

Lappeenrannan Teknillinen Yliopisto

LUT Kemia

Tekniikan kandidaatintyö

# **Sellutehtaan alkalisten valkaisuodosten käsittely polymeerisilla membraaneilla**

Tarkastaja Mari Kallioinen

Ohjaaja Katariina Tirkkonen

Lappeenranta 16.11.14

Aapo Jukola

## Tiivistelmä

Tekijä: Aapo Jukola

Nimi: Sellutehtaan alkalisten valkaisuodosten käsittely polymeerisilla membraaneilla

Osasto: Kemianteekniikka

Vuosi: 2014

Kandidaatintyö, Lappeenrannan teknillinen yliopisto

Hakusanat: Alkalinen valkaisuodos, membraanit, nanosuodatus.

Työn tarkoituksena oli tutkia sellutehtaan alkalisen valkaisuodoksen kierrätystä membraanitekniikkaa käyttäen. Alkalinen valkaisuodos syntyy sellun valkaisun alkaliuuttovaiheessa ja se on ympäristölle haitallisin sellutehtaan jätevirroista. Suodoksen pH on korkea ja sen lämpötila voi olla suuri, jolloin sopivan membraanin löytäminen on haastavaa.

Työssä vertailtiin 4 eri nanosuodatusmembraanin toimivuutta suodatuksessa. NF245, Desal-5 DK, NF270 ja NTR729HG membraaneja käytettiin tutkimuksessa. Suodatukset tehtiin 60 °C lämpötilassa useissa paineissa. Membraanit esikäsiteltiin paineistamalla sekä alkalisella pesulla.

Suodatusnäytteistä saadut retentiot ligniinille, TOC:ille sekä johtokyvyille olivat lupaavia. Kaikilla kalvoilla ligniinin retentio oli yli 95 %. NTR729HG kalvoa lukuun ottamatta myös TOC retentiot olivat yli 90%. NTR729HG ja NF270 membraanit kärsivät suodoksen pH:sta sekä lämpötilasta, jolloin niiden retentiot johtokyvyille jäivät alhaisemmiksi, kuin muilla. NTR729HG membraanissa oli merkkejä foulaantumisesta, sekä kalvon hajoamisesta. Muissa membraaneissa oli suodatuksen aikana tapahtunut modifikaatiota.

## **Abstract**

Author: Aapo Jukola

Name: Recycling of alkaline effluent from pulp bleaching with polymeric membranes.

Department: Chemical engineering

Year: 2014

Bachelor's thesis, Lappeenranta University of Technology

Keywords: Alkaline effluent, membranes, nanofiltration.

The purpose of work was to study recycling of the alkaline effluent from pulp bleaching with membrane technology. The alkaline effluent comes from an alkali extraction stage of the pulp bleaching. It is the most dangerous waste stream from the pulp mill. pH of the filtrate is high and also its temperature can be high. This causes challenges in finding right membrane for the job.

In this study 4 different nanofiltration membranes were compared. NF245, Desal-5 DK, NF270 and NTR729HG membranes were chosen to this study. Filtrations were completed in temperature of 60 °C in various pressures. Membranes were pretreated with pressure and alkaline detergent.

Results from the samples were promising. In all cases the retentions of lignin were over 95 %. Also the TOC retentions were over 90 % in all membranes except for NTR729HG which had clearly lower retention. Retentions for conductivity were also lower with NTR729HG and NF270 membranes. They clearly suffered from high pH and temperature of the filtrate. Also signs of fouling were more serious in those membranes.

# Sisällys

Kirjallinen osa.....	5
1 Johdanto .....	5
2 Sellun valmistus .....	6
2.1 Massan käsittely ja keitto .....	6
2.3 Sellun valkaisu .....	7
3 Alkalinen valkaisuudoksos .....	9
3.1 Suodoksen sisältö.....	9
3.2 Klooriyhdisteet suodoksessa .....	10
4 Membraanitekniikka alkalisen valkaisuudoksen puhdistuksessa .....	11
4.1 Nanosuodatus .....	12
4.2 Foulaantuminen.....	13
4.3 Olosuhteiden vaikutus membraanin toimintaan.....	15
4.3.1 pH:n vaikutus .....	15
4.3.2 Lämpötilan vaikutus.....	15
4.3.3 Esikäsitteilyn vaikutus .....	16
4.4 Haasteet.....	16
Kokeellinen osa.....	17
5. Materiaalit ja menetelmät.....	17
5.1 Tutkittava suodos .....	17
5.2 Käytetyt membraanit.....	17
5.3 Mittauslaitteisto.....	18
5.4 Kokeen suoritus .....	18
5.4.1 Membraanien esikäsitteily .....	18
5.4.2 Mittausten suoritus.....	19
5.5 Analyysit .....	19
5.6 Käytetyt yhtälöt.....	20
6 Tulokset.....	21
7 Yhteenveto ja johtopäätökset .....	26
8 Lähteet.....	27

## **Kirjallinen osa**

### **1 Johdanto**

Sellun valmistus on yksi eniten puhdasta vettä kuluttavista teollisista prosesseista Suomessa. Vettä kuluu keskimäärin yli 45 m<sup>3</sup> tuotettua sellutonnia kohden. Suuri osa vedestä käytetään sellun valkaisuun, joka on myös eniten ympäristölle haitallisia jätevesiä tuottava prosessi sellutehtaalla. [1]

Valkaisusuodoksissa sisältää huomattavia määriä ympäristölle haitallisia aineita. Erityisesti kloorautuneita yhdisteitä valkaisun kloorivaiheesta, jotka liukenevat alkaliuuttovaiheessa. Ympäristön kannalta veden kierrätys olisi tärkeää, mutta se on toistaiseksi melko vähäistä. Tässä työssä tutkitaan sellun valkaisun alkalisen vaiheen jäteveden puhdistusta membraanitekniikalla. Kierrätystä varten veden täytyy olla riittävän puhdasta, jotta tuotettavan sellun laatu ei kärsisi. Puhdistamaton vesi aiheuttaisi myös prosessin laitteistojen kulumista ja näin lisäisi tehtaan käyttökustannuksia merkittävästi.

Työn kirjallisessa osassa on aluksi esitelty lyhyesti sellun valmistuksen ja valkaisun periaatteet sekä siinä syntyvän valkaisusuodoksen sisältö ja ominaisuudet. Loppuosa kirjallisesta osasta keskittyy membraanitekniikan käyttöön jäteveden käsittelyssä ja alkalisen suodoksen aiheuttamiin haasteisiin membraaneille. Kokeellisessa osassa on vertailtu neljää erilaista nanosuodatusmembraania ja pyritty selvittämään niiden soveltuvuutta alkalisen valkaisusuodoksen puhdistukseen.

## 2 Sellun valmistus

### 2.1 Massan käsittely ja keitto

Sellu valmistetaan puusta. Puuta on ennen sellun valmistuksen aloitusta kuitenkin käsiteltävä runsaasti. Ennen sellutehtaalle tuloa puu kuoritaan ja haketetaan. Haketuksessa puu pilkotaan riittävän ohuiksi ja tasapaksuiksi paloiksi. Puun haketus ennen sellun keittoa on välttämätöntä, jotta keitinkemikaalit pääsevät imeytymään puuhun. [2]

Keiton tarkoituksena on poistaa massasta puunkuituja toisiinsa sitovaa ligniiniä. Keittoliemenä käytetään valkolipeää, joka on natriumhydroksidin (NaOH) ja natriumsulfidin ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) seos. Keittoliemi on siis voimakkaasti alkalista. Keittolämpötilat ja -ajat voivat vaihdella eri keittojen välillä riippuen vaikuttavasta alkalista. Keittolämpötila on kuitenkin aina yli  $140\text{ }^\circ\text{C}$ . [2]

Keiton alussa keittoliemen kemikaalit imeytyvät puuhun pääosin diffuusion avulla. Diffuusiolla tarkoitetaan kemikaalien siirtymistä konsentraatioerojen mukaan. Varsinaista diffuusiota ennen tapahtuu penetraatiota, jossa liemi kulkeutuu puun huokosiin paine-eron ja kapillaarivoimien vaikutuksesta. Keiton aikana lienneet aineet poistuvat puusta niin ikään diffuusion avulla. [2]

Ligniinin pilkkoutuminen alkaa jo imeytysvaiheessa, jolloin 15-25 % ligniinistä poistuu. Suurin osa ligniinistä poistuu, kun lämpötila nousee yli  $140\text{ }^\circ\text{C}$ :een. Vaihetta kutsutaan bulkkidelignifointivaiheeksi. Vaiheen aikana ligniinistä poistuu 70-80 %. Ligniini hajoaa pieniin osiin ja liukenee natriumsuoloina. [2]

Ligniinin lisäksi keitossa pilkkoutuu hiilihydraatteja eli lähinnä selluloosaa ja hemiselluloosaa, joita hajoaa varsinkin keiton loppuvaiheessa. Ligniinin pilkkoutuessa syntyy myös muita yhdisteitä, kuten rikkivetyä, metyylimerkaptania ja dimetyylisulfidia. Myös massaa tummentavia kromofoneja muodostuu. Lisäksi keiton aikana liukenevat erilaiset uuteaineet, joita kutsutaan yleisesti pihkaksi. [2]

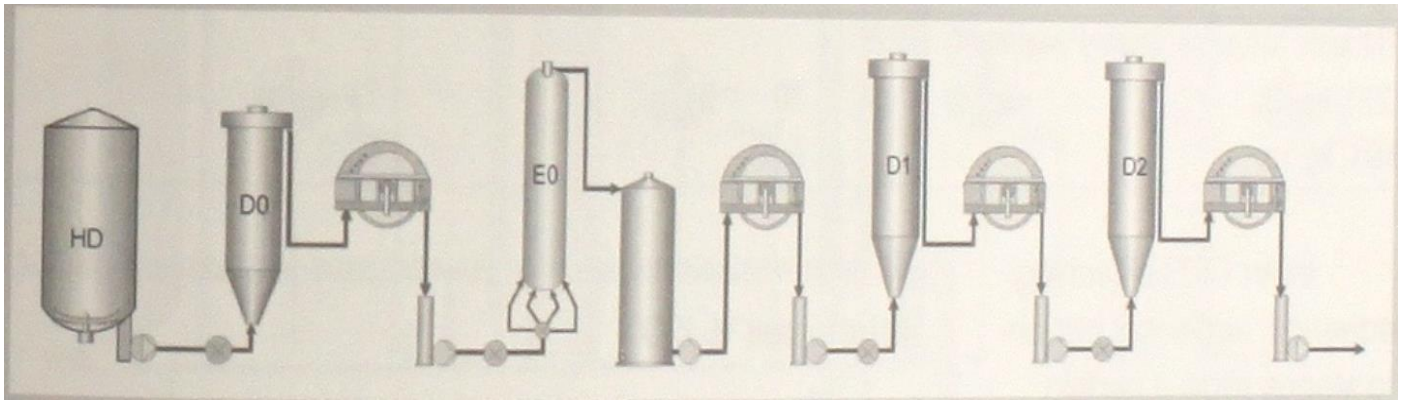
### 2.3 Sellun valkaisu

Sellun valkaisun tavoitteena on parantaa sellun vaaleutta, sekä saavutetun vaaleustason kestävyyttä. Keiton ja usein sen jälkeen suoritettavan happideligninoinnin jälkeen massaan jää vielä ligniiniä, jota ei voida pilkkoa enempää samanaikaisesti tapahtuvan hiilihydraattien liiallisen pilkkoutumisen johdosta. Tätä jäännösligniiniä pyritään poistamaan valkaisun avulla.[2]

Valkaisu suoritetaan useassa osassa, jotka vuorottelevat keskenään. Mahdollisia valkaisuusekvenssejä on useita erilaisia. Valkaisu aloitetaan yleensä ns. kloorausvaiheella, vaikka nykyisin puhtaan kloorin sijasta käytetään yleisemmin klooridioksidia tai otsonia. Kloorivaiheita kuvataan yleensä  $D_{0,1}$  tai  $2$  merkinnällä.[3] Kloorausvaiheen pH on n. 2,5 ja lämpötila n. 60 °C, kun klooraukseen käytetään klooridioksidia. Kloorausvaiheen tarkoituksena on saada jäännösligniini reagoimaan liukenevaan muotoon. Siinä vaiheessa jäännösligniinistä muodostuu esimerkiksi erilaisia klooriligniinejä. Seuraavassa alkaliuuttovaiheessa pyritään poistamaan sellusta klooriligniinejä ja muita epäpuhtauksia.[2]

Alkaliuutto tehdään natriumhydroksidilla, mutta sitä voidaan myös tehostaa hapella ja peroksiedeilla. Uuttovaiheen pH on n. 10,5-11 ja lämpötila n. 70-78 °C. Alkaliuutossa aiemmassa vaiheessa hajonnut ligniini liukenee emäksisissä oloissa. Samalla massasta poistuu muitakin orgaanisia ja epäorgaanisia yhdisteitä.[2] Alkaliuutto vaiheita kuvataan merkinnöillä *E*, *EO*, tai *EOP*, riippuen siitä onko käytössä uuttoa tukevia hapettimia (*EO*) ja/tai peroksiedeja (*EOP*). Uuttovaiheita voidaan tehdä kloorivaiheiden välillä useita, mutta yleensä näissä vaiheissa hapettimien käyttö ei enää ole tarpeen.[3]

Tyypillisissä valkaisuprosesseissa on useita kloorivaiheita, joiden välissä tapahtuu massan pesua sekä vähintään yksi alkaliuuttovaihe. Suorittamalla valkaisu useassa vaiheessa saadaan laadukkaampaa tuotetta pienemmällä kemikaalien kulutuksella. Kuvassa 1 on esitetty tyypillisen lehtipuumassan valkaisuusekvenssit. [3]



**Kuva 1.** Sellun valkaisu prosessi. Kloori- ja uuttovaiheiden välillä on kuvassa rumpupesurit. [3]



### 3 Alkalinen valkaisu suodos

#### 3.1 Suodoksen sisältö

Ensimmäisen alkaliuuttovaiheen suodos sisältää eniten saastuttavia aineita sellun valmistuksen jätevesistä. Se sisältää arvioilta 14 % valkaisun kokonaiskloridista ja 82 % kaikista väriaineista.[4]

Valkaisu suodoksista on tunnistettu n. 450 erilaista yhdistettä joista n. 330 ovat klooriyhdisteitä. Loput yhdisteet sisältävät suuren joukon erilaisia orgaanisia yhdisteitä. Esimerkiksi ligniinin hajoamistuotteita, fenoleita ja hartsihappoja [4,5]. Esimerkkejä suodoksen sisältämistä aineista on lueteltu taulukossa I.

**Taulukko I.** suodoksen sisältämiä yhdisteitä.[5]

3,4,5,-Triklloorikatekoli
Tetrakloorikatekoli
Resiinihappo
Kloorautunut 4-hydro-3,5-dimetoksibentseenialdehydi
3,4,5 Triklloorifenoli
Triklloori 2-metoksifenoli
Tetrakloori 2-metoksifenoli
2,4,6 Triklloorifenoli metyylietyyliketoni
Tolueeni
(9Z,12Z)-oktadeka-9,12-dieeni happo (linolihappo)
Pentadekaani
Metyylietyyliketoni (2-butanoni)
Metanoli

### 3.2 Klooriyhdisteet suodoksessa

Valkaisun kloorivaiheessa käytetystä kloorista n. 90 % muodostaa suoloja ja loput 10 % sitoutuvat orgaanisiin yhdisteisiin muodostaen AOX-yhdisteitä. AOX-yhdisteistä n. 80 % ovat moolimassaltaan suuria ( $MW > 1000$ ). Nämä yhdisteet sisältävät lähinnä klooriligniiniä, jota syntyy valkaisuun kloorivaiheessa hajoavan ligniinin sitoutuessa klooriin.[5]

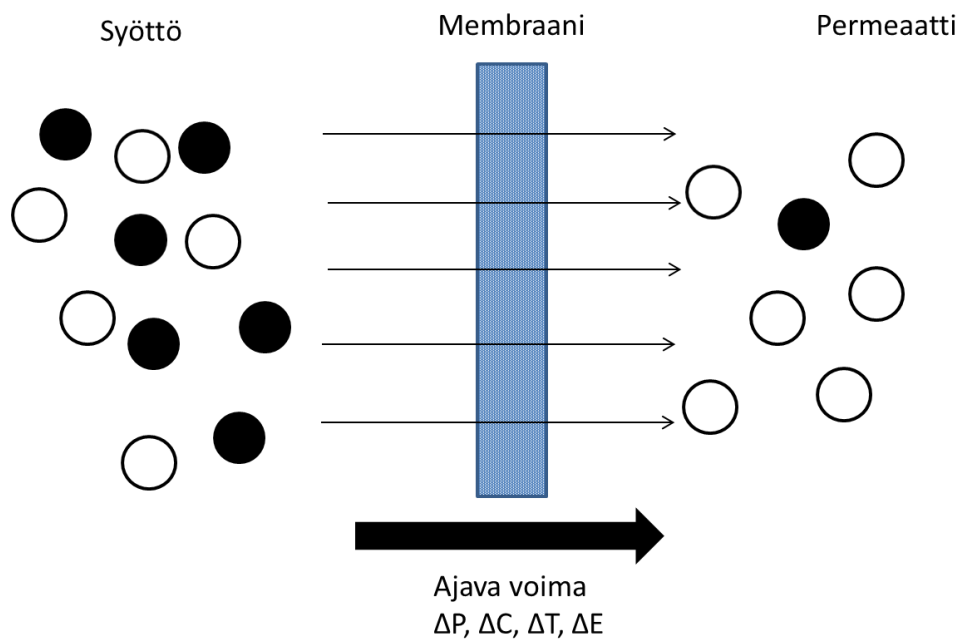
Loput 20 % ovat moolimassaltaan pieniä klooria sisältäviä orgaanisia yhdisteitä, kuten kloorautunutta etikkahappoa ja asetonia. Osa näistä yhdisteistä on hyvin haitallisia ympäristölle. Ne pystyvät läpäisemään solukalvoja ja kerääntyvät eläinten rasvakudoksiin. [5] Yhdisteitä on lueteltu taulukossa II.

**Taulukko II.** Suodoksesta löytyviä klooriyhdisteitä. [5]

Kloorautunut yhdiste	Lukumäärä
Hapot, esterit, aldehynit, furaanit, pyreenit	77
Aldehynit ja ketonit	66
Fenolit ja fenolieetterit	52
Hiilivedyt	75
Alkoholit	25
Dioksiinit ja furaanit	20
Sekalaiset	15
Yhteensä	330

## 4 Membraanitekniikka alkalisen valkaisuodoksen puhdistuksessa

Membraanilla tarkoitetaan kahden faasin välistä selektiivistä kalvoa. Membraanien rakenteet, materiaalit ja ominaisuudet voivat vaihdella hyvinkin paljon. Membraani voi olla esimerkiksi polymeerinen tai keraaminen, huokoinen tai huokoiseton, varauksellinen tai neutraali. Erotuksessa faasien välillä on ajava voima membraanin yli. Ajava voima voi membraaniprosessista riippuen olla esimerkiksi paine-, konsentraatio- varaus- tai lämpötila-ero faasien välillä. [6] Kuvassa 2 on esitetty membraanien toimintaperiaate.



**Kuva 2.** Membraanien toiminnan perusta.[6]

Erityyppisiä membraaneja ja niiden käyttökohteita on esitetty kuvassa 3. Tässä työssä on keskitytty nanosuodatuksen tarkasteluun, koska sitä on tutkittu vähemmän kuin ultra- ja mikrosuodatusta.

Partikkelikoko (µm)	0,001	0,01	0,1	1,0	10,0
Moolimassa	100	1000	100000	500000	
Käyttökohteita	Antibiootit Liuenneet suolat Aminohapot Sokerit		Virukset Proteiinit	Gelatiini Maalien pigmentit Pihkat	Bakteerit Punasolut
	Väriaineet				
Membraani-prosessi	Nanosuodatus		Ultrasuodatus	Mikrosuodatus	
	Käänteisosmoosi Kaasuerotus Elektrodialyysi				

**Kuva 3.** Erityyppisiä membraaneja ja niiden yleisimpiä käyttökohteita sekä erotustarkkuuksia.[6,7]

#### 4.1 Nanosuodatus

Nanosuodatusta käytetään moolimassaltaan pienien yhdisteiden erotukseen. Nanosuodatuksessa erous perustuu partikkeliekokoon, mutta myös käytettävän membraanin kemiallisiin ominaisuuksiin. Nanosuodatuksessa käytetään usein painetta erotuksen apuna. Valittavalla membraanin materiaalilla tulee olla suuri affiniteetti liuottimeen ja vastaavasti pieni liuksesta erotettaviin aineisiin nähden. Tärkeitä huomioon otettavia ominaisuuksia ovat esimerkiksi membraanin varaus ja hydrofobisuus/hydrofiilisyyt. Nanosuodatus on siis välimuoto huokoskokoon perustuvasta erotuksesta (mikro- ja ultrasuodatus) sekä huokoisettomista membraaneista.[6]

*Shukla et al.(2012)* mukaan nanosuodatus on toimiva tapa alkalisen valkaisuudoksen puhdistukseen. Tutkimuksessa käytettiin polyamidi ja polysulfoni seoksesta valmistettua TF(thin film) nanosuodatusmembraania, jonka moolimassan mukainen cut-off oli 300 Da. Suodos esisuodatettiin ultrasuodatuksella. Tutkimuksessa käytetyt suodatuspaineet olivat 6,8, 10,3 ja

13,7 bar. Tutkimuksessa saatiin retentioiksi 25-54 % COD (chemical oxygen demand, joka kertoo epäsuorasti orgaanisten yhdisteiden määrästä vedessä) 75,3-96,4 % väriaineille ja 43,27-81,98 % AOX yhdisteille. Tutkimuksen mukaan nanosuodatus saavutti suuremmat vuot ja tarkemmat retentiot suuremmilla suodatuspaineilla.[4]

*Rosa ja de Pinho (1994)* tutkivat ultra- ja nanosuodatuksen käyttöä ensimmäisen alkaliuuttovaiheen suodoksen puhdistuksessa. Nanosuodatuksessa he käyttivät CDNF50 membraaneja. Tutkittu valkaisu suodos oli eukalyptuspuusta ja valkaisun ensimmäinen vaihe oli tehty klooridioksidilla. Suodatukset oli tehty 40 °C lämpötilassa ja 20 bar paineessa. Membraaneja myös esikäsiteltiin 20 % korkeammassa paineessa, sekä suodos esikäsiteltiin mikro-suodatuksella.[8]

Nanosuodatuksen jälkeen permeaatteihin oli jäänyt pieniä määriä orgaanista ainetta. Permeaattien sisältämän orgaanisen hiilen kokonaismääräksi (TOC (total organic carbon)) oli mitattu  $36 \pm 8$  mg(C)/l. Myös suodoksen sähkönjohtokyky oli laskenut merkittävästi ja oli  $1,2 \pm 0,2$  mS/cm. Retentioiksi oli laskettu TOC:ille  $90 \pm 2$  ja johtokyvyille  $65 \pm 6$ . Membraanin permeaattivuoksi oli mitattu  $124 \pm 5$  kg/m<sup>2</sup>h.[8]

*Bindoff et al.(1987)* mukaan nanosuodatus havaittiin toimivaksi värinpoistoon alkalisesta valkaisu suodoksesta. Tutkimuksessa oli ensin todettu pienessä mittakaavassa tasokalvojen antavan lupaavia tuloksia. Niiden jälkeen oli tutkittu suodatusta *Filmtec FT40*-spiraalimoduulilla. Suodos esikäsiteltiin mikro-suodatuksella. Tutkimuksessa suodoksen väri oli saatu poistettua 99% tarkkuudella. Tutkimuksessa johtokyvyn retentioiksi oli saatu 48-56 %. Hiilen retentioiksi 86-94%. [9]

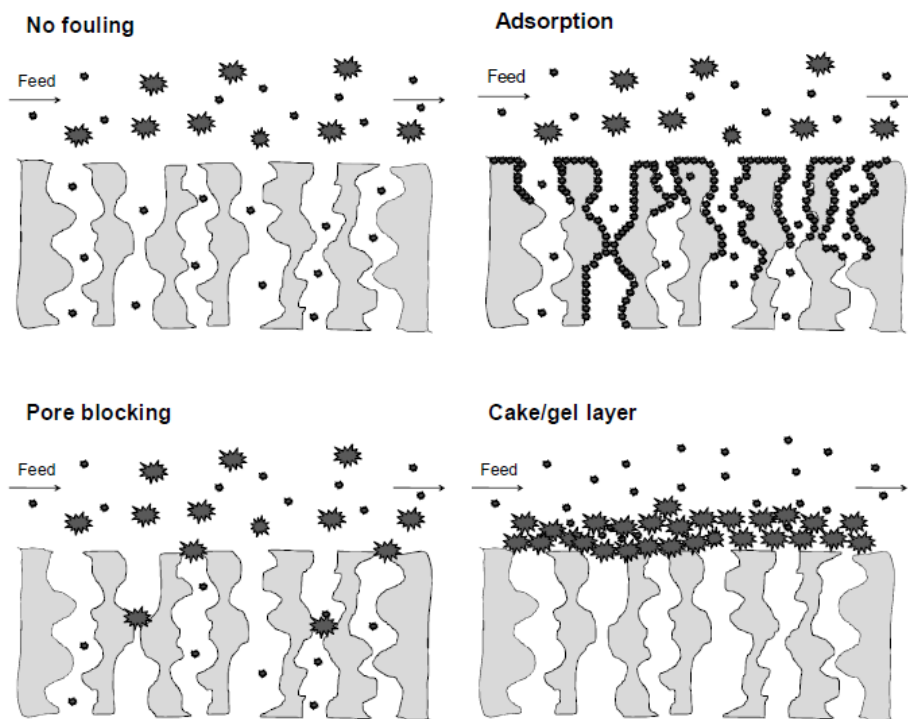
## **4.2 Foulaantuminen**

Yksi membraanitekniikan käytön keskeisimpiä ongelmakohtia on membraanien foulaantuminen. Se aiheuttaa membraanin vuon pienenemistä. Foulaantuminen myös lisää membraanin käyttökustannuksia ja lyhentää sen käyttöikää. Se saattaa kuitenkin joskus lisätä membraanin erotustehokkuutta, mutta foulaantuminen ei silti ole yleensä toivottu ilmiö membraanitekniikassa. Foulaantuminen on monimutkainen ilmiö, jonka täydellisiä mekanismeja

ei vielä tunneta. Siihen vaikuttavat membraanin ominaisuudet, suodatusolosuhteet, liuoksen sisältämät aineet ja myös liuoksen pH, lämpötila ja konsentraatio.[6]

Foulaantumissa membraanin pinnalle tai sen huokosiin kertyy ainetta, joka pienentää membraanin vuota. Foulaantuminen voidaan jakaa epäorgaaniseen-, orgaaniseen- ja biofoulaantumiseen. Biofoulaantumisen aiheuttavat membraanin pinnalle kiinnittyvät ja siinä kasvavat mikrobit, jotka saavat ravinteita puhdistettavasta liuksesta[10].

Suuret partikkelit voivat kertyä membraaniin ja fyysisesti tukkia sen huokosia sekä muodostaa membraanipinnalle ylimääräisen kerroksen joka heikentää membraanin vuota. Orgaanisessa foulaantumissa liuenneet pienikokoiset orgaaniset aineet adsorboituvat membraaniin. Epäorgaanisessa foulaantumissa puolestaan liuenneet epäorgaaniset aineet saostuvat membraanin pinnalle joko pH:n muutoksen tai hapettumisen seurauksena.[11] Yleisimmät foulaantumismekanismit on esitetty kuvassa 4.



**Kuva 4.** Membraanin foulaantumisen mekanismit.[12]

### 4.3 Olosuhteiden vaikutus membraanin toimintaan

#### 4.3.1 pH:n vaikutus

Sekä epäorgaanisen- että orgaanisen foulaantumisen on havaittu lisääntyvän membraanin syötön pH:n ollessa huomattavan hapan tai emäksinen. Epäorgaanisen aineen saostuminen membraanin pinnalle lisääntyy pH:n muuttuessa. Happamissa oloissa muodostuva kerros on tiiviimpi ja vaikeammin puhdistettava kuin emäksisissä oloissa muodostuva kerros. Samalla membraanin retentio ja vuo heikkenevät.[10,13 ]

Matalassa pH:ssa orgaaninen foulaantuminen johtuu membraanin pinnalle kertyvistä makromolekyyleistä. Matalassa pH:ssa molekyylien ketjujen välinen sähköinen poistovoima on pienempi, jolloin membraanin pinnalle muodostuva kerrostuma on tiiviimpi kuin neutraaleissa tai emäksisissä oloissa. Matala pH lisää myös orgaanisen aineen adsorptoitumista membraaniin. *Nanda et al.(2010)* mukaan emäksisissä oloissa eli korkean pH:n alueella foulaantumisen aiheuttaa lähinnä kasvanut hydrofobisuus.[13]

#### 4.3.2 Lämpötilan vaikutus

*Mänttari et al.(2002)* mukaan nanosuodatusmembraanien retentiot nousivat korkeammissa lämpötiloissa ja samalla niiden vuot laskivat. Lämpötilan noustessa membraanin rakenteesta tulee tiukempi, mikä johtaa retention paranemiseen ja vuon pienenemiseen. Poikkeuksina ovat orgaaniset aineet joiden retentio laskee korkeassa lämpötilassa. Se johtuu niiden konformaation muutoksista ja diffuusion lisääntymisestä lämpötilan kasvaessa. Sama ilmiö ei ole merkittävässä roolissa epäorgaanisten aineiden kohdalla, koska niiden retentiot riippuvat lähinnä varauksista. [14]

### 4.3.3 Esikäsitteilyn vaikutus

*Mänttari et al.(2002)* mukaan membraanin esikäsitteilyllä paineella ja/tai alkalisella puhdistuksella on selkeitä vaikutuksia membraanin toimintaan. Membraanin käsittely alkalisella pesuaineella lisää membraanin hydrofiilisyyttä sekä voi avata membraanin rakennetta. Eli alkalinen pesu kasvattaa membraanin vuota, mutta samalla heikentää sen retentioita. Käsittely voi kuitenkin myös lisätä membraanin negatiivista varausta, mikä voi parantaa sopivien ionien retentiota.[14]

Membraanin paineistus esikäsitteilynä parantaa membraanien retentioita sekä kasvattaa niiden vuota. Tämä johtuu membraanin paremmasta kostumisesta. Jos membraani ei ole täysin kostunut kaikkein pienimmät huokokset eivät ole auenneet ja vuo sekä retentio ovat heikompia, kuin täysin kostuneella membraanilla.[14]

## 4.4 Haasteet

Alkalisen valkaisuodoksen puhdistuksessa ja kierrätyksessä membraanitekniikkaa käyttäen on useita ratkaistavia haasteita. Jotta membraanien käyttö olisi kannattavaa niiden vuon tulee olla riittävän suuri ja erotustehokkuuden hyvä. Myöskin foulaantumisen pitäisi olla riittävän vähäistä, jolloin membraanin käyttökustannukset pysyvät kurissa.

Suodos sisältää runsaasti erilaisia orgaanisia- ja epäorgaanisia yhdisteitä, joiden kaikkien samanaikainen erottaminen on vaikeaa. Suodoksesta on tärkeintä erottaa ligniini ja orgaaniset yhdisteet, jotta tuotettavan sellun laatu pysyy hyvänä. Ligniini ja orgaaniset aineet kierrätettävässä suodoksessa saattavat myös lisätä köytettävien valkaisuokemikaalien kulutusta. Kuitenkin runsaat määrät epäorgaanisia suoloja vesikierrrossa voivat aiheuttaa laitteistolle ylimääräistä rasiutusta ja heikentää sen tehoa. Suolat voivat esimerkiksi saostua laitteistonpinnoille [15]. Eli käytettävän membraanin valinnassa täytyy ottaa nekin huomioon. Lisäksi suodoksen pH ja lämpötila ovat korkeita. Korkea pH voi lisätä membraanin foulaantumista ja korkea lämpötila saattaa heikentää membraanin vuota.



## Kokeellinen osa

### 5. Materiaalit ja menetelmät

#### 5.1 Tutkittava suodos

Työssä tutkittiin sellutehtaan alkalisen valkaisu-suodoksen suodatusta. Suodos on suomalaisesta sellutehtaasta valkaisu-ensimmäisestä alkaliuuttovaiheesta. Valkaistava sellu on ollut lehtipuista ja valkaisu-ensimmäinen vaihe on tehty klooridioksidilla. Suodoksen pH on n.11 ja se on väriltään tummanruskeaa.

#### 5.2 Käytetyt membraanit

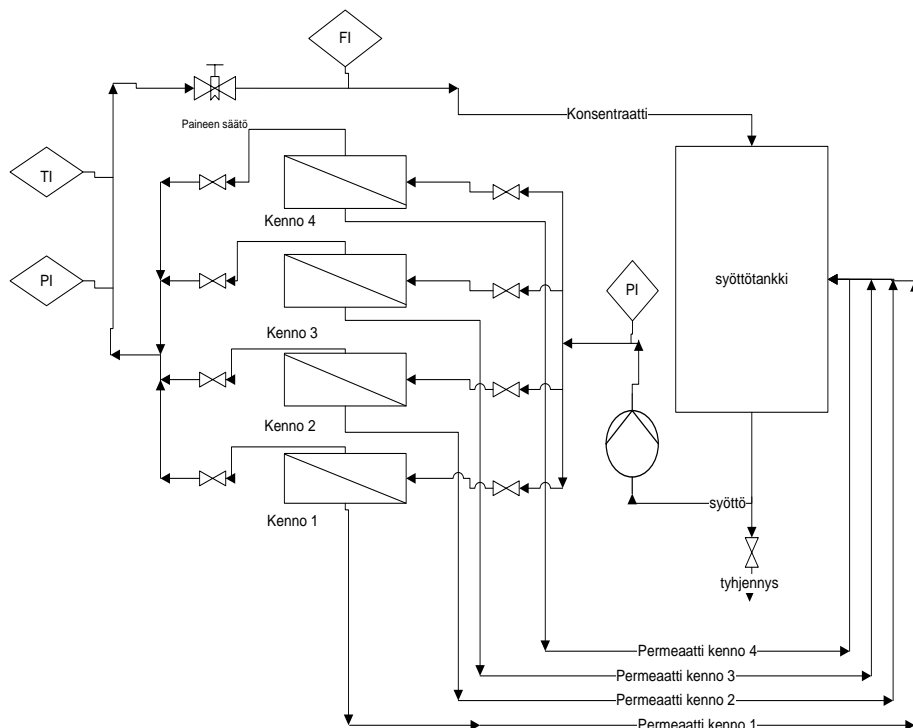
Työssä vertailtiin neljää erilaista nanosuodatus membraania. Jokaista membraania oli kaksi kappaletta. Tutkittavat membraanit olivat: NF245, Desal-5 DK, NF270 ja NTR729HG. Membraanien ominaisuuksia on esitetty taulukossa I.

**Taulukko I.** Tutkittujen membraanien ominaisuuksia.[16,17,18]

Membraani	Valmistaja	Materiaali	Cut-off ( MWCO)	max. paine	max. lämpötila	käyttö pH
NF245	Dow	Polyamidi	200-400 D	-	-	2-11(25°C)
Desal-5 DK	GE Osmonics	TF (Thin Film)	150-300 D	-	90 °C	2-10 (25°C)
NF270	Dow	Polyamidi	200-400 D	41 bar	45 °C	2-11(25°C)
NTR729HG	Nitto Denko	-	-	25 bar	45 °C	2-8

### 5.3 Mittauslaitteisto

Suodatuskokeissa käytettiin 4-kennoista cross-flow suodatinta. Sen yhden kennon leveys oli 40mm ja pituus 500mm. Laitteiston virtauskaavio on esitetty kuvassa 5.



**Kuva 5.** Suodattimen virtauskaavio.

### 5.4 Kokeiden suoritus

#### 5.4.1 Membraanien esikäsitely

Membraanien leikkauksen jälkeen niitä liotettiin yön yli ionivaihdetussa vedessä, ennen kuin ne asetettiin suodattimen kennoihin. Ennen suodatuksen aloittamista membraanit pestiin ja paineistettiin. Pesu tehtiin 0,1 v-% Ultrasil 110 liuoksella. Pesua jatkettiin 15 minuutin ajan 50 °C lämpötilassa ja 3 bar paineessa, virtausnopeuden ollessa 1 m/s. Ennen paineistusta membraanit huuhdottiin vedellä.

Membraaneja paineistettiin 60 °C lämpötilassa ja 23 bar paineessa 15 minuutin ajan. Paineistuksen aikana virtausnopeus oli 1 m/s, kuten pesun ja huuhtelun aikana.

#### **5.4.2 Mittausten suoritus**

Ennen varsinaisen valkaisu-suodoksen suodatusta mitattiin membraanien vesivuot. Mittaus tehtiin vesijohtovedellä 60 °C lämpötilassa ja 10 bar paineessa virtausnopeuden ollessa 2 m/s. Vuot mitattiin, kun suodatusta oli kulunut 0 min, 15 min, 30 min, 45 min ja 60 min. Tulokset taulukoitiin ja niiden keskiarvoista saatiin membraanien vesivuot. Vesivuon mittaus toistettiin heti varsinaisen näytteen suodatuksen ja membraanien huuhtelun jälkeen sekä seuraavana päivänä membraanien pesun jälkeen.

Valkaisu-suodoksen permeaattivuon mittaaminen tehtiin vastaavalla tavalla, kun suodatusta oli kulunut 0 min, 25 min ja 45 min. 45:n minuutin suodatuksen kohdalla permeaattivuosta otettiin näytteet, jotka säilytettiin analyysejä varten, alkuperäisen syöttönäytteen lisäksi. Muut näytteet palautettiin syöttötankkiin. Suodatuksen aikana suodoksen lämpötila oli 60 °C ja virtausnopeus 2 m/s. Aina 45:n minuutin suodatuksen jälkeen suodatuspainetta muutettiin ja sen vaikutusta vuohon tutkittiin. Käytetyt paineet olivat aluksi 5 bar, josta painetta nostettiin 10 bar, 15 bar ja 20 bar. Lopuksi palattiin vielä 5 bar paineeseen.

#### **5.5 Analyysit**

Syöttö- ja permeaattinäytteistä mitattiin niiden sähkönjohtokyky, pH, orgaanisen hiilen määrä (TOC) sekä ligniinin määrä. Johtokyky mitattiin *Konduktometer 703*, (*Knick*) laitteella. Mitattaessa näytteen lämpötila oli 25 °C. Heti johtokyvyn mittauksen jälkeen mitattiin näytteen pH *744 pH Meter*, (*Metrohm*) laitteella.

TOC analyysi tehtiin *Shimadzu TOC-L* laitteella. Jokaisesta näytteestä tehtiin kaksi rinnakkaista mittausta. Analyysiä varten syöttönäytteet suodatettiin 0,45 µm nylonsuodattimen läpi ja laimennettiin 10 kertaiseksi puhtaalla vedellä. Myös NTR729HG kalvon näytteet suodatettiin 0,45 µm nylonsuodattimella, koska ne näyttivät selkeästi sameilta. Sameus saattoi johtua esimerkiksi kalvon hajoamisesta. Muille permeaateille ei tehty mitään ennen analysointia.

Ligniinin määrää analysoitiin *UV/Vis Jasco V670* laitteella mittaamalla näytteen UV absorbanssi. Syöttönäytteet sekä NTR729HG kalvon permeaatit suodatettiin tälläkin kertaa 0,45 µm nylonsuodattimen läpi. Syöttönäytteet myös laimennettiin 20 kertaiseksi 0,1 M NaOH liuksella.

## 5.6 Käytetyt yhtälöt

Mittaus tuloksista laskettiin membraanien vuot ja permeabiliteetit näytteen suodatukselle sekä retentiot johtokyvyille, TOC:ille ja UV:lle.

Retentiot laskettiin kaavalla:

$$R = \frac{c_{\text{syöttö}} - c_{\text{permeaatti}}}{c_{\text{syöttö}}} = 1 - \frac{c_{\text{permeaatti}}}{c_{\text{syöttö}}} \quad (1)$$

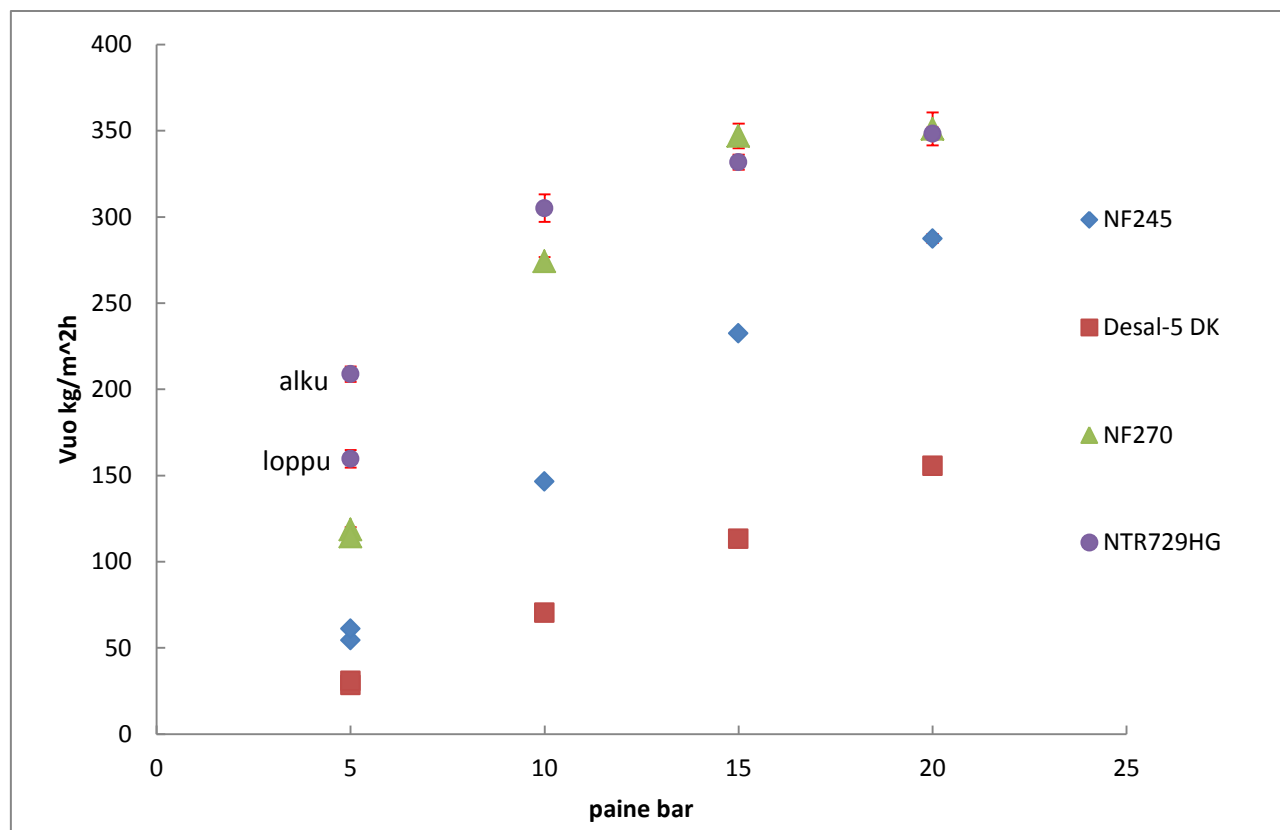
jossa  $c$  on konsentraatio

Mittausvirheet arvioitiin mittausten keskiarvon keskivirheen ja Studentin T-jakauman avulla, 95% luottamusvälein.

## 6. Tulokset

Varsinaiset mittaustulokset on esitetty liitteissä I-IV.

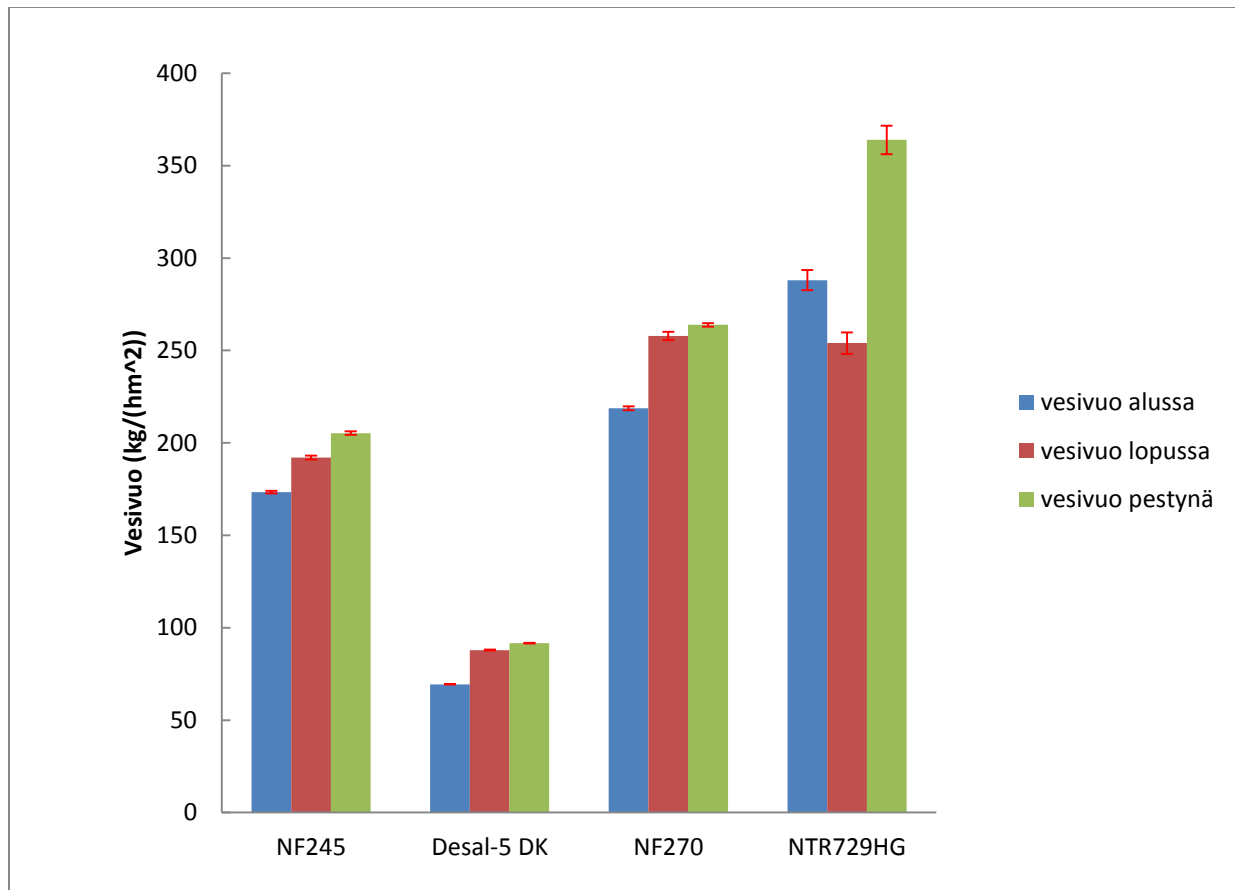
Membraanien permeaattivuot on esitetty kuvassa 6.



**Kuva 6.** Membraanien permeaattivuot. Suodatus lämpötila 60 °C ja virtausnopeus 2 m/s.

Kuvan 6 mukaan membraanien vuot olivat korkeissa paineissa varsin suuria, mikä on todellisen prosessin kannalta hyvä tilanne, kunhan foulaantuminen pysyy kurissa ja retentiot korkeina. NTR729HG membraanin vuo pienenee ensimmäisenä ja viimeisenä suoritettujen 5 bar suodatuksien välillä on noin 60 kg/(m<sup>2</sup>h), joka on todella suuri muutos. Se voi johtua membraanin foulaantumisesta.

Membraanien vesivuon muutokset suodatuksen aikana ja pesun jälkeen ovat esitetty kuvassa 7 .



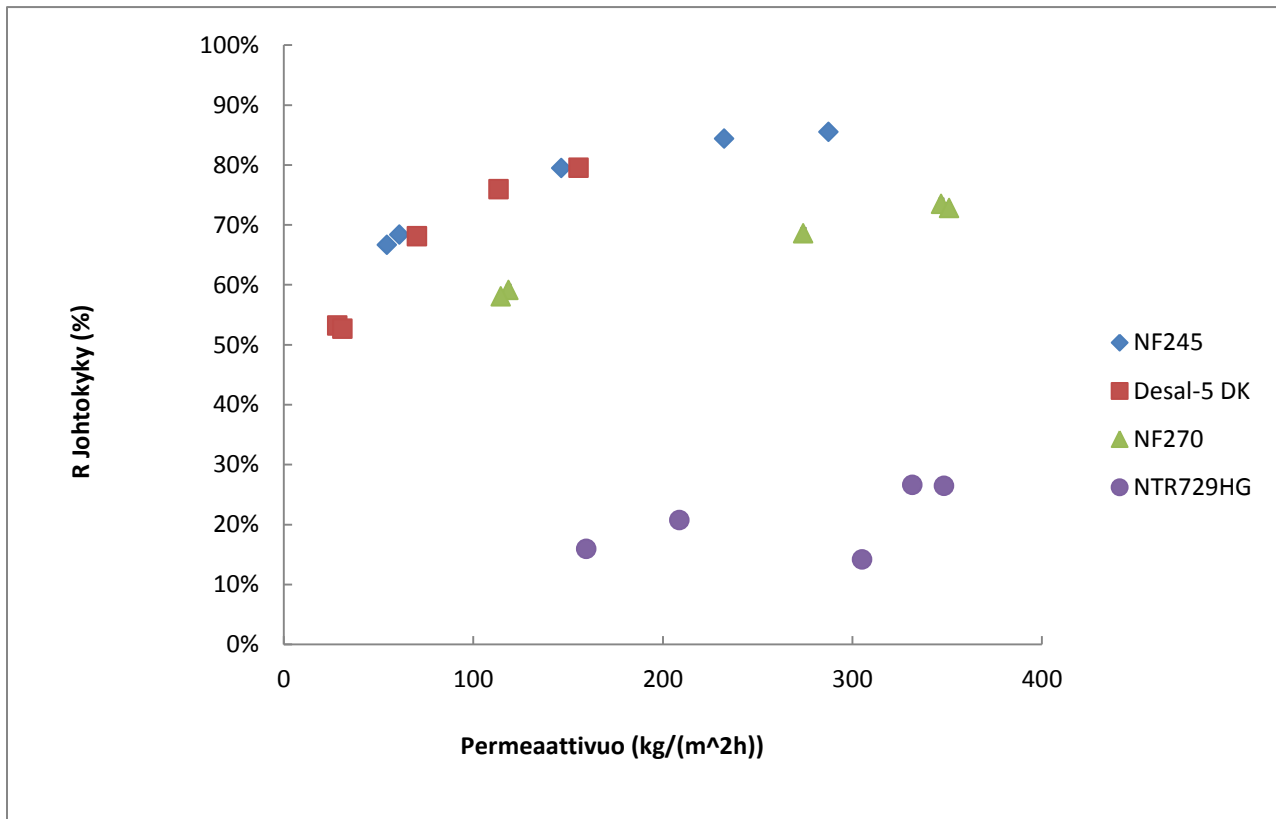
**Kuva 7 .** Membraanien vesivuoiden muutokset.

Kuvista 6 ja 7 nähtävien vesi- ja permeaattivuon arvojen muutosten perusteella membraaneissa tapahtuu muutoksia suodatuksen aikana. NF245, Desal-5 DK ja NF270 membraanien vesivuot ovat kasvaneet suodatuksen jälkeen, mikä voi johtua membraanien modifioitumisesta suodatuksen aikana. Membraanien modifikaatiota voi tapahtua esimerkiksi korkean pH:n, lämpötilan ja suodoksen sisältämien suolojen takia.[19] Lisäksi korkea pH lisää membraanien hydrofiilisyyttä, jolloin vuot kasvavat [20].

NTR729HG membraanin vesivuo suodatuksen jälkeen on pienempi kuin ennen suodatusta. Se viittaa membraanin foulaantumiseen.

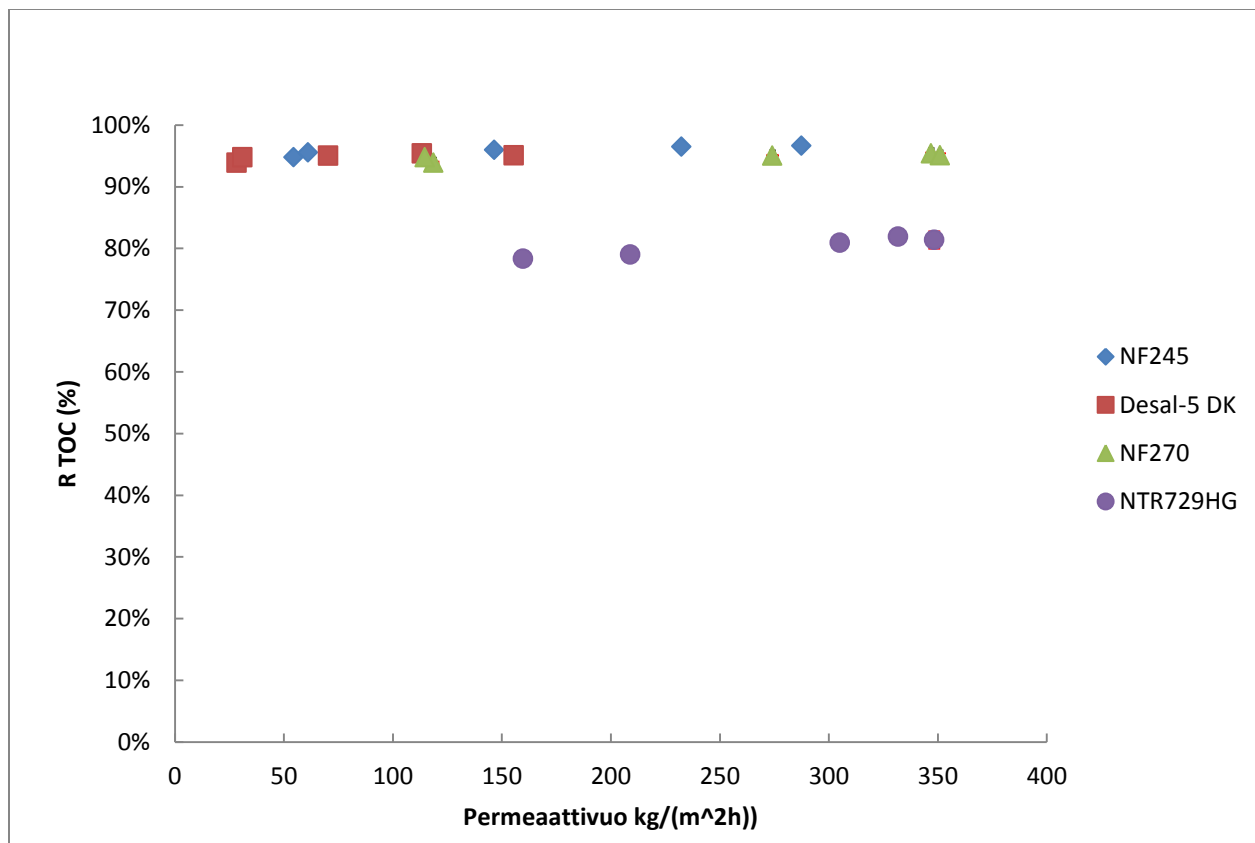
Desal-5 DK oli cut-off:in (MWCO) mukaan tutkituista membraaneista tiukin ja sen vuot ovat myös kuvien 6 ja 7 mukaan kaikista pienimmät.

Membranien retentiot johtokyvyille, TOC:ille ja ligniinille (UV) ovat esitettyinä kuvissa 8, 9 ja 10.



**Kuva 8.** Membranien johtokyvyn retentiot. Suodatus lämpötila 60 °C, virtausnopeus 2 m/s ja paineet 5-20 bar.

Kuvan 8 mukaan parhaat retentiot johtokyvyn osalta on NF245 ja Desal-5 Dk membraaneilla. NF270 membraanin retentiot jäivät n. 10 % niistä. Johtokyvyn osalta tutkittujen membranien retentiot olivat selkeästi korkeampia kuin aiemmin tutkituilla. Paitsi NTR729HG membraanilla jonka retentio jäi johtokyvyn kohdalla huomattavan alhaiseksi.[8,9]



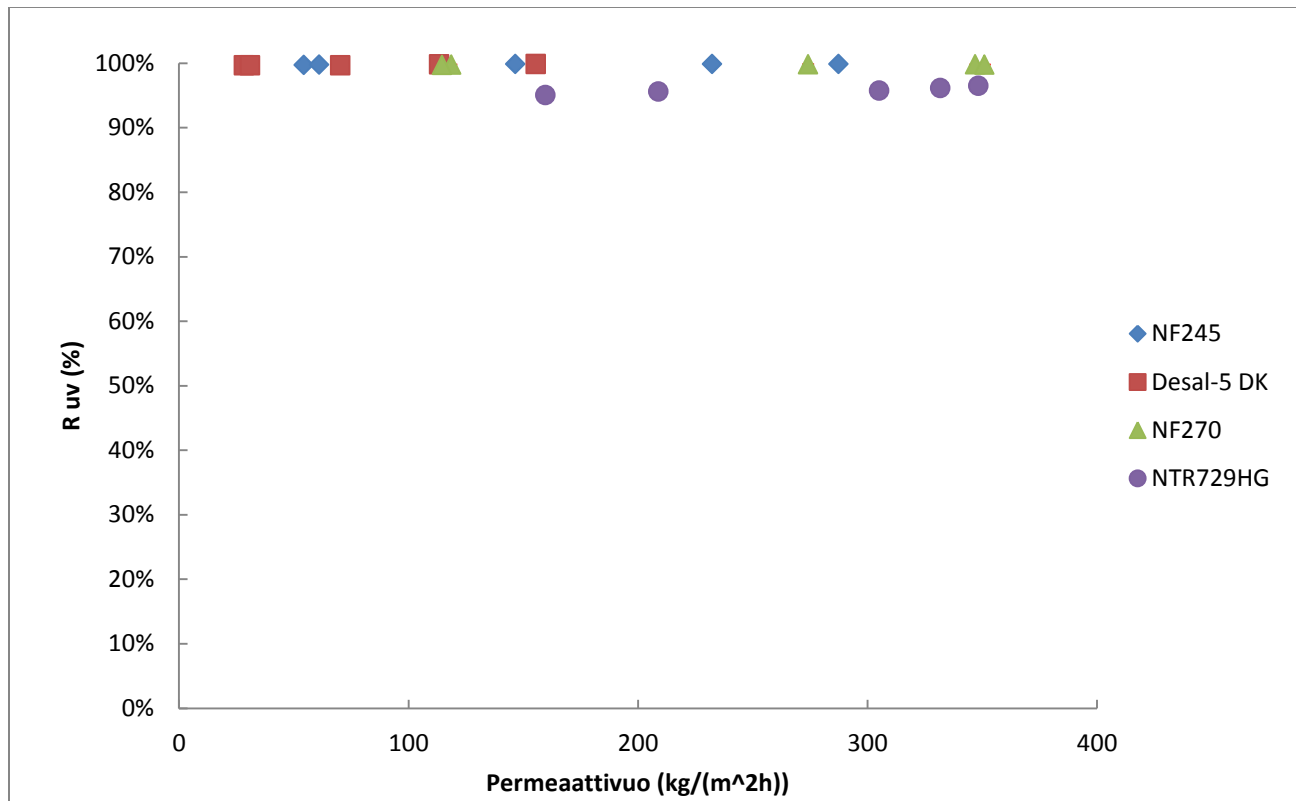
**Kuva 9.** Membraanien retentiot TOC:ille. Suodatus lämpötila 60 °C, virtausnopeus 2 m/s ja paineet 5-20 bar.

Kuvan 9 mukaan TOC retentiossa NF245, NF270 ja Desal-5 DK pääsivät yli 90 % tarkkuuteen, kun taas NTR729HG:n retentiot jäivät n. 80 %. Aiemmissä tutkimuksissa nanokalvoilla on päästy juuri 90 % tarkkuuksiin.[8,9]

NTR729HG membraanin ja NF270 kalvon muita heikommat tulokset selittyvät membraanien pH:n ja lämpötilan kestävyydellä. NTR729 membraanien normaalikäytön pH alue on n.2-8 [17], joten alkalisen valkaisu-suodoksen yli 11 oleva pH näyttää aiheuttavan sille ongelmia. NF270 membraanille suositellut käyttölämpötila ja pH ovat enintään n.45 °C ja 10.[16]

NTR729HG membraani on saattanut hajota suodatuksen aikana tai se ei ollut kunnolla paikoillaan kennossa, jolloin tulokset epäluotettavia. Membraanilta otettut permeaattinäytteet olivat selkeästi sameita muiden membraanien permeaatteihin verrattuna.





**Kuva 10.** Membraanien retentiot UV-absorbanssille. Suodatus lämpötila 60 °C, virtausnopeus 2 m/s ja paineet 5-20 bar.

Kuvan 10 mukaan kaikkien tutkittujen membraanien retentiot ligniinille olivat yli 95 %. NTR729HG:ta lukuun ottamatta jopa yli 98 %. Membraanien retentiot ligniinille olivat joka tapauksessa todella hyviä, vaikkakin varsin odotetusti. Ligniinin suodokseen muodostamat yhdisteet ovat yleensä molekyylimassaltaan suuria eli yli 1000 Da [5], joten niiden hyvä erotus nanosuodatuksella oli odotettavissa.

Kokeiden aikana suodoksen pH:ssa ei tapahtunut merkittäviä muutoksia.

## 7. Yhteenveto ja johtopäätökset

Todellisessa prosessissa puhdistettavan suodoksen määrä on suuri, joten membraanilta halutaan suuret vuot. Kierrätettävän veden tulee kuitenkin olla riittävän puhdasta ja erityisesti ligniinin ja orgaanisten aineiden tehokas poistaminen on tärkeää, jotta tuotettavan sellun laatu ei kärsi. Myös epäorgaanisia suoloja halutaan poistaa, koska ne voivat esimerkiksi saostua laitteiston pinnoille ja näin heikentää sen tehoa ja kestävyyttä.

Tutkituilla kalvoilla päästiin hyvin vertailu kelpoisiin retentioihin aiempiin tutkimuksiin nähden. Tutkitut kalvot olivat monilla alueilla parempia, kuin aiemmin tutkitut. Parhaita retentioita tutkituista kalvoista saivat NF245 ja Desal-5 DK kalvot. NF270 on kaikissa muissa paitsi johtokyvyn retentiossa niiden tasolla, kun taas NTR729 kalvon retentiot ovat jokaisella tutkitulla alueella selkeästi heikoimmat.

Suurimmat vuot (sekä vesi että valkaisu-jätevedenvuo) puolestaan ovat NTR729 ja NF270 kalvoilla. Myös NF245 kalvon vuot ovat selkeästi suurempia kuin Desal-5 DK kalvolla.

Tutkituista membraaneista parhaiten prosessiin soveltuvalta vaikuttaa NF245 membraani. Sen vuo on kohtalaisen suuri ja sen erotustehokkuus on kaikille mainituille yhdisteille hyvä. NF270 membraanilla on suuremmat vuot kuin NF245:llä, mutta se häviää erotustehokkuudessa, erityisesti epäorgaanisten aineiden osalta. Desal-5 DK:n retentiot ovat myöskin hyviä, mutta sen vuot ovat selkeästi pienempiä kuin muilla tutkituilla membraaneilla.

NTR729HG membraanilla on suurimmat vuot, mutta sen retentiot ovat heikompia kuin muilla. Membraanissa näkyy merkkejä foulaantumisesta tai se on saattanut hajota suodatuksen aikana.

## 8. Lähteet

1. **UPM Kymi.** *Ympäristön suojelun kehitys 2012.* Verkkodokumentti, viitattu 30.7.14.

Saatavilla [http://www.upm.com/EN/RESPONSIBILITY/Principles-and-Performance/reports/Documents/EMAS2012/Kymi\\_EMAS\\_2012\\_FI.pdf](http://www.upm.com/EN/RESPONSIBILITY/Principles-and-Performance/reports/Documents/EMAS2012/Kymi_EMAS_2012_FI.pdf)

2. **Seppälä, M; Klemetti, U; Kortelainen, V; Lyytikäinen, J; Siitonen, H ja Sironen, R.** 2005. *Paperimassan valmistus.* 3. painos. Saarijärvi: Gummerus Kirjapaino.

3. **Gullichsen, S. ja Fogeholm C.** 1999. *Papermaking Science and Technology 6: Chemical Pulping.* Jyväskylä: Gummerus Printing.

4. **Shukla, S; Kumar, V; Kim, T ja Bansal, M.** 2013. *Membrane filtration of chlorination and extraction stage bleach plant effluent in Indian paper Industry.* Clean Technologies and Environmental Policy, vol. 15, pp. 235-243.

5. **Bajpai, P.** 2013. *Bleach Plant Effluents from the Pulp and Paper Industry.* Springer International Publishing

6. **Mulder, M.** 1996. *Basic Principles of Membrane Technology.* 2. painos. Hollanti, Kluwer Academic Publishers

7. **GEA Filtration.** *Cross-flow filtration spectrum.* Verkkodokumentti, viitattu 18.9.14  
Saatavilla [http://www.geafiltration.com/technology/cross\\_flow\\_filtration.asp](http://www.geafiltration.com/technology/cross_flow_filtration.asp)

8. **Rosa, M. ja de Pinho, M.** 1994. *The role of ultrafiltration and nanofiltration on the minimisation of the environmental impact of bleached pulp effluents.* Journal of membrane science, vol. 102, pp. 155-161.

9. **Bindoff, A; Davies, C; Kerr, C ja Buckley, C.** 1987. *The nanofiltration and reuse of effluent from the caustic extraction stage of wood pulping.* Desalination, vol. 67, pp. 455-465.

10. **Al-Amoudi, A.** 2010. *Factors affecting natural organic matter (NOM) and scaling fouling in NF membranes: A review.* Desalination, vol. 259, pp.1-10.

- 11. Guo, W. Li, J ja Ngoa, H.** 2012. *A mini-review on membrane fouling*. Bioresource Technology, vol. 122, pp. 27-34
- 12. Puro, L.** 2011. *Identification of extractives and polysaccharides as foulants in membrane filtration of pulp and paper mill effluents*. Väitöskirja. Lappeenrannan teknillinen yliopisto.
- 13. Nanda, D; Li, Y; Tung, K; Lin, N ja Chuang, C.** 2010. *Effect of pH on membrane morphology, fouling potential, and filtration performance of nanofiltration membrane for water softening*. Journal of Membrane Science, vol. 349, pp. 411-420.
- 14. Mänttäre, M; Pihlajanmäki, A; Kaipainen, E ja Nyström, M.** 2002. *Effect of temperature and membrane pre-treatment by pressure on the filtration properties of nanofiltration membranes*. Desalination, vol. 145, pp. 81-86.
- 15. Nimmerfroh, N.** 1995. *The German approach to the closed-cycle sulphite mill development and implementation: how changing to a magnesium base helped PWA*. Pulp & Paper Canada, vol.96, pp. 120-126.
- 16. Mänttäre, M; Pekuri, T ja Nyström, M.** 2004. *NF270, a new membrane having promising characteristics and being suitable for treatment of dilute effluents from the paper industry*. Journal of Membrane Science, vol. 242, pp. 107-116.
- 17. Somicon AG.** *Nitto Standard Spiral Wound Membrane List*. Verkkodokumentti viitattu 26.9.14 saatavilla <http://www.somicon.com/download/Nitto.pdf>.
- 18. Sterlitech.** *Nanofiltration (NF) Membranes*. Verkkodokumentti viitattu 26.6.14 saatavilla <http://www.sterlitech.com/membrane-process-development/flat-sheet-membranes/nanofiltration-nf-membrane/nanofiltration-nf-membrane-ymnf2703001.html>
- 19. Nilson, M; Trägårdh, G; Östergren, K.** 2008. *The influence of pH, salt and temperature on nanofiltration performance*. Journal of Membrane Science, vol.312, pp.97-106.
- 120. Mänttäre, M; Pihlajanmäki, A; Nyström, M.** 2006. *Effect of pH on hydrophilicity and charge and their effect on the filtration efficiency of NF membranes at different pH*. Journal of Membrane Science, vol.280, pp.311-320.

### Mittaukset johtokyvyn ja pH:n mittauksista

Koe 1						
				syöttöpaine 5(1) bar		
	johtokyky ( $\mu\text{s}/\text{cm}$ )	pH		kalvo/kenno	johtokyky ( $\mu\text{s}/\text{cm}$ )	pH
alk. syöttö	3937	11,57		NF245 1	1166	11,52
syöttö 5(1)	3608	11,52		NF245 2	1238	11,54
syöttö 10	3549	11,48		Desal-5 DK 3	1719	11,67
syöttö 15	3649	11,46		Desal-5 DK 4	1656	11,67
syöttö 20	3696	11,43				
syöttö 5(2)	3828	11,4				

syöttöpaine 10 bar				syöttöpaine 15 bar		
kalvo/kenno	johtokyky ( $\mu\text{s}/\text{cm}$ )	pH		kalvo/kenno	johtokyky ( $\mu\text{s}/\text{cm}$ )	pH
NF245 1	701,6	11,28		NF245 1	553,6	11,18
NF245 2	754,9	11,34		NF245 2	585,9	11,39
Desal-5 DK 3	1162	11,57		Desal-5 DK 3	885,3	11,39
Desal-5 DK4	1103	11,53		Desal-5 DK 4	868,1	11,37

syöttöpaine 20 bar				syöttöpaine 5(2) bar		
kalvo/kenno	johtokyky ( $\mu\text{s}/\text{cm}$ )	pH		kalvo/kenno	johtokyky ( $\mu\text{s}/\text{cm}$ )	pH
NF245 1	515,6	11,1		NF245 1	1190	11,41
NF245 2	554,6	11,11		NF245 2	1229	11,45
Desal-5 DK 3	767,1	11,29		Desal-5 DK 3	1807	11,6
Desal-5 DK 4	746,9	11,3		Desal-5 DK 4	1816	11,62

## LIITE I (2/2)

koe 2						
				syöttöpaine 5(1) bar		
	johtokyky ( $\mu\text{s/cm}$ )	pH		kalvo/kenno	johtokyky ( $\mu\text{s/cm}$ )	pH
alk. syöttö	4175	11,62		NF2701	1584	11,68
syöttö 5(1)	3914	11,58		NF270 2	1613	11,66
syöttö 10	3664	11,52		NTR729HG 3	3025	11,7
syöttö 15	3794	11,5		NTR729HG 4	3179	11,71
syöttö 20	3754	11,48				
syöttö 5(2)	3852	11,45				

syöttöpaine 10 bar				syöttöpaine 15 bar		
kalvo/kenno	johtokyky ( $\mu\text{s/cm}$ )	pH		kalvo/kenno	johtokyky ( $\mu\text{s/cm}$ )	pH
NF270 1	1145	11,49		NF270 1	1047	11,39
NF270 2	1155	11,49		NF270 2	961,6	11,4
NTR729HG 3	3115	11,74		NTR729HG 3	2690	11,67
NTR729HG 4	3174	11,67		NTR729HG 4	2876	11,69

syöttöpaine 20 bar				syöttöpaine 5(2) bar		
kalvo/kenno	johtokyky ( $\mu\text{s/cm}$ )	pH		kalvo/kenno	johtokyky ( $\mu\text{s/cm}$ )	pH
NF270 1	1066	11,42		NF270 1	1618	11,6
NF270 2	975,4	11,38		NF270 2	1613	11,56
NTR729HG 3	2680	11,68		NTR729HG 3	3195	11,59
NTR729HG 4	2841	11,67		NTR729HG 4	3280	11,59

**Mittaustulokset permeaatti- ja vesivuoista**

KOE 1			
kenno	membraani	kuppi	paino
1	NF245	1	101,12
2	NF245	2	93,98
3	Desal-5 DK	3	103,95
4	Desal-5 DK	4	103,77

vesivuot näyte+kuppi g						
alussa	Kalvo	0 min	15 min	30 min	45 min	60 min
	NF245 k1	159,89	160,39	160,38	159,39	159,29
	NF245 k2	150,97	151,62	150,93	150,03	150,65
	Desal-5 DK k3	127,17	127,01	127,1	126,69	126,86
	Desal-5 DK k4	127,26	127,08	126,96	126,64	126,81
	paine in/out bar	10,1/9,9	10,1/9,9	10,0/9,9	10,0/9,9	10,0/9,9
	lämpötila °C	57,9	58,1	58,2	58,3	58,4
lopussa	kenno	0 min	15 min	30 min	45 min	60 min
	NF245 k1	168,19	166,71	165,68	165,6	163,89
	NF245 k2	159,04	157,6	156,73	157,09	155,07
	Desal-5 DK k3	133,94	133,39	133,05	133,17	132,85
	Desal-5 DK k4	133,87	133,33	132,69	132,73	132,46
	paine in/out bar	10,1/10,0	10,1/10,0	10,1/10,0	10,1/10,0	10,1/10,0
	lämpötila °C	57,8	58,4	58,6	58,6	58,4
seuraava päivä	kenno	0 min	15 min	30 min	45 min	60 min
	NF245 k1	172,56	171,84	170,54	169,67	169,7
	NF245 k2	163,55	163,02	161,48	160,76	160,81
	Desal-5 DK k3	135,19	134,51	134,83	134,34	134,43
	Desal-5 -DK k4	134,69	134,51	134,42	133,97	134,06
	paine in/out bar	10,2/10,0	10,1/9,9	10,1/9,9	10,1/9,9	10,1/9,9
	lämpötila °C	58	58,1	58,3	58,4	58,5

LIITE II (2/4)

permeabiliteetti vuot näyte+kuppi g							
	syöttö 5(1)				syöttö 10		
Kalvo	0 min	25 min	45 min	Kalvo	0 min	25 min	45 min
NF245 k1	118,96	119,3	119,87	NF245 k1	149,38	151,54	151,92
NF245 k2	111,55	112,01	112,34	NF245 k2	140,05	142,07	143,4
Desal-5 DK k3	112,75	113,62	113,95	Desal-5 DK k3	127,39	127,55	127,64
Desal-5 DK k4	112,51	113,45	113,59	Desal-5 DK k4	126,8	127,18	127,22
paine in/out bar	5,0/4,8	5,0/4,8	5,0/4,8	paine in/out bar	10,1/9,9	10,1/9,9	10,1/9,9
lämpötila °C	55,8	57,7	58,2	lämpötila °C	58,5	58,5	58,8
	syöttö 15				syöttö 20		
Kalvo	0 min	25 min	45 min	Kalvo	0 min	25 min	45 min
NF245 k1	180,37	178,33	178,46	NF245 k1	201,19	197,29	195,36
NF245 k2	172,18	170,57	170,12	NF245 k2	192,73	188,14	185,45
Desal-5 DK k3	141,16	142,28	142,04	Desal-5 DK k3	156,08	156,11	155,37
Desal-5 DK k4	140,69	141,99	141,63	Desal-5 DK k4	155,6	155,96	155,05
paine in/out bar	15,1/14,9	15,1/14,9	15,1/14,9	paine in/out bar	20,0/19,9	20,0/19,9	20,0/19,9
lämpötila °C	58,8	59	59,3	lämpötila °C	59,4	59,5	59,8
	syöttö 5(2)						
Kalvo	0 min	25 min	45 min				
NF245 k1	121,36	121,56	121,63				
NF245 k2	114,18	114,26	114,46				
Desal-5 DK k3	114,42	114,27	114,25				
Desal-5 DK k4	114,14	114,02	113,94				
paine in/out bar	5,1/4,9	5,1/4,9	5,1/4,9				
lämpötila °C	59	58	58,1				



KOE 2			
kenno	membraani	kuppi	paino (g)
1	NF270	1	101,12
2	NF270	2	93,98
3	NTR729HG	3	103,95
4	NTR729HG	4	103,77

Vesivuo näyte+kuppi g						
alussa	Kalvo	0 min	15 min	30 min	45 min	60 min
	NF270 k1	175,18	175,81	173,62	173,14	171,55
	NF270 k2	167,55	166,43	166,54	169,95	164,87
	NTR729HG k3	204,14	198,02	192,62	188,74	185,6
	NTR729HG k4	215,85	209,74	204,91	201,07	197,82
	paine in/out bar	10,1/9,9	10,0/9,9	10,0/9,9	10,0/9,9	10,0/9,8
	lämpötila °C	57,7	58,2	58,5	58,5	58,6
lopussa	Kalvo	0 min	15 min	30 min	45 min	60 min
	NF270 k1	193,33	189,27	186,05	184,76	182,88
	NF270 k2	185,87	181,68	178,65	177,5	174,87
	NTR729HG k3	198,89	184	191,38	175,86	174,67
	NTR729HG k4	203,61	191	199,88	183,53	182,35
	paine in/out bar	10,1/9,9	10,1/9,9	10,1/9,9	10,1/9,9	10,1/9,9
	lämpötila °C	58	58,4	58,5	58,5	58,5
seuraava päivä	Kalvo	0 min	15 min	30 min	45 min	60 min
	NF270 k1	191,85	189,63	188,8	188,49	186,84
	NF270 k2	183,84	182,79	182,14	181,04	179,64
	NTR729HG k3	241,81	226,26	216,72	212,5	207,95
	NTR729HG k4	248,89	233,46	229,79	219,21	215,09
	paine in/out bar	10,2/10,0	10,1/10,0	10,2/10,0	10,2/10,0	10,2/10,0
	lämpötila °C	58	58,2	58,4	58,5	58,5

LIITE II( 4/4)

permeaattivuot näyte+kuppi g							
syöttö 5(1) bar				Syöttö 10 bar			
Kalvo	0 min	25 min	45 min	kenno	0 min	25 min	45 min
NF270 k1	139,04	142,09	141,83	NF270 k1	197,29	191,47	191,61
NF270 k2	130,76	134,12	134,69	NF270 k2	187,97	182,3	182,93
NTR729HG k3	167,36	169,75	168,97	NTR729HG k3	211,68	198,17	195,97
NTR729HG k4	179,2	178,6	176,96	NTR729HG k4	221,83	204,77	200,94
paine in/out bar	5,1/4,9	5,0/4,8	5,0/4,8	paine in/out bar	10,1/10,0	10,1/10,0	10,2/10,0
lämpötila	55,4	57,7	58,1	lämpötila	58,4	58,4	58,6

	syöttö 15 bar				syöttö 20 bar		
Kalvo	0 min	25 min	45 min	Kalvo	0 min	25 min	45 min
NF270 k1	226,04	211,43	206,77	NF270 k1	222,57	207,04	204,26
NF270 k2	221,38	208,53	205,03	NF270 k2	229,3	213,88	210,3
NTR729HG k3	220,06	212,11	209,45	NTR729HG k3	225,25	216,87	216,01
NTR729HG k4	221,96	212,24	210,87	NTR729HG k4	225,58	218,23	217,87
paine in/out bar	15,1/15,0	15,1/15,0	15,2/15,0	paine in/out bar	20,1/19,9	20,1/20,0	20,2/20,0
lämpötila	58,7	58,9	58,9	lämpötila	59,4	59,4	59,5
	syöttö 5(2) bar						
Kalvo	0 min	25 min	45 min				
NF270 k1	139,66	139,65	139,54				
NF270 k2	131,57	132,5	131,61				
NTR729HG k3	148,82	159,98	153,74				
NTR729HG k4	153,97	166,49	159,58				
paine in/out bar	5,1/4,9	5,1/4,9	5,1/4,9				
lämpötila	58,6	57,7	57,8				

**TOC mittaustulokset**

TOC/ASI/IC Unit/	10.7.2014 8:37				
Anal,	Sample Name	Result( TOC)	Result(TC)	Result(IC)	Laimennus
TC	water		0,1773		
TC	TCcontrol		40,36		
IC	lcstd			39,61	
TOC	syöttö alk 1a	113,2	121,5	8,22	10
TOC	syöttö alk 1b	114	122,3	8,30	10
TOC	syöttö 5(1) 1a	108,20	116,1	7,92	10
TOC	syöttö 5(1) 1b	101,10	109,1	7,99	10
TOC	syöttö 10 1a	105,40	113,7	8,24	10
TOC	syöttö10 1b	104,00	112,5	8,50	10
TOC	syöttö 15 1a	110,70	122,8	12,05	10
TOC	syöttö 15 1b	105,10	117,1	11,99	10
TOC	syöttö 20 1a	114,60	124,2	9,62	10
TOC	syöttö 20 1b	106,10	116	9,89	10
TOC	syöttö 5(2) 1a	113,30	123,7	10,45	10
TOC	syöttö 5(2) 1b	110,10	120,8	10,74	10
TOC	syöttö alk 2a	106,60	116,5	9,87	10
TOC	syöttö alk 2b	114,30	124,2	9,92	10
TOC	syöttö 5(1) 2a	104,70	114,3	9,57	10
TOC	syöttö 5(1) 2b	97,79	107,5	9,68	10
TOC	syöttö 10 2a	105,50	115,5	9,95	10
TOC	syöttö 10 2b	102,40	112,6	10,23	10
TOC	syöttö 15 2a	106,10	116,6	10,52	10
TOC	syöttö 15 2b	110,40	120,9	10,45	10
TOC	syöttö 20 2a	111,00	122,2	11,16	10
TOC	syöttö 20 2b	92,28	101,9	9,60	10
TOC	syöttö 5(2) 2a	117,10	128,9	11,85	10
TOC	syöttö 5(2) 2b	121,00	133	11,92	10
TC	TCcontrol		42,06		
TC	water		0,7151		

TOC/ASI/IC Unit/	8.7.2014 9:07				
Anal,	Sample Name	Sample ID	Result(TOC)	Result(TC)	Result(IC)
TC	water			0,5778	
TC	TCcontrol			39,32	
IC	Icstd				37,25
TOC	NF245 k1 5(1) a		53,4	62,15	8,751
TOC	NF245 k1 5(1) b		53,82	63,3	9,485
TOC	NF245 k1 10 a		41,41	47,85	6,444
TOC	NF245 k1 10 b		41,77	48,46	6,687
TOC	NF245 k1 15 a		37,8	43,82	6,012
TOC	NF245 k1 15 b		38,42	44,35	5,928
TOC	NF245 k1 20 a		36,53	42,92	6,394
TOC	NF245 k1 20 b		36,37	42,46	6,09
TOC	NF245 k1 5(2) a		50,92	62,99	12,07
TOC	NF245 k1 5(2) b		48,34	61,32	12,98
TOC	NF245 k2 5(1) a		54,43	66,59	12,16
TOC	NF245 k2 5(1) b		56,97	69,74	12,78
TOC	NF245 k2 10 a		43,29	52,31	9,023
TOC	NF245 k2 10 b		42,91	51,92	9,018
TOC	NF245 k2 15 a		37,78	46,05	8,272
TOC	NF245 k2 15 b		37,94	46,3	8,356
TOC	NF245 k2 20 a		37,52	45,58	8,051
TOC	NF245 k2 20 b		36,99	45,34	8,353
TOC	NF245 k2 5(2) a		49,46	66,47	17,01
TOC	NF245 k2 5(2) b		50,56	65,57	15,02
TOC	Desal 5 DK k3 5(1) a		68,42	89,32	20,9
TC	TCcontrol			39,36	
TOC	Desal 5 DK k3 5(1) b		64,58	87,19	22,61

TOC	Desal 5 DK k3 10 a		51,07	66,33	15,26
TOC	Desal 5 DK k3 10 b		51,58	68,07	16,5
TOC	Desal 5 DK k3 15 a		46,32	60,64	14,32
TOC	Desal 5 DK k3 15 b		47,18	61,46	14,28
TOC	Desal 5 DK k3 20 a		41,42	54,3	12,88
TOC	Desal 5 DK k3 20 b		41,58	54,59	13,01
TOC	Desal 5 DK k3 5(2) a		72,92	101,1	28,19
TOC	Desal 5 DK k3 5(2) b		74,99	103,8	28,83
TOC	Desal 5 DK k4 5(1) a		67,79	92,76	24,97
TOC	Desal 5 DK k4 5(1) b		61,02	85,64	24,62
TOC	Desal 5 DK k4 10 a		49,66	67,95	18,29
TOC	Desal 5 DK k4 10 b		51,3	69,48	18,18
TOC	Desal 5 DK k4 15 a		44,2	59,62	15,41
TOC	Desal 5 DK k4 15 b		43,79	59,46	15,67
TOC	Desal 5 DK k4 20 a		41,98	56,18	14,2
TOC	Desal 5 DK k4 20 b		41,5	55,71	14,21
TOC	Desal 5 DK k4 5(2) a		71,03	101,4	30,41
TOC	Desal 5 DK k4 5(2) b		71	100,8	29,85
TC	TCcontrol			41,9	

TOC/ASI/IC Unit/	11.7.2014 8:19				
Anal,	Sample Name	Sample ID	Result(TOC)	Result(TC)	Result(IC)
TC	water			1,057	
TC	TCcontrol			40,18	
IC	Icstd				46,8
TOC	NF270 k1 5(1) a		61,26	70,75	9,492
TOC	NF270 k1 5(1) b		62,42	71,8	9,378
TOC	NF270 k1 10 a		51,53	59,2	7,673

TOC	NF270 k1 10 b		41,77	48,46	6,687
TOC	NF270 k1 15 a		37,8	43,82	6,012
TOC	NF270 k1 15 b		38,42	44,35	5,928
TOC	NF270 k1 20 a		36,53	42,92	6,394
TOC	NF270 k1 20 b		36,37	42,46	6,09
TOC	NF270 k1 5(2) a		50,92	62,99	12,07
TOC	NF270 k1 5(2) b		48,34	61,32	12,98
TOC	NF270 k2 5(1) a		54,43	66,59	12,16
TOC	NF270 k2 5(1) b		56,97	69,74	12,78
TOC	NF270 k2 10 a		43,29	52,31	9,023
TOC	NF270 k2 10 b		42,91	51,92	9,018
TOC	NF270 k2 15 a		37,78	46,05	8,272
TOC	NF270 k2 15 b		37,94	46,3	8,356
TOC	NF270 k2 20 a		37,52	45,58	8,051
TOC	NF270 k2 20 b		36,99	45,34	8,353
TOC	NF270 k2 5(2) a		49,46	66,47	17,01
TOC	NF270 k2 5(2) b		50,56	65,57	15,02
TOC	TCcontrol		68,42	89,32	20,9
TC	NTR729HG k3 5(1) a			39,36	
TOC	NTR729HG k3 5(1) b		64,58	87,19	22,61
TOC	NTR729HG k3 10 a		51,07	66,33	15,26
TOC	NTR729HG k3 10 b		51,58	68,07	16,5
TOC	NTR729HG k3 15 a		46,32	60,64	14,32
TOC	NTR729HG k3 15 b		47,18	61,46	14,28
TOC	NTR729HG k3 20 a		41,42	54,3	12,88
TOC	NTR729HG k3 20 b		41,58	54,59	13,01
TOC	NTR729HG k3 5(2) a		72,92	101,1	28,19
TOC	NTR729HG k3 5(2) b		74,99	103,8	28,83
TOC	NTR729HG k4 5(1) a		67,79	92,76	24,97
TOC	NTR729HG k4 5(1) b		61,02	85,64	24,62
TOC	NTR729HG k4 10 a		49,66	67,95	18,29
TOC	NTR729HG k4 10 b		51,3	69,48	18,18
TOC	NTR729HG k4 15 a		44,2	59,62	15,41
TOC	NTR729HG k4 15 b		43,79	59,46	15,67
TOC	NTR729HG k4 20 a		41,98	56,18	14,2
TOC	NTR729HG k4 20 b		41,5	55,71	14,21
TOC	NTR729HG k4 5(2) a		71,03	101,4	30,41
TOC	NTR729HG k4 5(2) b		71	100,8	29,85
TC	TCcontrol			41,9	

**UV/VIS mittaustulokset**

Syöttönäytteet kokeista 1. ja 2., sekä permeaattinäytteet kokeen 2. kennoilta 3. ja 4. (NTR729HG)

Creation date,4.7.2014 13:59		
Instrument name,Jasco		
Model name,V-670		
Serial No.,B085161154		
ROM version,1.32.02		
Parameter		file,C:\Program
Files\JASCO\SpectraManager\samples\methods\LIGNINalkaline.uvw		
Photometric mode,Abs		
UV/Vis bandwidth,2.0 nm		
NIR bandwidth,8.0 nm		
Response,Medium		
Wavelength-1,280.0 nm		
Change source at,340 nm		
Change grating at,850 nm		
Light source,D2/WI		
Dark correction,Off		
Sample Name	laimennus	280.0 nm
1,Blank-1	1	0,0089
alk. syöttö 1a	20	1,2609
alk. syöttö 1 b	20	1,324
syöttö 5(1) 1a	20	1,2004
syöttö 5(1) 1b	20	1,2044
syöttö 10 1a	20	1,2206
syöttö 10 1b	20	1,2293
syöttö 15 1a	20	1,28
syöttö 15 1b	20	1,2755
syöttö 20 1a	20	1,2971
syöttö 20 1b	20	1,3028
syöttö 5(2) 1a	20	1,3059
syöttö 5(2) 1b	20	1,3625

## LIITE IV (2/5)

alk. syöttö 2a	20	1,3054
alk. syöttö 2b	20	1,3028
syöttö 5(1) 2a	20	1,2167
syöttö 5(1) 2b	20	1,2166
syöttö 10 2a	20	1,1896
syöttö 10 2b	20	1,1925
syöttö 15 2a	20	1,2458
syöttö 15 2b	20	1,2484
syöttö 20 2a	20	1,292
syöttö 20 2b	20	1,2939
syöttö 5(2) 2a	20	1,394
syöttö 5(2) 2b	20	1,3871
NTR729HG k3 5(1) a	1	0,947
NTR729HG k3 5(1) b	1	0,9274
NTR729HG k3 10 a	1	0,8714
NTR729HG k3 10 b	1	0,8879
NTR729HG k3 15 a	1	0,8335
NTR729HG k3 15 b	1	0,8393
NTR729HG k3 20 a	1	0,8162
NTR729HG k3 20 b	1	0,8224
NTR729HG k3 5(2) a	1	1,2332
NTR729HG k3 5(2) b	1	1,2596
NTR729HG k4 5(1) a	1	1,1996
NTR729HG k4 5(1) b	1	1,1849
NTR729HG k4 10 a	1	1,0971
NTR729HG k4 10 b	1	1,1946
NTR729HG k4 15 a	1	1,0584
NTR729HG k4 15 b	1	1,1233
NTR729HG k4 20 a	1	0,9878
NTR729HG k4 20 b	1	0,9911
NTR729HG k4 5(2) a	1	1,5697
NTR729HG k4 5(2) b	1	1,5821



Permeaattinäytteet kokeesta 1. ja kokeen 2. kennoilta 1 ja 2 (NF270).

Creation date,8,7,2014 11:46		
Instrument name,Jasco		
Model name,V-670		
Serial No.,B085161154		
ROM version,1,32,02		
Parameter		file,C:\Program
Files\JASCO\SpectraManager\samples\methods\LIGNINalkaline,uvfw		
Photometric mode,Abs		
UV/Vis bandwidth,2,0 nm		
NIR bandwidth,8,0 nm		
Response,Medium		
Wavelength-1,280,0 nm		
Change source at,340 nm		
Change grating at,850 nm		
Light source,D2/WI		
Dark correction,Off		
Sample Name	laimennus	280,0 nm
1,Blank-1		0,0152
NF245 k1 5(1) a	1	0,0403
NF245 k1 5(1) b	1	0,0409
NF245 k1 10 a	1	0,0279
NF245 k1 10 b	1	0,0262
NF245 k1 15 a	1	0,0251
NF245 k1 15 b	1	0,0318
NF245 k1 20 a	1	0,0153
NF245 k1 20 b	1	0,024
NF245 k1 5(2) a	1	0,0531

## LIITE IV (4/5)

NF245 k1 5(2) b	1	0,0532
NF245 k2 5(1) a	1	0,086
NF245 k2 5(1) b	1	0,0835
NF245 k2 10 a	1	0,0474
NF245 k2 10 b	1	0,048
NF245 k2 15 a	1	0,0382
NF245 k2 15 b	1	0,0372
NF245 k2 20 a	1	0,0343
NF245 k2 20 b	1	0,0404
NF245 k2 5(2) a	1	0,0628
NF245 k2 5(2) b	1	0,0714
Desal-5 DK k3 5(1) a	1	0,0768
Desal-5 DK k3 5(1) b	1	0,0769
Desal-5 DK k3 10 a	1	0,0401
Desal-5 DK k3 10 b	1	0,0403
Desal-5 DK k3 15 a	1	0,0387
Desal-5 DK k3 15 b	1	0,041
Desal-5 DK k3 20 a	1	0,0338
Desal-5 DK k3 20 b	1	0,034
Desal-5 DK k3 5(2) a	1	0,085
Desal-5 DK k3 5(2) b	1	0,0858
Desal-5 DK k4 5(1) a	1	0,0717
Desal-5 DK k4 5(1) b	1	0,0942
Desal-5 DK k4 10 a	1	0,0755
Desal-5 DK k4 10 b	1	0,1507
Desal-5 DK k4 15 a	1	0,0318
Desal-5 DK k4 15 b	1	0,0589
Desal-5 DK k4 20 a	1	0,032
Desal-5 DK k4 20 b	1	0,0344
Desal-5 DK k4 5(2) a	1	0,0811
Desal-5 DK k4 5(2) b	1	0,0814
NF270 k1 5(1) a	1	0,0562
NF270 k1 5(1) b	1	0,0552
NF270 k1 10 a	1	0,0407
NF270 k1 10 b	1	0,0404
NF270 k1 15 a	1	0,048

## LIITE IV (5/5)

NF270 k1 15 b	1	0,0522
NF270 k1 20 a	1	0,059
NF270 k1 20 b	1	0,0608
NF270 k1 5(2) a	1	0,0735
NF270 k1 5(2) b	1	0,0716
NF270 k2 5(1) a	1	0,0556
NF270 k2 5(1) b	1	0,055
NF270 k2 10 a	1	0,0418
NF270 k2 10 b	1	0,0415
NF270 k2 15 a	1	0,0461
NF270 k2 15 b	1	0,0471
NF270 k2 20 a	1	0,0521
NF270 k2 20 b	1	0,0527
NF270 k2 5(2) a	1	0,0734
NF270 k2 5(2) a	1	0,073