

Lappeenrannan teknillinen yliopisto

School of Engineering Science

Kemiantekniikka

Kandidaatintyö

Saara Laamanen

Ultraäänen käyttö ligniinin ja hemiselluloosan
erotuksessa puu-uutteesta

Työn ohjaajat ja tarkastajat:

TkT Mari Kallioinen

FM Tiina Virtanen

Lappeenrannassa 11.4.2016

TIIVISTELMÄ

Lappeenrannan teknillinen yliopisto

School of Engineering Science

Kemiantekniikka

Saara Laamanen

Ultraäänen käyttö ligniinin ja hemiselluloosan erotuksessa puu-uutteesta

Kandidaatintyö

Kevät 2016

35 (+8) sivua, 6 (+12) kuvaa, 5 (+4) taulukkoa ja 1 liite

Työn tarkastajat: TKT Mari Kallioinen
 FM Tiina Virtanen

Hakusanat: PHWE-uute, ultraäänikäsittely, ultrasuodatus, suodatustehokkuus

Puusta valmistetussa puu-uutteessa on puun polymeerejä, ligniiniä ja hemiselluloosaa, joiden käyttöä halutaan lisätä biojalostamoissa. Polymeerit tulisi erottaa mahdollisimman puhtaasti jatkojalostusta varten. Erotus voidaan tehdä ultrasuodatuksella. Puu-uutetta pitää kuitenkin esikäsitellä, sillä polymeerit ovat lähes samankokoisia. Ultraäänikäsittelyn on osoitettu kasvattavan ligniinin moolimassaa, jolloin myös erotus parantuisi. Ultraäänikäsittely on aikaisemmin käytettyihin esikäsitelymenetelmiin verrattuna ympäristöystävällisempi, sillä sen käytössä ei tarvita erillisiä kemikaaleja.

Tämän työn tavoitteena oli selvittää, kuinka ultraäänikäsittely vaikuttaa ligniinin ja hemiselluloosan erotukseen PHWE-puu-uutteesta. Näytteen pH säädettiin emäksiseksi, näyte ultraäänikäsiteltiin eri koeolosuhteissa ja ultrasuodatettiin. Ultraäänikäsiteltyä näytettä verrattiin käsittelemättömään referenssinäytteeseen. Näytteet analysoitiin UV- ja TOC-analyyseillä konsentraattien ligniini- ja hiilipitoisuuksien selvittämiseksi. Lisäksi tarkasteltiin suodatusprosessin parametreja. Tulosten perusteella ultraäänikäsittely paransi ligniinin ja hemiselluloosan erotusta erilleen. Erotus parani eniten pH 12 -näytteessä, joka ultraäänikäsiteltiin 65 °C lämpötilassa, 45 minuutin ajan laiteteholla 175 W.

ABSTRACT

Lappeenranta University of Technology

School of Engineering Science

Chemical Engineering

Saara Laamanen

Use of ultrasound in separation of lignin and hemicellulose in wood extract

Bachelor's thesis

Spring 2016

35 (+8) pages, 6 (+12) figures, 5 (+4) tables and 1 appendix

Inspector of the thesis: D.Sc. (Tech) Mari Kallioinen

M.Sc. Tiina Virtanen

Keywords: PHWE, sonification, ultrafiltration, filtration efficiency

In wood extract there are wood's polymers, lignin and hemicellulose, whose use to be increased in biorefineries. Polymers must be separated purely to refine new products. Ultrafiltration can be used as a separation method. Wood extract must be pretreated first, because polymers are almost the same size. It is shown that sonification increases the molecular mass of lignin remarkably. Thus, the separation would also improve. Sonification is environmentally friendlier than the other earlier used pretreatment methods, because no separate chemical is needed in the process.

The aim of this study was to find out, how the sonification affects the separation of lignin and hemicellulose in PHWE wood extract. The pH of the sample was changed to alkaline, the sample was sonificated in different test conditions and ultrafiltrated. The sonificated sample was compared to reference sample, which was not sonificated. The samples were analyzed with UV- and TOC-analysis to find out the lignin and carbon content in concentrate. In addition, the parameters of filtration process were examined. According to the results, sonification improved the separation. The best result was in pH 12 sample, which was sonificated in temperature 65 °C for 45 minutes with power 175 W.

Symboliluettelo

A	absorbanssi, -
A_p	membraanin pinta-ala, [m ²]
c	konsentraatio, [g/l]
J	vuoto, [kg/m ² h]
$J_{\text{käsitelty}}$	ultraäänikäsitellyn näytteen keskimääräinen vuoto, [kg/m ² h]
$J_{\text{referenssi}}$	referenssikokeen keskimääräinen vuoto, [kg/m ² h]
$J_{v, \text{ennen}}$	puhtaan veden keskimääräinen vuoto ennen näytteen ultrasuodatusta, [kg/m ² h]
$J_{v, \text{jälkeen}}$	puhtaan veden keskimääräinen vuoto näytteen ultrasuodatuksen jälkeen, [kg/m ² h]
K_{on}	konsentraatin komponenttipitoisuus, [g/l]
l	optinen pituus, [cm]
m_p	permeaatin massa, [kg]
Per	permeaatin komponenttipitoisuus, [g/l]
t	aika, [h]
ε	absorptiokerroin, [l/g·cm]

Lyhenneluettelo

ASE	nopeutettu liuotinuutto (eng. accelerated solvent extraction)
Da	Dalton, moolimassan yksikkö, 1 Da = 1 g/mol
HMW	suuri moolimassainen (eng. high-molecular-weight)
LMW	matala moolimassainen (eng. low-molecular-weight)
MALS	moolimassan määrittämiseen käytetty analyysi (eng. multiangle light scattering)
MWCO	moolimassaan perustuva katkaisukoko (eng. molecular weight cut-off)
nm	nanometri, 1 nm = 10 ⁻⁹ m
PHWE	paineistettu kuumavesiuutto, paineistettu kuumavesiuute (eng. pressurized hot water extraction/extract)
TC	kokonaishiilipitoisuus (eng. total carbon)
TOC	orgaanisen hiilen kokonaispitoisuus, TC-analyysin vakiintunut nimi (eng. total organic carbon)
UV	ultravioletti, viittaa ultraviolettisäteilyyn
XAD	polymeerinen adsorbentti, valmistaja Amberlite
µm	mikrometri, 1 µm = 10 ⁻⁶ m

Sisällysluettelo

Kirjallisuusosa	7
1 Johdanto	7
2 Biojalostamot	8
3 Puumassa	9
3.1 Ligniini.....	9
3.2 Hemiselluloosa.....	10
3.3 Puu-uute	11
4 Ultrasuodatus	12
4.1 Toimintaperiaate	12
4.2 Käyttökohteet ja hyödyt.....	13
5 Ultraääni.....	14
5.1 Toimintaperiaate	14
5.2 Käyttökohteet ja hyödyt.....	14
Kokeellinen osa.....	16
6 Työn tausta.....	16
7 Materiaalit ja menetelmät	16
7.1 Ultraäänikäsittely	17
7.1.1 Ultraäänilaite.....	19
7.2 Ultrasuodatus	20
7.2.1 Membraani	20
7.2.2 Laitteisto	20
7.3 Analyysit	22
7.4 Käytetyt yhtälöt.....	23
8 Tulokset	25
9 Johtopäätökset.....	31
Kirjallisuusviitteet.....	33
Liitteet.....	35

Kirjallisuusosa

1 Johdanto

Biojalostamoissa halutaan kestäväen kehityksen kannalta hyödyntää puuta mahdollisimman kokonaisvaltaisesti, jotta raaka-aineen käyttöä voidaan tehostaa ja jätteen määrää vähentää. Puu on nopeasti uusiutuva luonnonvara ja puusta saatu tuotto on ollut riittävän suurta ilman sivutuotteiden hyödyntämistä. Tämän takia puumassasta on käytetty pääasiassa vain selluloosaa paperin ja kartongin valmistukseen. Puun soluissa on selluloosan lisäksi ligniiniä ja hemiselluloosaa, joiden käyttöä tulisi lisätä. Biojalostamoissa kehitetään koko ajan enemmän korkeamman jalostusarvon tuotteita, joiden raaka-aineina käytetään nimenomaan ligniiniä ja hemiselluloosaa (Krawczyk et al., 2013). Ligniini ja hemiselluloosa tulisi erottaa puumassasta mahdollisimman puhtaasti erilleen jatkojalostusta varten.

Erilaisten makromolekyylien liuoksia voidaan puhdistaa ja konsentroida ultrasuodatusprosessilla. Ultrasuodatus on kalvoerotusmenetelmä. Käytettävän membraanin perusteella liuksesta voidaan erottaa membraanin huokoskokoa pienemmät molekyylit suuremmista. Ultrasuodatus on yleisesti käytetty menetelmä ligniinin ja hemiselluloosan erotuksessa (Huang et al., 2008, Krawczyk et al., 2013, Strand, 2015). Puhtaiden fraktioiden saaminen on kuitenkin vaikeaa, sillä ligniinin ja hemiselluloosan moolimassajakaumat ovat keskenään samanlaisia eli polymeerit ovat lähes samankokoisia. Puu-uutetta pitäisi täten esikäsitellä ennen ultrasuodatusta, jotta fraktiointia pystyttäisiin tehostamaan. Aikaisemmin esikäsitelymenetelminä on käytetty muun muassa entsyymejä (Krawczyk et al., 2013) ja adsorptiota (Strand, 2015).

Wells et al. (2013) ovat osoittaneet, että ultraäänikäsitely kasvattaa ligniinin moolimassaa huomattavasti. Tutkimuksen mukaan alle tunnin ultraäänikäsitelyllä ligniinin keskimääräistä moolimassaa kasvatettiin yli 450-kertaiseksi alkuperäisestä. Täten ultraäänikäsitely tehostaisi ultrasuodatusta, sillä ligniinin ja hemiselluloosan moolimassajakaumat eivät olisi enää samankokoisia. Ultraäänien käyttö uusissa biojalostamoissa olisi ympäristöystävällistä ja kustannustehokasta, sillä sen käytössä ei tarvita erillisiä kemikaaleja. Lisäksi käyttö lyhentää prosessiaikoja eikä se synnytä

jätevirtoja. Tämän kandidaatintyön tavoitteena on kokeellisesti selvittää, parantaako ultraäänikäsittely ligniinin ja hemiselluloosan erottumista toisistaan ultrasuodatuksessa.

2 Biojalostamot

Biotalous periaatteena on käyttää uusiutuvia luonnonvaroja ravinnon, energian, tuotteiden ja palveluiden tuottamiseen (Alén, 2011). Biojalostamot ovat tehtaita, joissa biotaloutta luodaan ja hyödynnetään. Puuperäisestä biomassasta tuotetaan biojalostamoissa puu- ja paperituotteiden lisäksi esimerkiksi kangaskuituja, lääkkeitä ja kosmetiikkaa, kemikaaleja, muovia ja bioöljyä. Biomassasta valmistetut tuotteet voisivat lopulta kokonaan korvata öljypohjaisten tuotteiden kulutuksen (García et al., 2012).

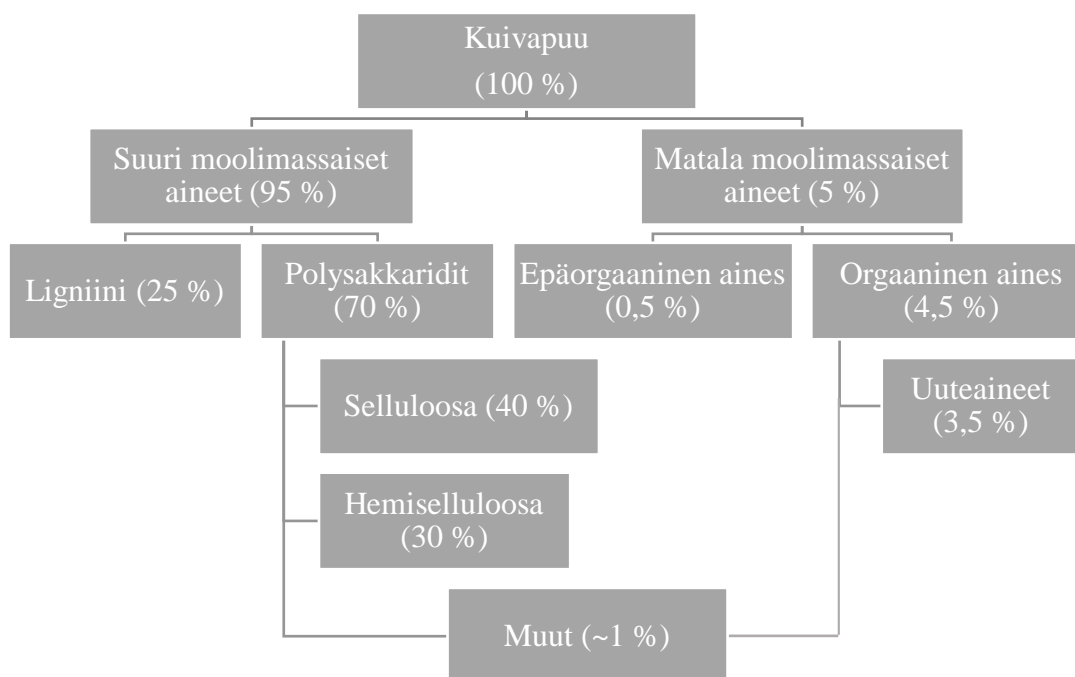
Biojalostamoiden tuotantoprosesseissa hyödynnetään puhdasta ja vihreää teknologiaa. Alén (2011) on listannut seuraavat avainasemassa olevat periaatteet, joihin puhdas teknologia keskittyy ja tähtää:

1. Uusiutuvien raaka-aineiden, turvallisten kemikaalien ja selektiivisten katalyyttien käyttö.
2. Prosessin hyvä suunnittelu siten, että minimoidaan ympäristövaikutukset sekä energiantarve.
3. Reaaliaikaisten analyysien kehitys tuotantoon.
4. Luonnossa hajoavien tuotteiden valmistus.
5. Mahdollisten kemiallisten onnettomuuksien ennaltaehkäisy.

Puhtaan teknologian hyödyntämistä on esimerkiksi veden käyttö liuottimena, joka on teollisuudessa yleistä. Vesi on edullinen ja inertti liuotin, helppo kierrättää eikä se ole myrkyllistä tai saastuttavaa ympäristölle tai tuotteelle (Alén, 2011). Myös alikriittisen veden hyödyntämiseen liittyvien erotusmenetelmien käyttö on yksi puhtaan teknologian sovelluskohde. Alikriittistä vettä hyödynnetään esimerkiksi paineistetussa kuumavesiuutossa (eng. pressurized hot water extraction, PHWE) ja nopeutetussa liuotinuutossa (eng. accelerated solvent extraction, ASE). Puhtaan teknologian hyödyntämiseen kuuluu myös ultraäänien käyttö kemiallisten reaktioiden parantamiseksi (Alén, 2011).

3 Puumassa

Lignoselluloosapohjaisella biomassalla tarkoitetaan kasviperäistä raaka-ainetta, joka koostuu selluloosasta, hemiselluloosasta, ligniinistä sekä pienistä määristä uuteaineita ja muita aineita. Puu on hyvä lignoselluloosapohjaisen biomassan lähde (Alén, 2011). Kuvassa 1 on esitetty kuivien puusolujen komponenttien luokittelu ja rakenne. Suuri moolimassaisilla (eng. high-molecular-weight, HMW) aineilla tarkoitetaan puusolujen soluseinien rakennusaineita ja matala moolimassaisilla (eng. low-molecular-weight, LMW) aineilla solujen sisäisiä aineita (Alén, 2011). Puusoluissa on eniten selluloosaa (noin 40 %) ja seuraavaksi eniten ligniiniä ja hemiselluloosaa. Komponenttien osuudet puusoluissa vaihtelevat hieman riippuen puulajista sekä ilmastovyöhykkeestä.



Kuva 1 Puusolujen kemiallisten komponenttien luokittelu ja rakenne (Alén, 2011).

3.1 Ligniini

Ligniinin tärkein tehtävä on sitoa selluloosa ja hemiselluloosa yhteen puun soluseinissä (Sjöström, 1993). Ligniini on amorfinen (Alén, 2011) ja hydrofobinen (Sjöström, 1993) biopolymeeri. Puussa olevan natiivin ligniinin polymeraatioaste vaihtelee 75–100:n ja moolimassat 15–20 kDa:n välillä (Alén, 2011). Ligniiniä esiintyy puun soluissa noin 20–35 %:a. Ligniinin rakenne on muihin puun komponentteihin verrattuna hyvin monimutkainen

ja epäsäännöllinen (Alén, 2011). Rakenne vaihtelee riippuen puulajista. Havupuusta saatavaa ligniiniä kutsutaan guajasyyli-ligniiniksi. Jalopuista ja ruohoista saatavaa ligniiniä kutsutaan guajasyyli-syringyyli-ligniiniksi (Alén, 2011).

Tähän mennessä ligniini on sellu- ja paperiteollisuudessa suurimmaksi osaksi poltettu, sillä sille ei ole ollut yhtä laajoja käyttökohdemahdollisuuksia kuin selluloosalle (Kilpeläinen, 2015). Ligniinistä on pääasiassa valmistettu lignosulfonaatteja ja mustalipeää (Zhang, 2011) sekä joitakin kemikaaleja, kuten esimerkiksi synteettistä vanilliinia (Holladay et al., 2007). Ligniinin potentiaalisia käyttökohteita ovat tutkineet muun muassa Holladay et al. (2007). Tutkimuksen mukaan ligniinistä valmistettavat tuotteet voidaan jakaa seuraaviin kategorioihin:

- 1) energia, polttoaine ja synteetikaasu (esimerkiksi etanoli ja polttoaineet)
- 2) makromolekyylit (esimerkiksi hiilikuidut ja komposiitit)
- 3) matala moolimassaiset aromaattiset tai fenoliset yhdisteet (esimerkiksi sykloheksaani ja eugenoli)

Kategoriat luokitellaan myös sen mukaan, millaisella aikatahtämellä tuotteita pystyttäisiin valmistamaan perustuen nykyiseen osaamiseen ja olemassa oleviin teknologioihin. Ensimmäisen kategorian tuotteita pystyttäisiin valmistamaan lyhyellä aikatahtämellä, toisen keskipitkällä aikatahtämellä ja kolmannen pitkällä aikatahtämellä. Ligniinin käyttökohteiden raaka-aineiksi ovat tähän mennessä riittäneet pääosin matala moolimassaiset (LMW) ligniinit (Wells et al., 2013). Nyt kehitteillä olevat ja tulevat ligniinin sovelluskohteet ovat kuitenkin kasvattaneet tarvetta myös suuri moolimassaisille (HMW) ligniineille (Wells et al., 2013). Suuri moolimassaisista ligniineistä voidaan valmistaa esimerkiksi sideaineita, hiilikuituja ja lämpöstabiileja kopolyestereitä (Wells et al., 2013). Biojalostamoiden korkeamman jalostusarvon tuotteiden raaka-aineiksi sopivat kuitenkin sekä suuri että matala moolimassaiset molekyylit (Krawczyk et al., 2013).

3.2 Hemiselluloosa

Hemiselluloosan tarkoitus on tukea puusolujen soluseiniä yhdessä selluloosan kanssa (Sjöström, 1993). Hemiselluloosan polymeraatioaste vaihtelee 50–200:n ja moolimassat 7,5–36 kDa:n välillä (Sixta, 2006, Sjöström, 1993). Hemiselluloosan määrä ja tyyppi riippuu

puulajista. Sen osuus vaihtelee 25–35 %:n välillä. Toisin kuin selluloosa, hemiselluloosa on heteropolysakkaridi eli se koostuu useista erilaisista sokeriyksiköistä (Sixta, 2006). Hemiselluloosan monosakkarideja ovat glukoosi, mannoosi, galaktoosi, ksyloosi, arabinoosi ja ramnoosi (Alén, 2011, Sjöström, 1993). Jalopuiden hemiselluloosa koostuu pääosin ksylaanista ja osittain glukomannaanista. Havupuissa glukomannaania on puolestaan enemmän ja ksylaania on noin puolet glukomannaanin määrästä (Alén, 2011). Hemiselluloosan rakenne on usein haaroittunut, mikä lisää sen vesiliukoisuutta.

Ligniinin tapaan hemiselluloosa on usein poltettu selluteollisuudessa tehtaan energiaksi (Kilpeläinen, 2015). Hemiselluloosasta voitaisiin valmistaa erilaisia biotuotteita, kuten biopolymeereja, -kemikaaleja ja -muoveja. Ksyloosista saatava furfuraali voidaan muuttaa furaanijohdannaisiksi, jotka pystytään jatkojalostamaan teolliseksi kemikaaleiksi ja materiaaleiksi. Ksyloosista voidaan valmistaa myös ksylytolia ja oligosakkarideja, jotka edistävät ihmisten ja eläinten terveyttä (Zhang et al. 2011). Lisäksi ksylaanista ja glukomannaanista voidaan valmistaa ruokapakkausten materiaaleja, kuten pakkauskalvojen sulkumateriaaleja ja pinnoitteita (Mikkonen et al., 2012). Ruokapakkausten materiaalit ovat yksi esimerkki hemiselluloosasta valmistettavista korkeamman jalostusarvon tuotteista biojalostamoissa (Krawczyk et al., 2013).

3.3 Puu-uute

Selluloosa voidaan erottaa puumassasta esimerkiksi erilaisilla kiintoaineutto- eli liuotusmenetelmillä. Menetelmän valintaan vaikuttavat käytettävä liuotin ja koeolosuhteet. Paineistettu kuumavesiuutto on liuotusmenetelmä, jossa liuottimena käytetään alikriittistä vettä. Uutto suoritetaan paineennoston avulla lämpötilavälillä 100–374 °C eli veden kiehumispisteen ja kriittisen pisteen välillä (Alén, 2011, Kilpeläinen, 2015). Paineistetussa kuumavesiuutossa ligniini ja hemiselluloosa liukenevat ja selluloosa ei liukene puumassasta alikriittiseen veteen. Tällöin selluloosan erotus tapahtuu.

Alikriittisen veden fyysiset ominaisuudet ovat erilaiset verrattuna normaalipaineessa olevaan veteen. Muun muassa veden suhteellinen permittiivisyys laskee, jolloin vesi liuottaa enemmän semi-polaarisia yhdisteitä, kuten ligniiniä (Teo et al., 2010). Veden diffusiviteetti

kasvaa, jonka vaikutuksesta myös uuttotehokkuus kasvaa (Teo et al., 2010). Kiehuva vesi hydrolysoituu helposti ja liuottaa tällöin hemiselluloosaa biomassasta. (Kilpeläinen, 2015).

Tässä työssä on käytetty PHWE (eng. pressurized hot water extract) -puu-uutetta, joka on valmistettu koivusta. PHWE-uute sisältää pääasiassa hemiselluloosaa ja ligniiniä sekä pieniä määriä uuteaineita. Hemiselluloosan määrä on yleensä suurempi kuin ligniinin (Strand, 2015). Paineistetussa kuumavesiuutossa kaikki komponentit eivät liukene tai liukenevat vain osittain, minkä takia uutteen ligniinin ja hemiselluloosan seos ei suoraan vastaa puussa olevaa seosta (Strand, 2015). Uutteessa ligniini ja hemiselluloosa ovat matala moolimassaisia (Krawczyk et al., 2013) ja niiden moolimassajakaumat ovat hyvin samanlaisia. Ligniinin hydrofiilisyyden on kasvanut ja se on osittain liuenut veteen, jolloin se on osittain pilkkoutunut. Rikkoutuneet sidokset polymeerien välillä ovat saattaneet johtaa reaktiivisiin yhdisteisiin, jotka ovat edelleen polymerisoituneet (Strand, 2015). Hemiselluloosaa on liuenut veteen hydrofiilisinä komponentteina.

4 Ultrasuodatus

4.1 Toimintaperiaate

Ultrasuodatus on paineen ajama membraanierotusmenetelmä (Mulder, 1996). Ultrasuodatuksen tarkoituksena on erottaa erittäin pieniä partikkeleita, liuenneita molekyylejä ja kolloideja liuoksista. Membraanierotusprosesseissa ultrasuodatus sijoittuu nano- ja mikrosuodatuksen väliin. Ultrasuodatuksessa membraanien huokoskoot vaihtelevat 1–100 nm:n välillä (Mulder, 1996). Ultra- ja mikrosuodatuksessa käytettävien membraanien toiminta perustuu pääosin seulontamekanismiin, jonka seurauksena huokoskokoa suuremmat partikkelit jäävät kalvon yläpuolelle. Erotustehokkuus perustuu täten pääasiassa liuenneiden, erotettavien komponenttien kokoon ja osittain myös muotoon. Käytettävät membraanit ovat usein epäsymmetrisiä siten, että niissä on tiheämpi ylin kerros (Mulder, 1996).

4.2 Käyttökohteet ja hyödyt

Ultrasuodatuksen sovelluskohteet voidaan jakaa kahteen luokkaan: liuosten konsentrointiin ja fraktiointiin (Strand, 2015). Fraktiointia varten toisistaan erotettavien molekyylien suuruusluokan tulisi erota ainakin 10-kertaisesti, jotta prosessi toimii tehokkaasti (Pall, 2016). Ultrasuodatusta käytetään useilla eri teollisuuden aloilla, kuten kemian-, paperi-, metalli-, lääke-, elintarvike- ja tekstiiliteollisuudessa. Esimerkiksi meijereiden tuotannossa käytetään ultrasuodatusta maidon ja juuston valmistuksessa (Mulder, 1996).

Yleisesti ottaen membraanierotusprosessit ovat erittäin selektiivisiä ja energiatehokkaita (Krawczyk et al. 2013) verrattuna muihin erotusmenetelmiin, kuten esimerkiksi haihdutukseen. Ultrasuodatuksessa käsiteltävät molekyylit säilyvät vahingoittumattomina ja se on suhteellisen edullinen menetelmä, sillä liuosta ei tarvitse lämmittää ja ultrasuodatuksessa ei tapahdu faasimuutosta. Ultrasuodatusta voidaan käyttää matalissakin lämpötiloissa ja sillä voidaan samanaikaisesti sekä konsentroida että puhdistaa molekyyliä (Pall, 2016). Lisäksi ultrasuodatus on nopea ja tehokas menetelmä, joka on helposti toistettavissa verrattuna esimerkiksi dialyysiin (Pretorius et al., 2011).

Ultrasuodatuksen ongelmana on membraanin likaantuminen (Mulder, 1996). Membraani likaantuu kiintoainekakun muodostuessa kerrokseksi membraanin pinnalle, huokosten tukkeutuessa ja adsorption vaikutuksesta. Kakkukerroksen muodostuessa membraanin huokoskokoja suuremmat partikkelit kasaantuvat membraanin pinnalle siten, että membraanin pinta tukkiutuu. Tämä vaikuttaa membraanin toimintaan heikentävästi, sillä lika estää suodattumisen sekä pienentää vuota merkittävästi (Mulder, 1996). Likaantumista voidaan vähentää pesemällä membraani tarvittaessa. Myös minimoimalla operointipaine voidaan vaikuttaa likaantumisen estämiseen, mutta se ei aina ole mahdollinen vaihtoehto.

Biojalostamoissa voidaan tällä hetkellä ja tulevaisuudessa käyttää ultrasuodatusta puuperäisen raaka-aineen erotusmenetelmänä, sillä ultrasuodatuksen membraanien huokoskoot sopivat ligniinin ja hemiselluloosan erotukseen (Krawczyk et al. 2013). Pelkästään ultrasuodatuserotusprosessia varten ei liuoksen pH:ta tarvitse säätää erillisillä kemikaaleilla, mikä vähentää käyttö- ja pääomakustannuksia sekä tekee prosessista ympäristöystävällisemmän (Huang et al., 2008). Ultrasuodatuksen on todettu sopivan hyvin

myös hemiselluloosan fraktiointiprosessiin, jossa erotetaan hemiselluloosan erikokoiset molekyylit toisistaan (Krawczyk et al., 2013).

5 Ultraääni

5.1 Toimintaperiaate

Ultraääni on korkeataajuisia (20 kHz–100 kHz) ääntä, joka parantaa kemiallisten reaktioiden tehokkuutta (Alén, 2011). Ultraäänikäsittelyä kutsutaan myös sonikoinniksi. Ultraäänikäsittelyssä tapahtuu kavitaatiota, joka edesauttaa polymerisaatiota. Tällöin ultraääniaallon sekvenssin harventuminen aiheuttaa ilmakuplien muodostumista liuokseen, kun liuoksen paine laskee ympäröivän paineen alapuolelle (Patil et al., 2007). Liuoksessa kuplat kasvavat ja lopulta romahtavat. Kuplien romahdus vapauttaa paljon lämpöenergiaa, joka lämmittää ympäröivää liuosta (Alén, 2011). Kavitaation voimakkuus ja alkaminen riippuvat monista tekijöistä, kuten liuoksen viskositeetista ja ultraäänikäsittelyn kestosta (Patil et al., 2007). Kavitaatio aiheuttaa polymerisaatiota, sillä siinä liuokseen syntyy erittäin reaktiivisia vapaita radikaaleja, jotka osallistuvat polymeroitumisreaktioihin (Cass et al., 2009). Polymerisaatio kasvattaa moolimassaa, kun muodostuneet initiaattorit tai makroradikaalit kiinnittyvät toisiinsa ja polymeeriketju pitenee.

5.2 Käyttökohteet ja hyödyt

Ultraääntä on jo kauan käytetty monipuolisesti teollisuuden ja lääketieteen eri sovelluskohteisiin, kuten metallien ja muovien hitsaukseen sekä kuvaamiseen (Cass et al., 2009). Ultraäänikäsittelyä on tutkittu paljon sonikoinnin potentiaaliin käyttökohteisiin liittyen. Mahdollisuuksia on erityisesti polymerisaatioon liittyvissä sovelluksissa, kuten hydrogeelien valmistuksessa (Cass et al., 2009).

Ultraäänen vaikutusta ligniiniin ovat selvittäneet muun muassa García et al. (2012). Tutkimuksen mukaan ultraäänikäsittelyllä saatiin erotettua suurin osa ligniininäytteiden epäorgaanisesta aineksesta sekä huomattava osa hiilihydraateista. Ligniinin ja hiilihydraattien väliset sidokset rikottiin sonikoinnilla. Ultraäänipuhdistus osoittautui

tehokkaaksi ja helposti toteutettavissa olevaksi menetelmäksi. Prosessi mahdollistaa myös ligniinin kemiallisen muokkaamisen sen ominaisuuksien parantamiseksi (García et al., 2012).

Ligniinissä olevat ryhmät reagoivat keskenään emäksisissä olosuhteissa ultraäänen katalysoimana (García et al., 2012, Sun et al., 2002, Wells et al. 2013). Emäksiset olosuhteet vähentävät prosessin ympäristöystävällisyyttä. Reaktiivisuuden kasvu emäslisäyksen myötä johtuu ligniinin fenoliryhmien deprotonoitumisesta (Sun et al., 2012). Prosessin kannalta pH:n säätö tuo myös yhden prosessivaiheen lisää, ja siksi sitä kannattaisi välttää.

Sonokemiallisen tekniikan viimeaikainen kehitys tulee luomaan uusia ympäristöystävällisiä prosesseja sekä kasvattamaan ultraäänen käyttöä vihreän ja puhtaan kemianteollisuuden parissa (Alén, 2011). Suuren mittakaavan sonikointilaitteet ovat kuitenkin vasta suunnitteilla, sillä korkea ääntä tuottavien laitteiden valmistaminen on vaikeaa (Alén, 2011) laitteiden korkeiden tehovaatimusten vuoksi (Cass et al., 2009). Ultraäänen käyttö on kustannustehokasta, koska ultraäänigeneraattorit ovat suhteellisen edullisia, helppokäyttöisiä ja luotettavia. Biojalostamoissa ultraäänen käyttö fraktiointiprosesseihin vähentäisi energian kulutusta, prosessiaikoja sekä käytettävien kemikaalien määrää (García et al., 2012).

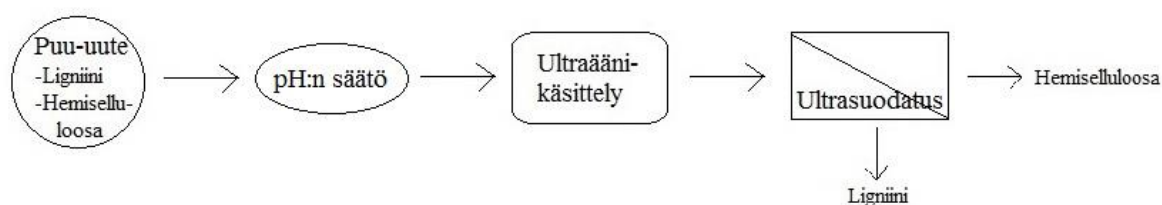
Vaihtoehtona ultraäänikäsittelylle esikäsittelymenetelmänä Krawczyk et al. (2013) kasvattivat hemiselluloosan moolimassaa lakkaasi-entsyymillä, jolloin hemiselluloosa jää konsentraattiin ja ligniini suodattuu permeaattiin. Entsyymi sitoi hemiselluloosamolekyylejä sidottujen ligniiniiryhmien kanssa. Myös ligniinin moolimassa ja liuoksen viskositeetti kasvoivat (Krawczyk et al., 2013). Lakkaasi-entsyymi siis hapettaa orgaanista ainesta, täten myös ligniiniä (Strand, 2015). Koska myös ligniinin moolimassa kasvoi, entsyymien toiminta ei ole täysin spesifistä. Tämän takia entsyymien käyttö ei välttämättä toimi täysin toivotusti. Wells et al. (2013) mukaan ultraäänen käyttö kasvattaa vain ligniinin moolimassaa. Ultraäänen käyttö on täten spesifisempi vaihtoehto. Lisäksi käyttö on edullisempaa ja ympäristöystävällisempää verrattuna lakkaasi-entsyymillä tehtyyn hemiselluloosan moolimassan kasvuun, sillä ultraäänikäsittelyä varten liuokseen ei tarvitse lisätä erillistä kemikaalia. Lisäksi ultraäänen käyttö esikäsittelymenetelmänä on huomattavasti nopeampaa kuin lakkaasi-entsyymillä.

Toinen esikäsittelymenetelmävaihtoehto ultraäänikäsittelylle on adsorptio, jota Strand (2015) käytti PHWE-uttelelle. Adsorptiota käytettiin ennen ultrasuodatusprosessia, jossa suuri moolimassaiset hemiselluloosat erotettiin oligo- ja monosakkarideista. Suodatuskapasiteetin parantamiseen ja membraanin likaantumisen estämiseen käytettiin polymeerisiä XAD adsorbentteja, aktiivihiiltä sekä bentoniittia. Membraanin likaantumista pystyttiin vähentämään hyvin aktiivihiilellä ja bentoniitillä ja XAD adsorbentit paransivat suodatuskapasiteettiä (Strand, 2015). Ultraäänien käyttö esikäsittelymenetelmänä ei kuitenkaan vaadi erillistä kemikaalia.

Kokeellinen osa

6 Työn tausta

Työn kokeellisessa osassa selvitettiin tehostaako ultraäänikäsittely PHWE-utteen ligniinin ja hemiselluloosan fraktiointiprosessia ultrasuodatuksessa. Tavoitteena oli kasvattaa ligniinin moolimassaa Wells et al. (2013) tekemän tutkimuksen mukaisesti. Tällöin ultrasuodatuksen konsentraattiin jäisi mahdollisimman paljon ligniiniä. Kuvassa 2 on esitetty tässä työssä käytetty koejärjestely. Ultrasuodatuksen jälkeen alkuperäinen näyte sekä ultrasuodatuksen konsentraatti ja permeaatti analysoitiin UV- ja TOC-analyyseillä.



Kuva 2 Ligniinin ja hemiselluloosan erotus puu-uttelesta: pH:n säätö, ultraäänikäsittely ja ultrasuodatus.

7 Materiaalit ja menetelmät

Tutkittavaa vesipohjaista PHWE-utetta (valmistettu koivusta) jaettiin 500 ml pulloihin käsittelyjä varten ja säilytettiin jääkaapissa maksimissaan noin viikon, kun käsittelyjä tehtiin. Muuten uutetta säilytettiin pakastimessa.

PHWE-uutteen pH oli 3,9. PHWE-uutossa tarkkaillaan usein vain uuttoon kulunutta aikaa sekä uuttolämpötilaa (Kilpeläinen, 2015). Prosessissa uutteen pH laskee, kun uutossa syntyy orgaanisia happoja. Lisäksi korkeammassa lämpötilassa veden ionitulon arvo muuttuu (Plaza et al., 2015). pH:n säätöä varten valmistettiin 5 % natriumhydroksidiliuosta 500 ml. NaOH-pellettejä (Merck KGaA pro analysi, puhtausaste ≥ 99 %) punnittiin 25 g ja liuotettiin puhtaaseen, ionivaihdettuun, veteen. pH mitattiin Metrohm pH Meter 744-laitteella ja säädettiin haluttuun arvoon (7,3, 10 tai 12). Korkeamman lämpötilan kokeissa uute lämmitettiin vesihautteessa noin 65 °C lämpötilaan ja pH säädettiin haluttuun arvoon lämpötilan noston jälkeen.

7.1 Ultraäänikäsittely

Wells et al. (2013) ovat tutkineet ligniinin moolimassan kasvatusta ultraäänilaitteella. Taulukkoon I on koottu tutkimuksen koeolosuhteet, jossa ligniinin moolimassa (alkuperäinen $7,64 \cdot 10^3$ g/mol) pystyttiin kasvattamaan arvoon $3,7 \cdot 10^6$ g/mol. Lisäksi Wells et al. (2013) tutkimuksessa pystyttiin kasvattamaan suuri moolimassaisten ligniinien osuus 35 %:iin.

Taulukko I Wells et al. (2013) tutkimuksen koeolosuhteet.

Näytteen pH	12
Ultraäänikäsittelyn kesto	45 min
Lämpötila	15 °C
Teho, maksimiteho 500 W	35 %, 175 W

Kokeellisessa osassa toistettiin Wells et al. (2013) optimoimat koeolosuhteet. Lisäksi koeparametreja muutettiin mahdollisesti paremman lopputuloksen eli paremman ligniinin erotuksen saavuttamiseksi sekä ympäristöystävällisempien ja kustannustehokkaampien koeolosuhteiden löytämiseksi. Tärkeimmät muutettavat koeparametrit olivat näytteen pH ja koelämpötila. Lisäksi muutettiin ultraäänilaitteen tehoa. Prosessin ympäristöystävällisyyden vaikuttaa näytteen pH ja kustannustehokkuuteen koelämpötila ja laitetehto. Ultraäänikäsittelyn koeolosuhteet on esitetty taulukossa II. Taulukon II kokeet suunniteltiin siten, että jokaiselle ultraäänikäsittelykokeelle oli ilman ultraäänikäsittelyä toteutettu referenssisuodatus samassa pH:ssa ja lämpötilassa.

Taulukko II Näytteiden pH ja ultraäänikäsittelyn koeolosuhteet; käsittelyn kesto, laitteen teho sekä lämpötila.

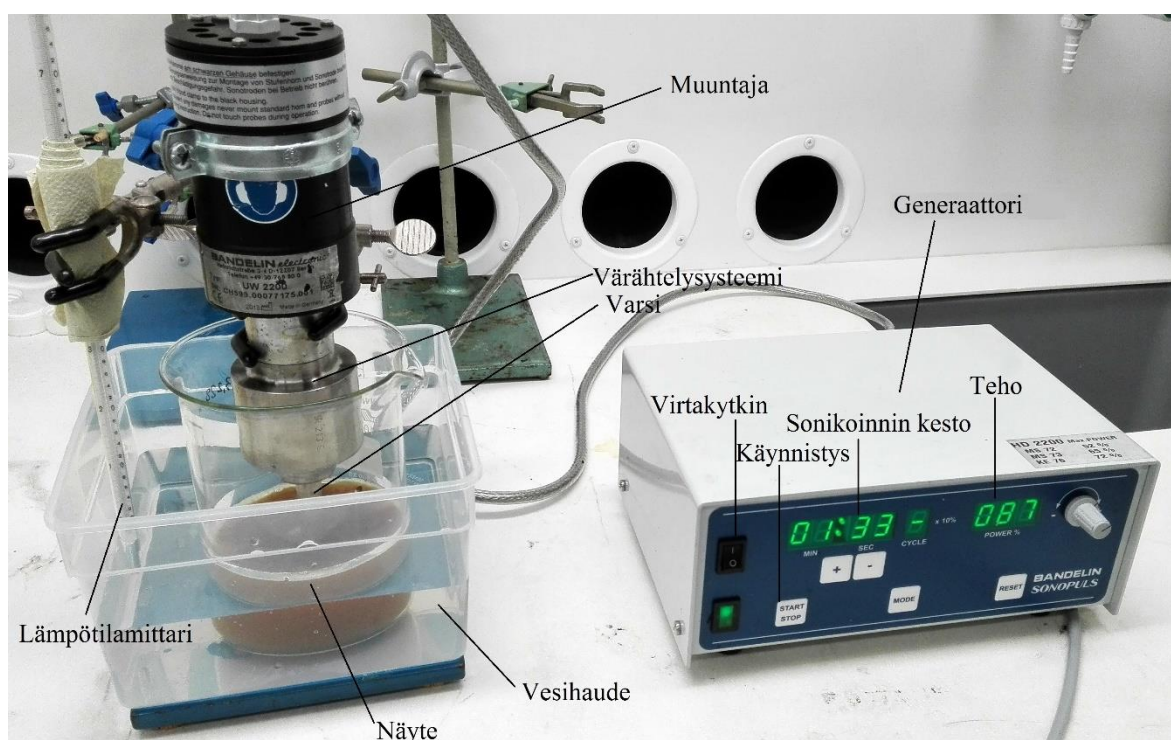
Koe	Näytteen pH, [-]	Ultraäänikäsittelyn kesto, [min]	Laitteen teho, [%]	Lämpötila, [°C]	Kommentit
1	3,9	0	-	-	Alkuperäinen
2	10	0	-	-	Referenssi
3	12	0	-	-	Referenssi
4	12	45	88	20	Wells et al. (2013) optimoimat
5	10	45	88	20	Matalampi pH
6	12	45	35	20	Matalampi teho
7	7,3	0	-	-	pH-sarja, korkeampi lämpötila, referenssi
8	10	0	-	-	pH-sarja, korkeampi lämpötila, referenssi
9	12	0	-	-	pH-sarja, korkeampi lämpötila, referenssi
10	7,3	45	88	65	pH-sarja, korkeampi lämpötila, käsitelty
11	10	45	88	65	pH-sarja, korkeampi lämpötila, käsitelty
12	12	45	88	65	pH-sarja, korkeampi lämpötila, käsitelty

Ultraäänikäsittelyssä käytetyn Bandelin-laitteen maksimiteho (200 W) oli alhaisempi kuin Wells et al. (2013) käyttämän laitteen (GEX-500, maksimiteho 500 W). Tämän takia suurimmassa osassa taulukon II kokeissa käytettiin 88 % tehoa Wells et al. (2013) määrittämän 35 %:n sijaan. Tällöin todellinen käytetty teho molemmilla laitteilla oli 175 W.

Ultraäänikäsittely suoritettiin yhden litran dekanterilasissa, jossa oli noin 300 ml uutetta. Laitteen varren pää asetettiin näytteeseen noin 2,5 cm syvyyteen, jolloin varren pää oli uutenäytteen keskellä. Kokeissa 3–6 ultraäänikäsittelyn aikana käytettiin vesihaudetta jäädyttämään näytettä, sillä käsittelyssä näyte lämpeni. Tavoitelämpötila oli 20 °C ja vesihauteeseen lisättiin jäätä, kun hauteen lämpötila nousi tätä korkeammaksi. Jäiden lisäämisen yhteydessä vesihaude kylmeni alimmillaan 15 °C:een. Korkeamman lämpötilan kokeissa 9–12 tavoitelämpötila oli 65 °C. Kokeissa ei käytetty vesihaudetta ja dekanterilasin päällä käytettiin parafilmiä haihtumisen estämiseksi. Näytteen lämpötila kasvoi hitaasti 70 °C:een ultraäänikäsittelyn aikana.

7.1.1 Ultraäänilaite

Ultraäänikäsitteily tehtiin Bandelin Sonopuls Ultrasonic Homogenizer HD2200-laitteella. Laite tuottaa voimakasta ultraääntä korkeilla taajuuksilla. Laitetta käytetään laajasti laboratorioissa, teollisissa tutkimuksissa ja sairaaloissa vesipohjaisten näytteiden käsittelyyn, laadun varmistukseen, analyysiin sekä lyhyisiin tuotantoajoihin (Bandelin, 2009). Sovelluskohteita ovat esimerkiksi nesteiden homogenisointi, kemiallisten reaktioiden kiihdytys ja nesteiden kaasunpoisto (Bandelin, 2009). Laite ja sen osat on esitetty kuvassa 3.



Kuva 3 Sonikointilaitteisto.

Laitteen toiminta perustuu generaattoriin ja muuntajaan. Generaattori muuntaa tavallisen, 50 Hz:n taajuisen sähkövirran voimakkaaksi, 20 kHz:n korkeataajuiseksi virraksi. Muuntajassa virta muuttuu ultraääniksi (Bandelin, 2009). Tämä tapahtuu laitteen värähtelysysteemin avulla siten, että laitteen koko varsi värähtelee myös 20 kHz:n taajuudella. Värähtelyt kulkeutuvat muuntajasta laitteen vartta pitkin ja varren kärjessä olevan anturin kautta värähtelyt siirtyvät käsiteltävään näytteeseen. Varsi voi olla tavallinen tai värähtelyä voimistava. Laite pitää värähtelyiden taajuudet vakiona riippumatta anturin kuormituksesta.

Täten varmistetaan prosessiparametrien toistettavuus prosessin validointia varten (Bandelin, 2009). Laitteen maksimiteho on 200 W.

7.2 Ultrasuodatus

7.2.1 Membraani

Työssä käytettiin Alfa Laval RC70PP-membraania, joka on valmistettu regeneroidusta selluloosasta. Membraanin MWCO (eng. molecular weight cut-off) -arvo oli 10 000 Da, eli 10 kDa kokoisista molekyyleistä 90 %:a jää konsentraattiin (Alfa Laval, 2015). Membraanin halkaisija oli 66 mm ja pinta-ala $3,42 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$. Membraani esikäsiteltiin suodattamalla puhdasta vettä 15 minuuttia 2 bar paineessa, lämpötilassa 20 °C ja sekoitusnopeuden ollessa 375 rpm.

Ultrasuodatuksissa käytettiin aina uutta membraania, sillä emäksinen liuos ja osassa kokeissa käytetyt korkeat lämpötilat saattoivat vaikuttaa membraanin toimintaan. RC70PP-membraanin toimintaa tarkasteltiin ultrasuodattamalla puhdasta vettä ennen ja jälkeen varsinaisen näytteen. Puhtaan veden vuo-arvojen perusteella voitiin määrittää membraanin mahdollinen likaantuminen. Vesisuodatuksissa puhdasta vettä suodatettiin 30 minuuttia 1 bar paineessa, lämpötilassa 20 °C ja sekoitusnopeuden ollessa 375 rpm.

7.2.2 Laitteisto

Ultrasuodatus tehtiin Merck Millipore Amicon-laitteistolla. Laitteisto ja sen osat on esitetty kuvassa 4.



Kuva 4 Ultrasuodatuslaitteisto.

Laitteiston lasisylinteriin kaadettiin noin 300 ml suodatettavaa PHWE-utetta. Lämpötilassa 20 °C tehdyissä kokeissa ultrasuodatuksen aikana ei käytetty lämpölevyä. Korkeamman lämpötilan kokeissa ultrasuodatuksen aikana liuoksen lämpötila pidettiin lämpölevyn avulla 50 °C:ssa. Lämpölevyn lämpötila säädettiin 87 °C:een. Lämpötilaa ei säädetty tätä korkeammaksi, koska membraanin vaurioituminen kuumalla alustalla haluttiin estää. Lisäksi tämän lämpötilan säätäminen oli helposti toistettavissa, jolloin jokainen korkeamman lämpötilan suodatus tehtiin samassa lämpötilassa.

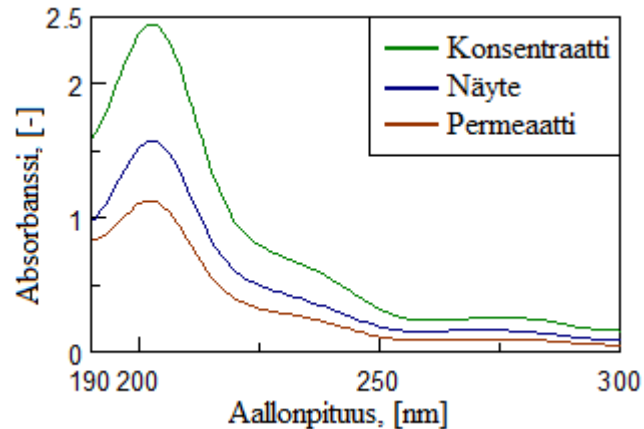
Suodatuspaineeksi säädettiin 1 bar. Sekoituksella estettiin helposti membraanin pintaan muodostuvan kiintoainekerroksen syntyminen. Sekoituselin oli asetettu hyvin lähelle

membraania. Sekoitus (375 rpm) pidettiin vakiona jokaisessa suodatuksessa. Suodatusta jatkettiin kunnes permeaattia oli suodatettu noin 150 ml.

7.3 Analyysit

UV-analyysi mittaa näytteen absorbanssia eri ultraviolettisäteilyn aallonpituuksilla. Absorbanssi on suoraan verrannollinen näytteen konsentraatioon (Harris, 2007). Näytteet sekä ultrasuodatuksen permeaatti ja konsentraatti analysoitiin Jasco V-670 Spectrophotometer-laitteella. UV-analyysiä varten näytteet ja konsentraatit sentrifugoitiin ELMi Centrifuge CM-6MT-laitteella. Sentrifugoinnilla varmistettiin, ettei analysoitavaan näytteeseen jäänyt kiintoainetta. Sentrifugointi kesti 30 min ja kierrosnopeus oli 3500 rpm. Kaikki analysoitavat näytteet laimennettiin Hamilton Microlab 500 Series-laitteella. Näytteille käytettiin 200-kertaisia, permeaateille 200- ja 20-kertaisia ja konsentraateille 200- ja 400-kertaisia laimennoksia. Laimennokset tehtiin, koska UV-laitteen tulokset ovat luotettavimmat, kun laitteen mittaama absorbanssi on välillä 0,5–1,5. Laitteessa käytettävät kvartsikyvetit eivät sovellu emäksisten näytteiden käsittelyyn. Laimennosten jälkeen näytteet olivat neutraaleja tai lievästi emäksisiä. Referenssinäytteenä analyysilaitteessa käytettiin puhdasta vettä.

Uutteen koostumusta testattiin UV-analyysillä siten, että laite mittasi 2 nm välein näytteen absorbanssia aallonpituuksilla 190–300 nm kokeen 5 näytteellä. Kaikkien kolmen näytteen (näyte, permeaatti ja konsentraatti) spektrit olivat samanmuotoiset. Nämä spektrit on esitetty kuvassa 5. Aallonpituudella 208 nm kaikkien näytteiden absorbanssit nousivat selvästi ja ligniinille ominaisella aallonpituudella 285 nm (Fengel et al., 1983) oli myös heikko kumpu. Näytteet analysoitiin laitteen yhden aallonpituuden analyysillä aallonpituuksilla 208 nm ja 285 nm. UV-spektrissä aallonpituuksilla 280 nm (Fengel et al., 1983, Krawczyk et al., 2013) ja 285 nm (Gould, 1982) voidaan näytteestä tyypillisesti havaita ligniini. Aallonpituudella 280 nm ligniinistä havaitaan konjugoitunut kaksoissidos fenolirenkaan ja karbonyyliryhmän tai eteenin välillä (Gould, 1982). Tämän takia aallonpituus 280 nm on spesifisempi ligniinin havaitsemiselle kuin aallonpituus 208 nm.



Kuva 5 UV-spektrit kokeen 10 näytteelle, permeaatille ja konsentraatille aallonpituuksilla 190–300 nm, kun kaikille näytteille käytettiin 200-kertaisia laimennoksia.

TOC (eng. total organic carbon)-analyysi mittaa näytteen kokonaishiilipitoisuutta (eng. total carbon, TC) siten, että siinä huomioidaan sekä orgaaninen että epäorgaaninen hiili (Harris, 2007). TOC-analyysi suoritettiin SHIMADZU TOC-L Total organic carbon analyzer -laitteella. Myös TOC-analyysiä varten kaikki näytteet ja konsentraatit sentrifugoitiin ELMI Centrifuge CM-6MT -sentrifugilla. Analysoitavat näytteet laimennettiin 20-kertaiseksi Hamilton Microlab 500 Series -laitteella.

7.4 Käytetyt yhtälöt

Aallonpituudella 280 nm ligniinin absorptiokerroin on noin 24–26 l/g·cm (Fengel et al., 1983). Absorptiokertoimen kautta voitiin Beer-Lambertin lain mukaan laskea näytteiden ligniinin konsentraatit yhtälöllä (Harris, 2007):

$$A = \varepsilon cl, \quad (1)$$

jossa	A	absorbanssi, -
	ε	absorptiokerroin, [l/g·cm]
	c	konsentraatio, [g/l]
	l	optinen pituus, [cm].

Beer-Lambertin laki on voimassa, kun absorbanssi on suurempi kuin 0,1.

Retentio kuvaa, kuinka suuri osa liuoksen tietyn komponentin määrästä pidättyy membraanilla. Mitä suurempi retention arvo, sitä suurempi osuus pidättyy membraanilla. UV- ja TOC-analyysien tuloksista laskettiin kokeiden retentiot ligniinin ja kokonaishiilen suhteen yhtälöllä:

$$Retentio = \frac{Kon-Per}{Kon} \cdot 100 \%, \quad (2)$$

jossa Kon konsentraatin komponenttipitoisuus, [g/l]
 Per permeaatin komponenttipitoisuus, [g/l].

Ultrasuodatusten permeaattivuo-arvojen avulla tarkastellaan ultraäänikäsitteilyn vaikutusta suodatukseen sekä membraanin toimintaa. Permeaattivuot laskettiin yhtälöllä:

$$J = \frac{m_p}{A_p t}, \quad (3)$$

jossa J vuo, [kg/m²h]
 m_p permeaatin massa, [kg]
 A_p membraanin pinta-ala, [m²]
 t aika, [h].

Membraanin halkaisija oli 66 mm.

Ultraäänikäsitteilyn näytteen vuota verrattiin referenssikokeen vuohon. Vuon muutos kuvaa miten ultraäänikäsitteily on vaikuttanut suodatuskapasiteettiin (Strand, 2015). Vuon muutos laskettiin yhtälöllä:

$$Vuon\ muutos = \frac{J_{käsitelty} - J_{referenssi}}{J_{referenssi}} \cdot 100 \%, \quad (4)$$

jossa $J_{käsitelty}$ ultraäänikäsitteilyn näytteen keskimääräinen vuo, [kg/m²h]
 $J_{referenssi}$ referenssikokeen keskimääräinen vuo, [kg/m²h].

Membranin toimintaa tarkasteltiin ultrasuodattamalla puhdasta vettä ennen ja jälkeen varsinaisen näytteen. Puhdasta veden vuo-arvojen avulla laskettiin membranin likaantuminen yhtälöllä:

$$\text{Membranin likaantuminen} = \frac{J_{v,ennen} - J_{v,jälkeen}}{J_{v,ennen}} \cdot 100 \%, \quad (5)$$

jossa $J_{v, ennen}$ puhtaan veden keskimääräinen vuo ennen näytteen ultrasuodatusta, [kg/m²h]
 $J_{v, jälkeen}$ puhtaan veden keskimääräinen vuo näytteen ultrasuodatuksen jälkeen, [kg/m²h].

8 Tulokset

Jos oletetaan, että ultraäänikäsitellyn jälkeen ligniinin moolimassa on kasvanut ja hemiselluloosan moolimassa on pysynyt muuttumattomana, UV-analyysin perusteella konsentraatissa ligniinipitoisuus tulisi olla suurempi kuin alkuperäisessä näytteessä ja permeaatissa. TOC-analyysin perusteella konsentraatissa tulisi olla enemmän hiiltä kuin alkuperäisessä näytteessä ja permeaatissa. Myös retentioiden tulisi olla suuremmat ultraäänikäsiteltyjen näytteiden kohdalla verrattuna referenssinäytteisiin.

Taulukossa III on esitetty UV-laitteen aallonpituudella 285 nm mitatut kaikkien kokeiden permeaattien ja konsentraattien ligniinin konsentraatiot, jotka on laskettu yhtälöllä (1) sekä yhtälöllä (2) lasketut kokeiden retentiot ligniinin suhteen.

Taulukko III Kokeiden 1-12 permeaattien ja konsentraattien ligniinin konsentraatiot UV-analyysin aallonpituuden 285 nm perusteella, kun kyvetin optinen pituus oli 1 cm, ligniinin absorptiokerroin on 25 l/g-cm (Fengel et al., 1983) ja kun laimennokset on huomioitu. Permeaateille käytettiin 20-kertaisia ja konsentraateille 200/400-kertaisia laimennoksia. Lisäksi kokeiden retentiot ligniinin suhteen.

Koe	Koe-olosuhteet	Permeaatti, [g/l]	Konsentraatti, [g/l]	Retentio, [%]
1	alkuperäinen	0,618	1,261	51
2	pH 10, 20 °C, ref.	0,564	1,148	51
3	pH 12, 20 °C, ref.	0,933	1,300	28
4	pH 12, 20 °C, 88 %	0,856	1,789	52
5	pH 10, 20 °C, 88 %	0,594	1,251	53
6	pH 12, 20 °C, 35 %	0,911	1,701	46
7	pH 8, 65 °C, ref.	0,756	1,386	45
8	pH 10, 65 °C, ref.	0,696	1,074	35
9	pH 12, 65 °C, ref.	1,158	2,078	44
10	pH 8, 65 °C, 88 %	0,736	1,480	50
11	pH 10, 65 °C, 88 %	0,664	1,175	43
12	pH 12, 65 °C, 88 %	1,351	3,036	56

UV-analyysin perusteella taulukosta III nähdään, että yleisesti ultraäänikäsittely on toiminut, sillä konsentraattien ligniinipitoisuus on käsitellyissä näytteissä suurempi kuin referenssikokeissa. Myös retentiot ovat suuremmat ultraäänikäsiteltyjen näytteiden kohdalla verrattuna referenssikokeisiin. Suurin retentio (56 %) on kokeessa 12, jossa pH 12 -näyte ultraäänikäsiteltiin korkeassa lämpötilassa. Retentio on kasvanut 12 prosenttiyksikköä verrattuna referenssikokeeseen 9. Tässä kokeessa on myös suoraan UV-analyysin perusteella suurin ligniinipitoisuus konsentraatissa. Korkeamman lämpötilan kokeista pH:ssa 8 tai 10 tehdyt kokeet eivät yllä yhtä hyvin tuloksiin kuin pH:ssa 12 tehty koe.

Lämpötilassa 20 °C suurimmat retentiot ovat kokeilla 4 ja 5 eli Wells et al. (2013) optimoimissa koeolosuhteissa (pH 12) sekä pH:ssa 10 tehdyssä kokeessa. Kokeen 4 retentio on kasvanut 24 prosenttiyksikköä verrattuna referenssikokeeseen 3. Tämän perusteella ligniinin erottuminen on tässä kokeessa parantunut selvästi eniten. Retentio ei kuitenkaan ole yhtä suuri kuin kokeen 12. Kokeen 5 retentio on kasvanut vain 2 prosenttiyksikköä. Matalammalla ultraäänilaitteen teholla tehdyn kokeen 6 retention kasvu verrattuna referenssikokeeseen 4 on myös melko korkea, mutta retentio ei ole kovin suuri verrattuna muihin kokeisiin. UV-analyysin perusteella nähdään korkean pH:n olleen merkittävä koeparametri, sillä parhaimmat tulokset on saavutettu pH:ssa 12.

Taulukossa IV on esitetty TOC-analyysillä mitatut kaikkien kokeiden näytteiden, permeaattien ja konsentraattien kokonaishiilipitoisuudet sekä yhtälöllä (2) lasketut kokeiden retentiot kokonaishiilen suhteen.

Taulukko IV Kokeiden 1-12 permeaattien ja konsentraattien kokonaishiilipitoisuudet TOC-analyysin perusteella, kun laimennokset on huomioitu. Kaikille näytteille käytettiin 20-kertaisia laimennoksia. Lisäksi retentiot kokonaishiilen suhteen.

Koe	Koe-olosuhteet	Permeaatti, [g/l]	Konsentraatti, [g/l]	Retentio, [%]
1	alkuperäinen	2,660	8,748	70
2	pH 10, 20 °C, ref.	2,582	8,105	68
3	pH 12, 20 °C, ref.	2,832	5,910	52
4	pH 12, 20 °C, 88 %	3,373	7,063	52
5	pH 10, 20 °C, 88 %	2,712	8,408	68
6	pH 12, 20 °C, 35 %	3,008	6,225	52
7	pH 8, 65 °C, ref.	3,898	7,692	49
8	pH 10, 65 °C, ref.	3,334	5,166	35
9	pH 12, 65 °C, ref.	3,425	6,265	45
10	pH 8, 65 °C, 88 %	3,854	8,018	52
11	pH 10, 65 °C, 88 %	3,778	5,968	37
12	pH 12, 65 °C, 88 %	3,998	7,518	47

TOC-analyysin retentiot eivät ole kasvaneet lämpötilassa 20 °C tehdyissä kokeissa ja arvot ovat kasvaneet vain 2–3 prosenttiyksikköä lämpötilassa 65 °C tehdyissä kokeissa. Tuloksissa ei siis ole valtavia eroja, joten retentioista ei voida suoraan päätellä, miten ligniinin erottuminen on toteutunut. Ultraääni on voinut kasvattaa ligniinin moolimassaa, mutta lisäksi käsittely on voinut pilkkoa hemiselluloosaa. Näiden yhteisvaikutus näkyy TOC-analyysissä, eikä siksi kerro varmuudella miten erotusprosessi on muuttunut.

Membranin likaantumista tarkasteltiin yhtälöllä (5) puhtaan veden ultrasuodatusten perusteella. Ultraäänikäsitteilyn vaikutusta suodatuskapasiteettiin tarkasteltiin vertaamalla yhtälöllä (4) ultraäänikäsitellyn näytteen ja referenssinäytteen permeaattivuo-arvoja. Suodatusprosessia tarkasteltiin myös yhtälöllä (3) lasketuilla keskimääräisten permeaattivuo-arvojen sekä suodatuksen keston perusteella. Nämä tulokset on esitetty taulukossa V.

Taulukko V Kokeiden 1-12 yhtälöllä (5) lasketut membraanin likaantumiset, yhtälöllä (4) lasketut permeaattivuon muutokset, yhtälöllä (3) lasketut keskimääräiset permeaattivuot suodatuksille sekä suodatusten kestot, kun membraanin halkaisija oli 66 mm, suodatukset tehtiin 1 bar paineessa sekoitusnopeuden ollessa 375 rpm ja permeaattia suodatettiin noin 150 ml.

Koe	Koe-olosuhteet	Membraanin likaantuminen, [%]	Permeaattivuon muutos, [%]	KA Permeaattivuo, [kg/m ² h]	Suodatuksen kesto, [min]
1	alkuperäinen	5	-	25	101
2	pH 10, 20 °C, ref.	5	-	26	100
3	pH 12, 20 °C, ref.	28*	-	22	120
4	pH 12, 20 °C, 88 %	0	-23	17	140
5	pH 10, 20 °C, 88 %	1	-8	24	105
6	pH 12, 20 °C, 35 %	0	-13	19	135
7	pH 8, 65 °C, ref.	0	-	49	45
8**	pH 10, 65 °C, ref.	70	-	11	180
9	pH 12, 65 °C, ref.	38	-	34	75
10	pH 8, 65 °C, 88 %	0	5	52	45
11**	pH 10, 65 °C, 88 %	26	6	12	160
12	pH 12, 65 °C, 88 %	40	11	38	70

* Samaa membraania käytettiin kokeissa 1 ja 3. Membraanin käyttö kahteen kertaan vaikutti membraanin likaantumiseen.

** Näytettä säilytettiin jääkaapissa pakastimen sijaan. Näyte vaikutti käyttökelpoiselta, mutta suodatuksia kuvaavat tulokset poikkeavat paljon muiden kokeiden tuloksista.

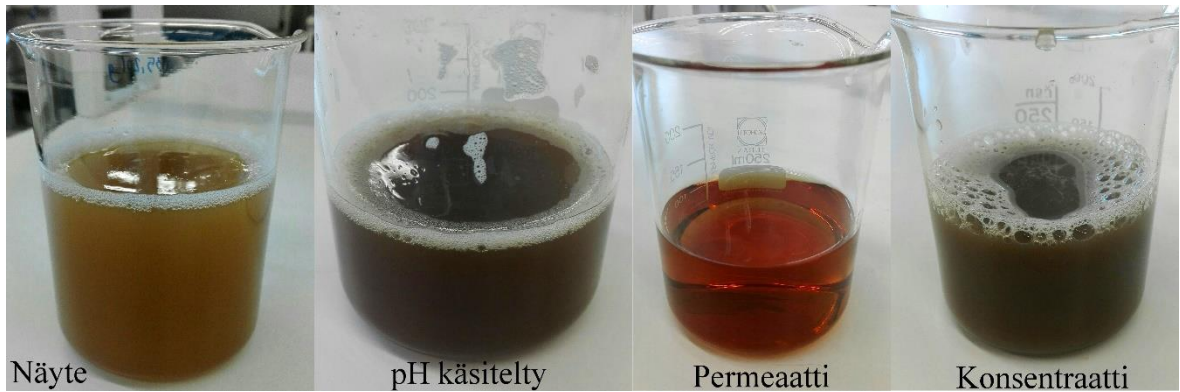
Lämpötilassa 20 °C tehdyissä kokeissa ja pH 7,3 korkeamman lämpötilan kokeissa membraanin likaantumista ei havaittu. Korkea lämpötila ja vahvasti emäksinen uute vaikuttivat merkittävästi membraanin likaantumiseen. Membraanin likaantuminen oli selvästi havaittavissa jo heti suodatusten jälkeen. Kokeen 12 kohdalla likaantumista on tapahtunut hieman enemmän ultraäänikäsitellyn kokeen kuin referenssikokeen 9 kohdalla. Tämä voi johtua siitä, että ultraäänikäsitellyn vaikutuksesta ligniini on polymerisoitunut ja suurimmat partikkelit ovat jääneet membraanin pinnalle. Membraanin toiminta on myös voinut muuttua emäksisten olosuhteiden vaikutuksesta.

Korkeamman lämpötilan kokeissa keskimääräinen permeaattivuo parani 5–11 % verrattuna referenssikokeisiin. Vuon kasvu kertoo, että suodatus parantuu (Mulder, 1996, Strand, 2015). Suodatuskapasiteetti on voinut parantua, koska liuoksessa on laajempi kokojakauma molekyyliä eli tällöin ligniinin moolimassa olisi kasvanut. Toisaalta kapasiteettiin vaikuttaa myös liuoksen pH ja lämpötila, sillä esimerkiksi liuoksen viskositeetti muuttuu näiden vaikutuksesta. Suodatuskapasiteetti parani eniten korkeimmassa pH:ssa tehdyssä kokeessa 12. Korkeamman lämpötilan pH 12 suodatuksissa keskimääräiset permeaattivuot olivat toiseksi suurimmat, 34–38 kg/m²h. Korkeamman lämpötilan kokeissa suodatukset olivat

selvästi nopeampia kuin lämpötilassa 20 °C tehdyissä kokeissa. Ultrasuodatus on kustannustehokasta, jos suodatuksessa on korkea vuo ja membraanin likaantuminen on vähäistä (Krawczyk et al., 2013).

Ultraäänikäsittelyn koeolosuhteiden optimoinnissa haluttiin testata korkeampaa lämpötilaa, koska PHWE-uute on kuumaa, kun se valmistuu uutossa (Kilpeläinen, 2015). Prosessin kannalta olisi siksi merkittävää, jos ultraäänikäsittely suoritetaan korkeassa lämpötilassa. Tällöin näytteen jäähdyttämiseen ei kulu niin paljon aikaa ja energiaa. Tulosten perusteella korkeampi lämpötila paransi ligniinin ja hemiselluloosan erotusprosessia. Prosessin kannalta haluttiin testata myös matalampaa ultraäänilaitteen tehoa, koska suurilla teollisuuden sonikointilaitteilla on korkeat tehovaatimukset (Cass et al., 2009). Matalammassa tehossa tehty koe paransi erotusprosessia, mutta tulokset eivät olleet yhtä hyviä kuin muissa kokeissa.

Myös käsiteltävän näytteen pH:n vaikutusta tuloksiin haluttiin tarkastella, sillä Wells et al. (2013) käyttämä pH 12 on vahvasti emäksisellä alueella. Tätä matalampi pH olisi ympäristöystävällisempi ratkaisu ja vaikuttaisi myös parantavasti membraanin kestävyYTEEN. pH:n säädössä huomattiin näytteen asteittainen värin muutos vaaleammasta ruskeasta tummemmaksi. Värin muutos havaittiin lämpötilassa 20 °C tehdyissä kokeissa selvästi noin pH:n 8 kohdalla ja korkeamman lämpötilan kokeissa noin pH:n 6 kohdalla. Kokeet 7 ja 10 tehtiin heti värin muutoksen jälkeen pH:ssa 7,3, jolloin käsiteltävä näyte oli neutraalia. Ultrasuodatuksessa permeaatti oli kirkkaampaa ja väri muuttui oranssiin ja keltaiseen taittavavaksi. Konsentraatin väri ei muuttunut merkittävästi. Uutteen värin muutokset on esitetty kuvassa 6.



Kuva 6 Uutteen värimuutokset. Ensimmäisenä täysin käsittelemätön näyte ja näyte pH:n säädön jälkeen. Seuraavaksi ultrasuodatuksen permeaatti ja konsentraatti.

Uutteessa ligniini deprotonoituu eli muuttuu liukoiseen muotoon, kun emäksistä NaOH:a lisätään. Tämä aiheuttaa myös uutteen värin muutoksen. Korkeammassa lämpötilassa tehdyissä kokeissa reaktio tapahtui nopeammin, sillä värin muutos huomattiin aiemmin. pH:n säätö oli toisaalta hitaampaa, sillä NaOH:a tarvittiin enemmän. Emäksinen NaOH saattaa pilkkoa myös uutteen hemiselluloosaa, mikä olisi prosessin kannalta hyvä, sillä erotus ultrasuodatuksessa ligniinistä tapahtuisi tehokkaammin.

Emäksisissä olosuhteissa emäksen pilkkomaa ligniiniä on mahdollisesti suodattanut permeaattiin. Tämä nähdään taulukossa III. Ligniinin konsentraatio on kasvanut permeaateissa, kun verrataan emäksisten referenssikokeiden permeaattien ligniinipitoisuutta täysin alkuperäiseen näytteeseen (koe 1). Kuitenkin tulosten perusteella korkeimmassa pH:ssa 12 tehdyt ultraäänikäsitteilyt ovat parantaneet erotusprosessia selvästi eniten. Tällöin, vaikka ligniini on pilkkoutunut emäksen lisäyksen vaikutuksesta, on ultraäänikäsitteily toiminut hyvin. Tämän perusteella voidaan päätellä, että ultraäänikäsitteilyä varten ligniinin polymeeriketjujen tulisi olla alun perin lyhyitä, jotta käsittely toimii parhaiten.

Ultraäänikäsitteilyiden aikana liuos värisi ja reunoilla havaittiin heti paljon pienien kuplien muodostumista ja hajoamista. Tämä kavitaatioilmiö jatkui koko käsittelyn ajan samalla tavalla. Kavitaatio havaittiin myös matalamman tehon kokeessa 6, mutta kuplia ei muodostunut yhtä paljon. Wells et al. (2013) raportoivat kavitaatioilmiön esiintyneen eri tavalla kuin tätä työtä varten tehdyissä kokeissa. Kavitaatiolla oli kuitenkin suuri merkitys Wells et al. (2013) saamiin tuloksiin ligniinin moolimassan kasvusta. Pidemmällä ultraäänikäsitteilyllä ei välttämättä ole parantavaa vaikutusta lopputuloksiin, koska myös

Wells et al. (2013) huomasivat, että pidempi käsittely ei enää kasvattanut ligniinin moolimassaa suuremmaksi kuin optimoiduissa koeolosuhteissa tehdyssä kokeessa.

Ultraäänikäsittelyn eroina tämän työn ja Wells et al. (2013) tutkimuksen välillä ovat yksityiskohdat, kuten käsiteltävän näytteen tilavuus ja ultraäänilaitteen tarkemmat ominaisuudet. Esimerkiksi miten varsi ylettyy näytteeseen voi olla merkittävä tekijä ultraäänikäsittelyssä, jolloin myös tulokset voivat poiketa tutkimusten välillä. Ultraäänilaitteiden välisiä eroja voivat olla esimerkiksi erilaiset varret ja anturit.

Erona Wells et al. (2013) tekemään tutkimukseen oli lisäksi pH:n säätö takaisin happaman puolelle ultraäänikäsittelyn jälkeen. Tässä työssä ohitettiin pH:n toinen säätö, sillä se olisi tuonut yhden operaatiovaiheen lisää. Wells et al. (2013) käyttivät eri analyysimenetelmiä tulostensa käsittelyyn, joten suoraa verrannollisuutta tämän työn tuloksiin ei ole. Wells et al. (2013) ovat verranneet oman työnsä tuloksia aikaisempiin tutkimuksiin nimenomaan ligniinin moolimassan kasvun kautta. Tämän työn tarkoituksena oli tutkia ligniinin moolimassan kasvun vaikutusta erotusprosessiin.

Ultrasuodatuksen koeolosuhteilla (paine, sekoitusnopeus) ei ole merkittävää vaikutusta saatuihin tuloksiin. Eri suodatusten vertailukelpoisuuteen merkittävimmin vaikuttaa se, että kaikissa kokeissa suodatettiin sama määrä uutetta. Lisäksi nämä koeolosuhteet sekä lämpötilat 20 °C ja 65 °C pidettiin vakioina jokaisessa suodatuksessa, jolloin vertailukelpoisuus säilyy.

9 Johtopäätökset

Tämän kandidaatintyön tavoitteena oli tehostaa ligniinin ja hemiselluloosan erotusprosessia PHWE-puu-uutteesta. Erotusprosessia tehostettiin ultraäänikäsittelemällä puu-uute, jolloin ligniinin moolimassa kasvoi. Ultraäänikäsittelyn parhaiden koeolosuhteiden löytämiseksi verrattiin useita eri kokeita. Merkittävimpiä muutettavia koeparametreja olivat puu-uutteen pH sekä koelämpötila.

Näytteen pH säädettiin halutuksi (7,3, 10 tai 12) NaOH-liuoksella. Ultraäänikäsittely tehtiin lämpötilassa 20 °C tai 65 °C ja näyte ultrasuodatettiin. Käsittelemätön näyte sekä

ultrasuodatuksen permeaatti ja konsentraatti analysoitiin UV- ja TOC-analyyseillä. Ultraäänikäsiteltyä näytettä verrattiin käsittelemättömään referenssinäytteeseen.

Tulosten perusteella voidaan todeta, että ultraääni tehostaa ligniinin ja hemiselluloosan ultrasuodatuksella toteutettavaa erotusprosessia. Lisäksi voidaan todeta, että ultraäänikäsitteily toimii hyvin korkeassa pH:ssa ja lämpötilassa. Analyysien perusteella kokeessa 12, jossa pH 12 -näyte ultraäänikäsiteltiin 65 °C lämpötilassa 45 minuutin ajan laiteteholla 175 W, ligniinin erotus onnistui parhaiten. UV-analyysin perusteella kokeen 12 retentio oli 56 %. Retentio kasvoi 12 prosenttiyksikköä verrattuna referenssikokeeseen. Kokeessa 12 oli myös suoraan UV-analyysin perusteella suurin ligniinipitoisuus konsentraatissa. Kokeen 4, jossa pH 12 -näyte ultraäänikäsiteltiin 20 °C lämpötilassa 45 minuutin ajan laiteteholla 175 W, retentio kasvoi eniten (24 prosenttiyksikköä) verrattuna referenssikokeeseen UV-analyysin perusteella. Tämän perusteella voidaan todeta korkean pH:n olleen merkittävä tekijä erotusprosessin onnistumisessa.

Myös suodatuksen parametrien perusteella koe 12 on potentiaalinen ratkaisu. Permeaattivuon muutos eli suodatuskapasiteetti parantui, permeaattivuot olivat suuret ja suodatus oli nopea. Membraanin likaantuminen oli tässä kokeessa kuitenkin suuri. Likaantumisen ajateltiin kuitenkin olevan haitta, jonka estämistä voitaisiin selvittää myöhemmin.

Näiden tulosten perusteella ultraäänikäsitteilyä olisi mahdollista hyödyntää uusissa biojalostamoissa, joissa ligniinin ja hemiselluloosan mahdollisimman hyvä erotus on merkittävää. Ultraäänikäsitteilyn käyttö teollisessa mittakaavassa vaatii lisätutkimusta, sillä käsittelyn toimivuutta yleisesti kaikille puu-uutteille ei tutkittu. Ultraäänikäsitteilyn koeolosuhteissa on monta parametriä, joiden vaikutusta lopputulokseen täytyy tutkia. Merkittävämpänä seuraavaksi tutkittavana parametrinä on ultraäänikäsitteilyn kesto, sillä lyhempi ultraäänikäsitteily lyhentäisi prosessiaikaa ja energiankulutusta.

Kirjallisuusviitteet

Alén, R., Biorefining of Forest Resources, Papermaking Science and Technology, Paper Engineers' Association/Paperi ja Puu Oy, 2011, Finland.

Alfa Laval, Flat Sheet Membranes, 2015. [Verkkosivu]. [Viitattu 16.02.2016]. Saatavilla: <http://www.alfalaval.com/products/separation/membranes/Flat-sheet-membranes/UF-flat-sheet/#sthash.13d9kASh.dpuf>

Bandelin Electronic GmbH & Co. KG, Sonopuls Ultrasonic Homogenizer HD2200, Operating Instructions, 2009.

Cass, P., Knower, W., Pereaia, E., Holmes, N.P., Hughes, T., Preparation of hydrogels via ultrasonic polymerization, *Ultrasonic Sonochemistry*, 17(2010), 326–332.

Fengel D., Wegener, G., *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*, De Gruyter, 1983.

García, A., Erdocia, X., González Alriols, M., Labidi, J., Effect of ultrasound treatment on the physicochemical properties of lignin, *Chemical Engineering and Processing*, 62(2012), 150–158.

Gould, M.J., *Characterization of Lignin in Situ by Photoacoustic Spectroscopy*, *Plant Physiol*, 70(1982), 1521–1525.

Harris, D.C., *Quantitative Chemical Analysis*, seventh edition, W.H. Freeman Company, 2007.

Holladay, J.E., Bozell, J.J., White, J.F., Johnson, D., *Top Value-Added Chemicals from Biomass: volume II – Results of Screening for Potential Candidates from Biorefinery Lignin*, US Department of Energy, 2007.

Huang, H.-J., Ramaswamy, S., Tschirner, U.W., Ramarao, B.V., A review of separation technologies in current and future biorefineries, *Separation and Purification Technology*, 62(2008), 1–21.

Kilpeläinen, P., Pressurized hot water flow-through extraction of birch wood, Åbo Akademi University, 2015, Finland.

Krawczyk, H., Oinonen, P., Jönsson, A.-S., Combined membrane filtration and enzymatic treatment for recovery of high molecular mass hemicelluloses from chemithermomechanical pulp process water, *Chemical Engineering Journal*, 225(2013), 292–299.

Mikkonen, K.S., Tenkanen, M., Sustainable food-packaging materials based on future biorefinery products: Xylans and Mannans, *Trends in Food Science and Technology*, 28(2012), 90–102.

Mulder, M., *Basic Principles of Membrane Technology*, second edition, Kluwer Academic Publishers, 1996.

Pall Corporation, *Ultrafiltration Fundamentals*, 2016. [Verkkosivu]. [Viitattu 22.02.2016].
Saatavilla: <http://www.pall.com/main/laboratory/literature-library-details.page?id=35486>

Patil, M.N., Pandit, A.B., Cavitation – A novel technique for making stable nano-suspensions, *Ultrasonics Sonochemistry*, 14(2007), 519–590.

Plaza, M., Turner, C., Pressurized hot water extraction of bioactives, *Trends in Analytical Chemistry*, 71(2015), 39-54.

Pretorius, C.J., Calligan, J.P., McWhinney, B.C., Briscoe, S.E., Ungerer, J.P.J., Free cortisol method comparison: Ultrafiltration, equilibrium dialysis, tracer dilution, tandem mass spectrometry and calculated free cortisol, *Clinica Chimica Acta*, 412(2011), 1043–1047.

Sixta, H., *Handbook of pulp*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006.

Sjöström, E., Wood chemistry: fundamentals and applications, second edition, Academic Press, 1993.

Strand, E., Enhancement of ultrafiltration process by pretreatment in recovery of hemicelluloses from wood extracts, Lappeenranta University of Technology, 2015, Finland.

Sun, R., Tomkinson, J., Comparative study of lignins isolated by alkali and ultrasound-assisted alkali extractions from wheat straw, Ultrasonics Sonochemistry, 9(2002), 85–93.

Teo, C.C., Tan, N.T., Yong, J.W.H., Hew, C.S., Ong, E.S., Pressurized hot water extraction (PHWE), Journal of Chromatography A, 1217(2010), 2484–2494.

Wells Jr., T., Kosa, M., Ragauskas, A.J., Polymerization of kraft lignin via ultrasonication for high-molecular-weight applications, Ultrasonics Sonochemistry, 20(2013), 1463–1469.

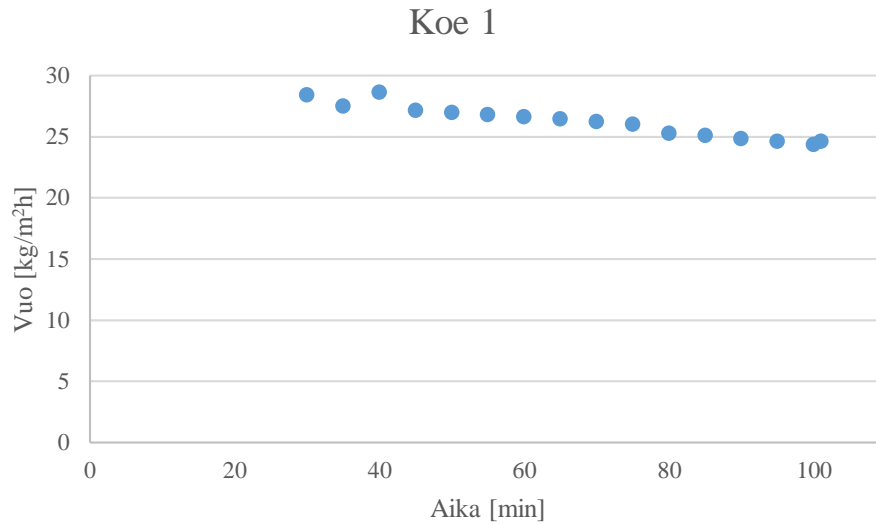
Wyatt Technology, miniDAWN TREOS, 2016. [Verkkosivu]. [Viitattu 29.03.2016].
Saatavilla: <http://www.wyatt.com/products/instruments/minidawn-treos-multi-angle-light-scattering-detector-sec-mals.html>

Zhang, X., Tu, M., Paice, M.G., Routes to potential bioproducts from lignocellulosic biomass lignin and hemicelluloses, BioEnergy Research, 4(2011), 246–257.

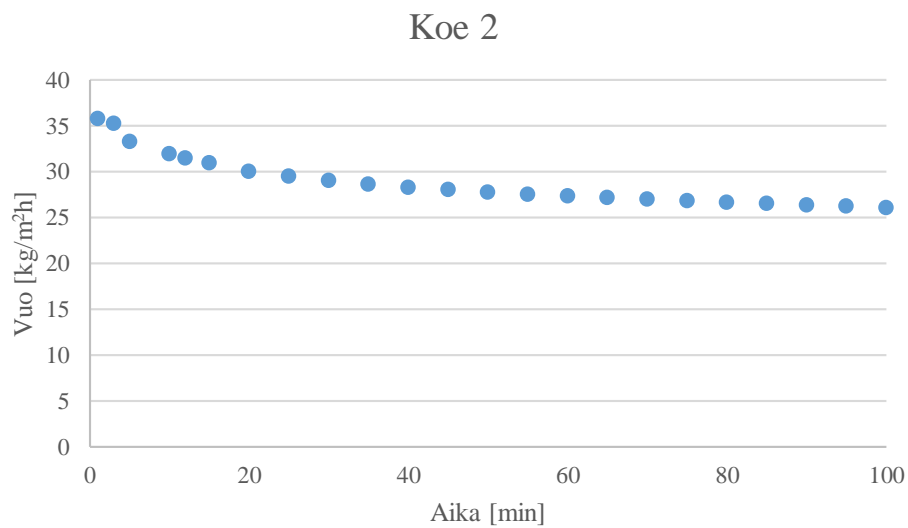
Liitteet

Liite I Mittaustulokset

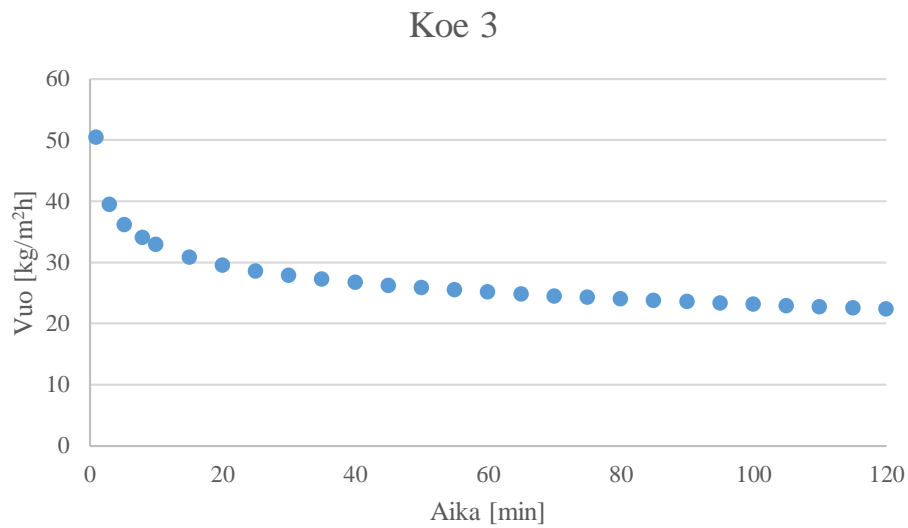
Liite I Mittaustulokset



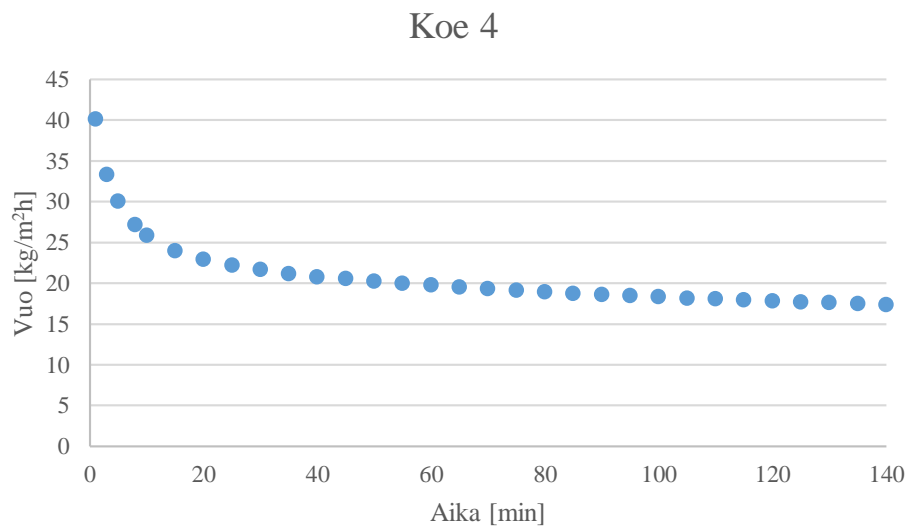
Kuva 1 Permeaattivuo, kun ultraäänikäsittelemätön näyte (pH 3,9) ultrasuodatettiin 1 bar paineessa ja lämpötilassa 21 °C 101 minuuttia sekoitusnopeuden ollessa 375 rpm. Membraanin halkaisija oli 66 mm. Massan kirjaaminen aloitettiin ajanhetkellä 30 min.



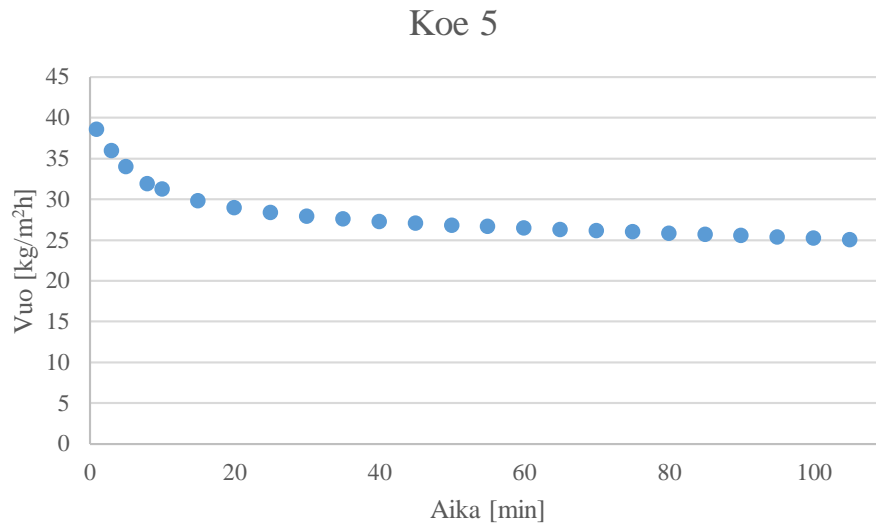
Kuva 2 Permeaattivuo, kun ultraäänikäsittelemätön näyte (pH 10) ultrasuodatettiin 1 bar paineessa ja lämpötilassa 20 °C 100 minuuttia sekoitusnopeuden ollessa 375 rpm. Membraanin halkaisija oli 66 mm.



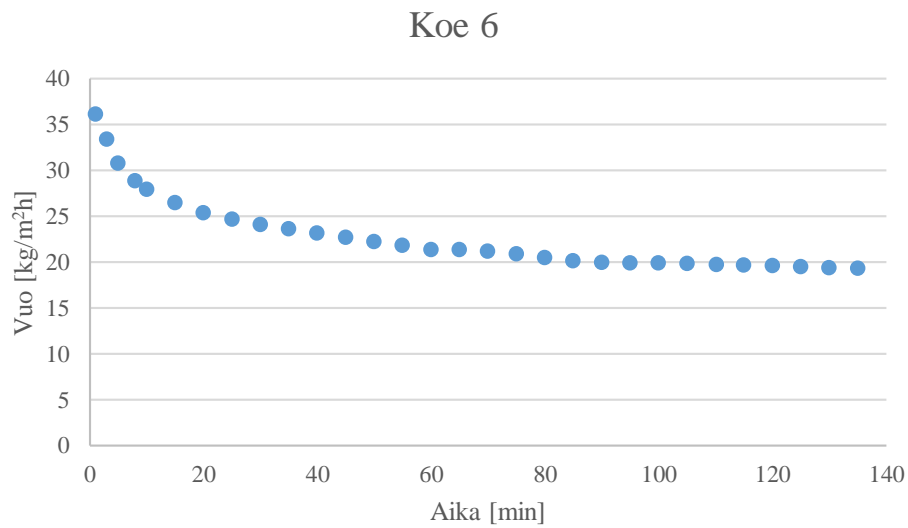
Kuva 3 Permeaattivuo, kun ultraäänikäsittelemätön näyte (pH 12) ultrasuodatettiin 1 bar paineessa ja lämpötilassa 21 °C 120 minuuttia sekoitusnopeuden ollessa 375 rpm. Membraanin halkaisija oli 66 mm.



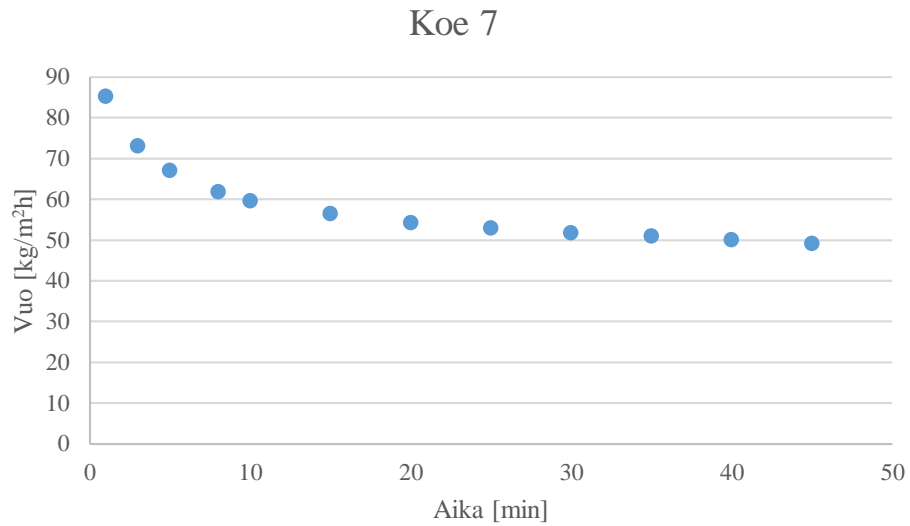
Kuva 4 Permeaattivuo, kun näyte (pH 12) oli ultraäänikäsitelty 45 min teholla 88 % ja ultrasuodatettiin 1 bar paineessa ja lämpötilassa 21 °C 140 minuuttia sekoitusnopeuden ollessa 375 rpm. Membraanin halkaisija oli 66 mm.



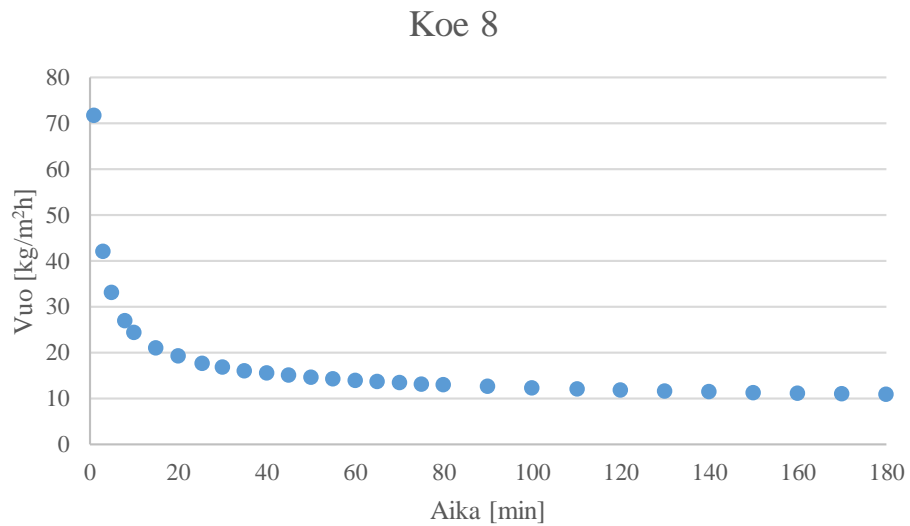
Kuva 5 Permeaattivuo, kun näyte (pH 10) oli ultraäänikäsitelty 45 min teholla 88 % ja ultrasuodatettiin 1 bar paineessa ja lämpötilassa 20 °C 105 minuuttia sekoitusnopeuden ollessa 375 rpm. Membranin halkaisija oli 66 mm.



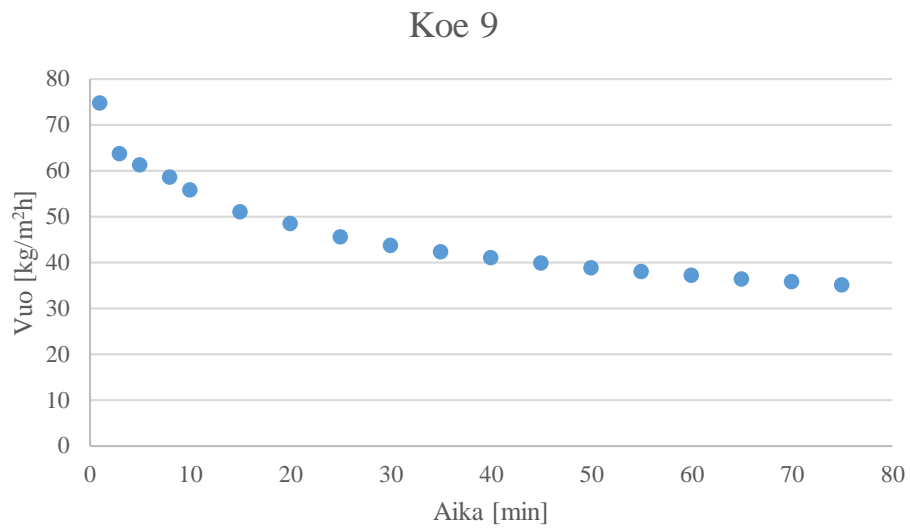
Kuva 6 Permeaattivuo, kun näyte (pH 12) oli ultraäänikäsitelty 45 min teholla 35 % ja ultrasuodatettiin 1 bar paineessa ja lämpötilassa 22 °C 135 minuuttia sekoitusnopeuden ollessa 375 rpm. Membranin halkaisija oli 66 mm.



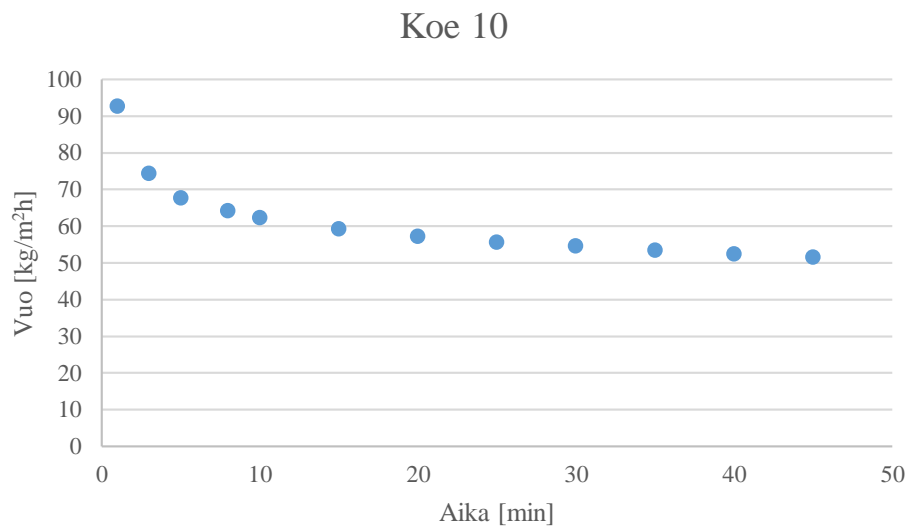
Kuva 7 Permeaattivuo, kun ultraäänikäsittelemätön näyte (pH 7,3) ultrasuodatettiin 1 bar paineessa ja lämpötilassa 50 °C 45 minuuttia sekoitusnopeuden ollessa 375 rpm. Membraanin halkaisija oli 66 mm.



Kuva 8 Permeaattivuo, kun ultraäänikäsittelemätön näyte (pH 10) ultrasuodatettiin 1 bar paineessa ja lämpötilassa 50 °C 180 minuuttia sekoitusnopeuden ollessa 375 rpm. Membraanin halkaisija oli 66 mm.

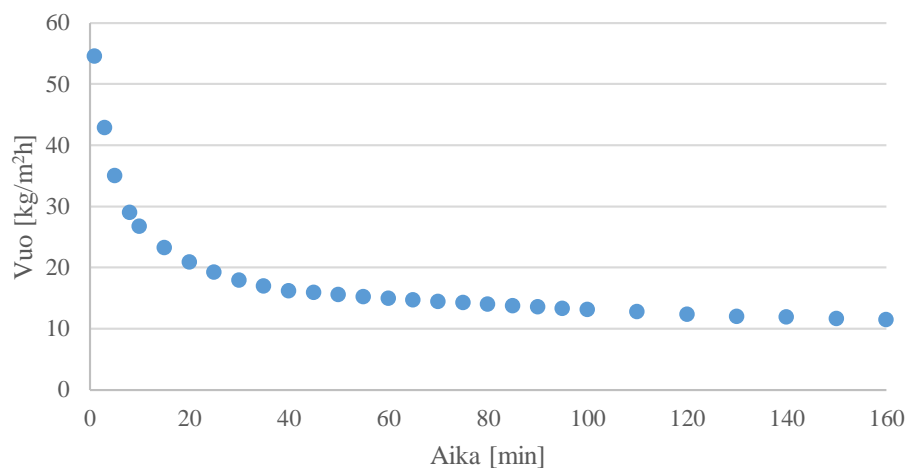


Kuva 9 Permeaattivuo, kun ultraäänikäsittelemätön näyte (pH 12) ultrasuodatettiin 1 bar paineessa ja lämpötilassa 50 °C 75 minuuttia sekoitusnopeuden ollessa 375 rpm. Membraanin halkaisija oli 66 mm.



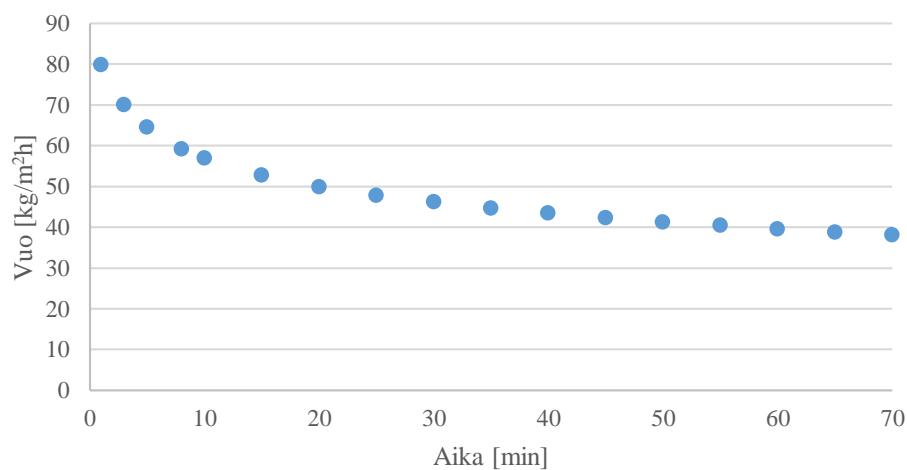
Kuva 10 Permeaattivuo, kun näyte (pH 7,3) oli ultraäänikäsitelty 45 min teholla 88 % ja ultrasuodatettiin 1 bar paineessa ja lämpötilassa 50 °C 45 minuuttia sekoitusnopeuden ollessa 375 rpm. Membraanin halkaisija oli 66 mm.

Koe 11



Kuva 11 Permeaattivuo, kun näyte (pH 10) oli ultraäänikäsitelty 45 min teholla 88 % ja ultrasuodatettiin 1 bar paineessa ja lämpötilassa 50 °C 160 minuuttia sekoitusnopeuden ollessa 375 rpm. Membranin halkaisija oli 66 mm.

Koe 12



Kuva 12 Permeaattivuo, kun näyte (pH 12) oli ultraäänikäsitelty 45 min teholla 88 % ja ultrasuodatettiin 1 bar paineessa ja lämpötilassa 50 °C 70 minuuttia sekoitusnopeuden ollessa 375 rpm. Membranin halkaisija oli 66 mm.

Taulukko I Kokeiden 1-12 yhtälöllä (3) lasketut keskimääräiset puhtaan veden vuot ennen ja jälkeen varsinaisen suodatuksen, kun membraanin halkaisija oli 66 mm, suodatukset tehtiin 1 bar paineessa sekoitusnopeuden ollessa 375 rpm ja puhdasta vettä suodatettiin 30 min.

Koe	KA puhtaan veden vuo, [kg/m ² h]	
	Ennen	Jälkeen
1	45	43
2	52	49
3	45	32
4	39	39
5	48	47
6	43	43
7	48	49
8	51	16
9	44	27
10	47	50
11	44	33
12	46	28

Taulukko II Kokeiden 1-12 näytteiden absorbanssit UV-analyysin aallonpituudella 285 nm, kun laimennokset on huomioitu. Näytteille käytettiin 200-kertaisia ja konsentraateille.

Koe	Näyte, [-]
1	20,76
2	22,84
3	23,60
4	21,42
5	24,96
6	21,84
7	22,18
8	22,80
9	27,42
10	24,30
11	23,56
12	26,64

Taulukko III Kokeiden 1-12 näytteiden, permeaattien ja konsentraattien absorbanssit UV-analyysin aallonpituudella 208 nm, kun laimennokset on huomioitu. Näytteille ja permeaateille käytettiin 200-kertaisia ja konsentraateille 200/400-kertaisia laimennoksia.

Koe	Näyte, [-]	Permeaatti, [-]	Konsentraatti, [-]
1	224,36	191,92	377,82
2	264,76	179,54	351,44
3	279,62	195,76	330,66
4	250,64	212,26	422,88
5	292,76	185,44	377,44
6	257,36	186,38	415,92
7	246,90	249,12	384,74
8	254,08	177,68	278,08
9	295,44	196,80	387,28
10	267,22	249,14	407,90
11	273,02	214,16	290,70
12	304,14	259,78	519,56

Taulukko IV Kokeiden 1-12 näytteiden kokonaishiilipitoisuudet TOC-analyysin perusteella, kun laimennokset on huomioitu. Näytteille käytettiin 20-kertaisia laimennoksia.

Koe	Näyte, [g/l]
1	5,568
2	5,413
3	5,538
4	5,555
5	5,440
6	5,540
7	5,486
8	5,660
9	5,635
10	5,230
11	5,536
12	5,438