1,00 %	44		48	4	5	4	kg/h
1,50 %	42		48	6	7	7	kg/h
2,00 %	39	-2,50	48	8	10	9	kg/h
2,50 %	37		48	10	12	11	kg/h
3,00 %	34		48	12	14	13	kg/h
3,50 %	32		48	14	17	15	kg/h
4,00 %	29		48	16	19	18	kg/h
4,50 %	27		48	18	22	20	kg/h
5,00 %	24	-0,80	48	20	24	22	kg/h
5,50 %	23		48	22	26	24	kg/h
6,00 %	22		48	24	29	26	kg/h
6,50 %	22		48	26	31	29	kg/h
7,00 %	21		48	28	34	31	kg/h
7,50 %	20		48	30	36	33	kg/h
8,00 %	19		48	32	38	35	kg/h
8,50 %	18		48	34	41	37	kg/h
9,00 %	18		48	36	43	40	kg/h
9,50 %	17		48	38	46	42	kg/h
10,00 %	16		48	40	48	44	kg/h

Pesuvesinäytteet						
105C/2g/3h						
						Keskiarvo
Näyte 1	2,5	2,6	2,6	2,5		2,6
7.4.2021						
Näyte 2	2,8	2,8	2,8	2,8		2,8
8.4.2021						
Näyte 3	3,9	4,1	4,3	4,6		4,2
9.4.2021						
				Yht:		3,2
Nestettä hartsissa						
41 % (Prefere Resins Finland Oy mukaan)						
Hartsia liimassa						
91 %						
Joten nestettä liimassa						
37 %						
Kuiva-ainetta liimassa						
63 %						
Kuiva-ainepitoisuus keskiarvo/suurimmillaan/pienimmillään						
3,2 %	4,6 %	2,60 %				
Joten liimaa tarvitaan						
5,1 %	7,3 %	4,1 %				