MEMBRAANITEKNIIKAN POTENTIAALI PÄÄSTÖJEN VÄHENNYKSESSÄ KEMIALLISESSA PUUNJALOSTUSTEOLLISUUDESSA

Lappeenrannan–Lahden teknillinen yliopisto LUT

Kemiantekniikan diplomityö

2022

Konsta Hiltunen

Tarkastajat: Professori Mari Kallioinen-Mänttäri
FT, DI Timo Ålander

Ohjaajat: Professori Mari Kallioinen-Mänttäri
FT, DI Timo Ålander
DI (väitellyt) Paula Vehmaanperä
DI Jussi Lahti

TIIVISTELMÄ

Lappeenrannan–Lahden teknillinen yliopisto LUT

LUT Teknis-luonnontieteellinen

Kemiantekniikka

Konsta Hiltunen

Membraanitekniikan potentiaali päästöjen vähennyksessä kemiallisessa puunjalostusteollisuudessa

Kemiantekniikan diplomityö

2022

67 sivua, 21 kuvaa, 6 taulukkoa ja 5 liitettä

Tarkastajat: Professori Mari Kallioinen-Mänttäri ja FT, DI Timo Ålander

Avainsanat: membraanitekniikka, vedenpuhdistus, päästöjen vähentäminen

Työn tarkoituksena oli selvittää membraanien käyttökelpoisuutta päästöjen vähentämisessä kemiallisen puunjalostusteollisuuden sovelluksissa. Työssä keskityttiin erityisesti biotuotelaitosten nestevirtoihin. Päästörajojen tiukentuessa tällä hetkellä käytössä olevien puhdistustekniikoiden tehokkuutta tulisi arvioida ja selvittää, voisiko uudet tekniikat parantaa puhdistustehokkuutta. Tämän takia on tarpeellista koostaa raportti, jossa keskitytään membraanitekniikan mahdollisuuksiin kemiallisen puunjalostusteollisuuden päästöjen vähentämisessä. Tämä työ on kohdennettu luvittajille, valvojille, konsulteille ja asiantuntijoille teollisuuden päästövähennyksiin tähtäävään toimintaan hyödynnettäväksi.

Kirjallisuusosassa kuvataan membraanien ominaisuuksia ja toimintaa teoriassa. Lisäksi membraanien yleisimpiä käyttökohteita esitellään ja pohditaan membraanitekniikan tarjoamia mahdollisuuksia metsäteollisuudelle päästörajojen tiukentuessa. Lopuksi metsäteollisuuden päästöjä tutkitaan tarkemmin ja pohditaan membraanien soveltuvuutta päästöjen vähentämiseen nyt ja tulevaisuudessa. Etenkin sulfaattipäästöt osoittautuivat mielenkiintoisiksi, sillä niille ei ole asetettu päästörajoja Suomessa, ja ne vaikuttavat negatiivisesti vesistön ekosysteemiin. On kuitenkin odotettavissa, että teollisuudessa asetetaan sulfaatille päästörajat tulevaisuudessa.

Kokeellisessa osassa tavoitteena on osoittaa membraanisuodatuksen olevan mahdollinen teknologia kemiallisen puunjalostusteollisuuden suolapäästöjen vähentämiseksi. Kokeet osoittivat, että nanosuodatusmembraaneja voidaan hyödyntää ainakin sulfaatin vähentämiseen metsäteollisuudessa tertiäärisenä puhdistusmenetelmänä jäteveden käsittelyssä. Sulfaatin määrä saatiin vähennettyä jäteveden 1 855 mg/L:sta 178 mg/L:n, mikä on vähemmän kuin muissa maissa asetettu 250–500 mg/L sulfaatin päästöraja puhdistetussa jätevedessä. Jätevettä pystyttiin myös konsentroimaan membraanilla, jolloin mahdollisesti talteen kerättävien yhdisteiden konsentraatio oli suurempi ja ne voitaisiin hävittää tai käyttää uudelleen.

ABSTRACT
Lappeenranta–Lahti University of Technology LUT
School of Engineering Science
Chemical Engineering

Konsta Hiltunen

Potential of membrane technology in emission reduction in chemical wood processing industry

Master's thesis
2022
67 pages, 21 figures, 6 tables and 5 appendices
Examiners: Professor Mari Kallioinen-Mänttäri and PhD, M.Sc Timo Ålander

Keywords: membrane technology, water treatment, emission reduction

The purpose of this study was to examine how membranes can be utilized in emission reduction in chemical wood processing applications. The study focused on liquid streams in bioproduct plants. As emission standards get stricter, the efficiency of current technologies should be evaluated and determined whether new technologies could improve the cleaning efficiency. Therefore, it is necessary to prepare a report that focuses on the possibilities of membrane technology in reducing emissions of the chemical wood processing industry. This study is aimed at licensers, supervisors, consultants, and experts to utilize in activities aimed at industrial emission reduction.

The literature part describes the characteristics and performance of membranes in theory. In addition, the most common applications for membranes are presented and the opportunities offered by membrane technology for the forest industry are considered as emission limits get stricter. Finally, emissions from the forest industry are studied in detail and the suitability of membranes now and in the future are considered. Especially sulfate emissions were intriguing as there are no emission standards for them in Finland, and they can have a negative effect on the ecosystem. However, it is expected that emission limits will be set for sulfate in the future.

The goal of the experimental part is to demonstrate that membrane filtration is a viable technology for reducing salt emissions in the chemical wood processing industry with demonstrative experiments. The experiments showed that nanofiltration membranes are suitable in sulfate reduction in the forest industry as a tertiary purification method in wastewater treatment. The amount of sulfate in wastewater was reduced from 1 855 mg/L to 178 mg/L, which is less than the emission standard of 250–500 mg/L sulfate in treated wastewater set in other countries. Concentrating the wastewater was also possible, which enables easier waste recycling and management due to higher concentration of the collected compounds.

SYMBOLI- JA LYHENNELUETTELO

A	pinta-ala	[m^2]
c	konsentraatio	[kg/m^3, mg/L]
D	diffuusiokyky	[m^2s]
d	huokosen halkaisija	[m]
d_m	membraanin paksuus	[m]
J	Vuo	[L/m^2h, kg/m^2h]
K	permeabiliteettivakio	[-]
k	konsentroituminen	[%]
m	massa	[kg, g]
L	vesivuon väheneminen	[%]
l	pituus	[m]
p	paine	[Pa, bar]
q	tilavuusvirta	[m^3s]
R	retentio	[%]
R_k	kakun resistanssi	[1/m]
R_m	membraanin resistanssi	[1/m]
t	aika	[h, min]
VRF	tilavuuden vähennystekijä	[-]

δ	rajapinnan paksuus	[m]
ε	huokoisuus	[-]
κ	aineensiirtokerroin	[-]
μ	nesteen viskositeetti	[Pa·s]

AOX	Adsorboituneet orgaaniset halogeenit
BAT	Paras käytettävissä oleva tekniikka
BOD	Biologinen hapenkulutus
COD	Kemiallinen hapenkulutus
ED	Elektrodialyysi
IC	Epäorgaaninen hiili
MF	Mikrosuodatus
MWCO	katkaisukoko
NF	Nanosuodatus
RO	Käänteisosmoosi
TC	Kokonaishiili
TOC	Orgaaninen hiili
UF	Ultrasuodatus

Sisällysluettelo

Tiivistelmä

Abstract

Symboli- ja lyhenneluettelo

1. Johdanto 10
2. Membraanit 12
   2.1. Aineensiirto membraanin läpi 13
   2.2. Materiaalit ja niiden ominaisuudet 18
   2.3. Membraanitekniikat 20
      2.3.1. Mikrosuodatus 23
      2.3.2. Ultrasuodatus 23
      2.3.3. Nanosuodatus 23
      2.3.4. Käänteisosmoosi 24
      2.3.5. Forward-osmosis 24
      2.3.6. Elektrodialyysi 25
   2.4. Membraaniprosessien käyttökohteet 25
      2.4.1. Membraanimoduulit 27
3. Membraanitekniikoiden haasteet 30
   3.1. Foulaantuminen 31
   3.2. Pesu 33
4. Päästöjen vähentäminen membraanisuodatuksella 35
   4.1. Biotuotelaitosten päästöt 35
      4.1.1. Sulfaatti 38
5. Puunjalostusteollisuuden tulevaisuuden näkymät 40
   5.1. Membraanit tulevaisuudessa 41
6. Demonstraatiokokeet 43
   6.1. Käytetyt materiaalit 43
   6.2. Koelaitteisto ja kokeiden suoritus 44
      6.2.1. Suodatuskoe 46
      6.2.2. Konsentrointikoe 48

6.3. Analyysit 48
6.4. Käytetyt yhtälöt 49
7. Tulokset ja niiden tarkastelu 51
7.1. Suodatuskokeen tulokset 51
7.2. Konsentrointikokeen tulokset 57
8. Johtopäätökset 62
Lähteet 64

Liitteet

Liite 1. Laimennuskertoimet näytteille

Liite 2. Suodatuskokeen mittaukset

Liite 3. Suodatuskokeen näytteiden analyysit

Liite 4. Konsentrointikokeen mittaukset

Liite 5. Konsentrointikokeen näytteiden analyysit

1. Johdanto

Ympäristölainsäädännöt ja -vaatimukset ohjaavat puunjalostusteollisuuden tuotantoa käyttämään parasta käytettävissä olevaa tekniikkaa (BAT) vähentääkseen päästöjä entisestään. Päästörajoitusten tiukentuessa on hyödynnettävä uusia tekniikoita jätevesipäästöjen vähentämiseksi (Basile et al. 2015, 582). Membraanitekniikan käyttö on yleistynyt viime vuosina, ja se tulee olemaan entistä merkityksellisempää tulevaisuudessa membraaneilla saavutettavien etujen ansiosta. Työssä näytetään, kuinka suodatuskalvoja eli membraaneja voidaan käyttää ja minkälaisissa sovelluksissa ne ovat tällä hetkellä käytössä. Tästä työstä pitäisi olla hyötyä kaikille, jotka ovat kiinnostuneita päästöjen vähentämisestä membraaneja hyödyntäen.

Aiemmissa tutkimuksissa membraanien on todettu olevan tehokas erotusmenetelmä erilaisten nestemäisten prosessivirtojen käsittelyssä, kuten jätevedenpuhdistuksessa, suolan vähentämisessä merivedestä tai epäpuhtauksien poistossa tuotteesta. Membraanien avulla voidaan kerätä erotetut virrat esimerkiksi uudelleenkäyttöä varten. Yksi yleisimmistä syistä, miksi membraaneja ei kuitenkaan käytetä useammin, johtuu niihin liittyvistä erilaisista ongelmista, kuten likaantumisesta (Inamuddin et al. 2021, 41). Kaikki haasteet eivät välttämättä kuitenkaan ole ongelmia tulevaisuudessa, mitä tässä työssä pyritään havainnollistamaan. Esimerkiksi prosessin kokonaiskustannuksissa voidaan saada säästöjä pitkällä aikavälillä, vaikka käyttökustannukset olisivatkin korkeammat käytössä oleviin puhdistustekniikoihin verrattuna.

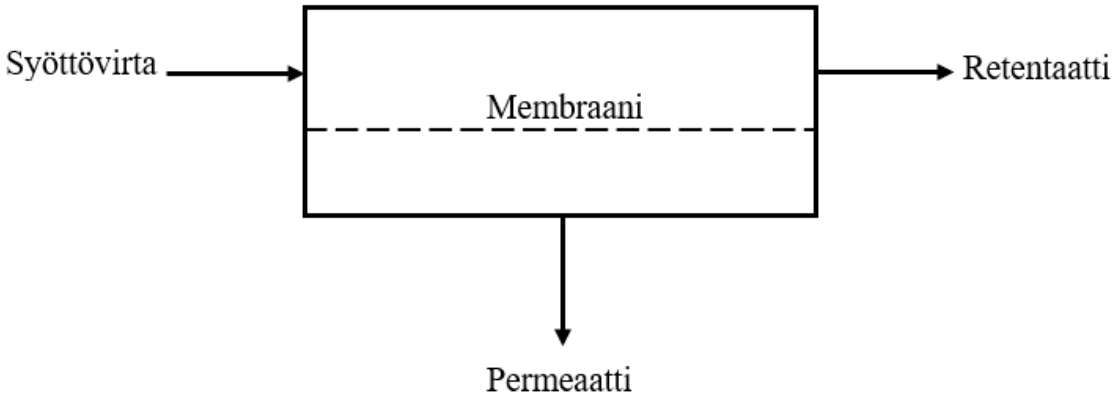
BAT-vertailuasiakirjat sisältävät tietoa prosesseista, päästötasoista ja tekniikoista päästöjen vähentämiseksi. BAT-vertailuasiakirjoja käytetään ympäristönsuojelun edistämiseen ja ympäristölupakäytäntöjen yhtenäistämiseen EU:ssa. Tämän työn aikana voimassa oleva massa- ja paperiteollisuuden BAT-vertailuasiakirja on vuodelta 2014. Tämä diplomityö on tehty osana Kaakkois-Suomen Elinkeino-, liikenne- ja ympäristökeskuksen ja Suomen ympäristökeskuksen laajempaa hanketta ”Puupohjaisiin raaka-aineisiin perustuvien biotuotelaitosten uudet tekniikat, päästötasot ja tekniikoiden kokonaisympäristövaikutukset”, jonka on

rahoittanut ympäristöministeriö. Hankkeen tarkoitus on tuottaa tietoa uusien metsäteollisuuden BAT-vertailuasiakirjojen valmistelua varten. (Ymparisto 2022.)

Tämän työn tarkoituksena on antaa lukijalle peruskäsitys membraaneista yhdessä kattavassa paketissa ja osoittaa millaisiin käyttökohteisiin ne soveltuvat. Membraaneilla voidaan käsitellä myös kaasuja, mutta tässä työssä keskitytään nestevirtojen käsittelymahdollisuuksiin. Työn lopussa demonstroidaan membraanien toimintaa suolapäästöjen vähentämisessä jätevedestä ja suolojen konsentroinnissa.

2. Membraanit

Membraanit ovat puoliläpäiseviä kalvoja, joita käytetään eri aineiden ja yhdisteiden erotuksessa. Niillä voidaan erottaa prosessivirtaan liuenneita yhdisteitä, mikä perustuu membraanien rakenteeseen ja kemiallisiin sekä fysikaalisiin vuorovaikutuksiin. Erotustehokkuuteen vaikutetaan membraanin huokoskoolla, minkä perusteella membraanin läpi kulkee yksittäiset ionit, kolloidit, tai isommat molekyylit. Suurinta huokosta suuremmat partikkelit eivät pääse membraanin läpi, pienintä huokosta suuremmat ja suurinta huokosta pienemmät vain osittain läpi ja pienintä huokosta pienemmät läpäisevät membraanin täysin. Kuvassa 1 on esitetty yksinkertaistettu kuvaus siitä, miten membraani toimii. Membraanin läpäissyttä virtaa kutsutaan permeaatiksi ja läpäisemätöntä virtaa retentaatiksi tai konsentraatiksi. (Tewari 2016, 3–5.) Membraanit soveltuvat käytettäviksi nesteiden ja kaasujen erotukseen, mutta tässä työssä keskitytään nestevirtojen käsittelymahdollisuuksiin.



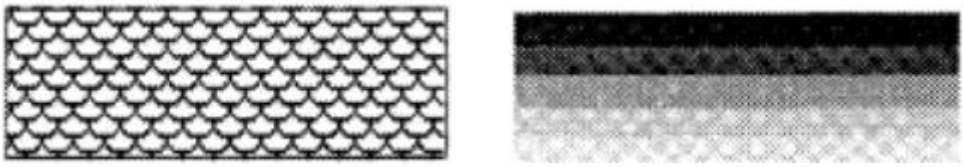
Kuva 1 Membraanin toiminta yksinkertaistetusti (muokattu Mulder 1996, 5).

Membraaniteknologia on nopeasti kasvava ala**.** Membraaniprosessien edut tulevat niiden selektiivisyydestä sekä toiminnan yksinkertaisuudesta. Niiden toiminta ei vaadi esimerkiksi faasimuutosta. Tämän takia membraaniprosessit kuluttavat myös vähemmän energiaa kuin perinteiset erotusmenetelmät, kuten tislaus, sublimointi tai kiteyttäminen (Khulbe et al. 2021, 12). Membraaniprosessit ovat myös tekniikaltaan joustavia, minkä ansiosta niitä

voidaan käyttää erilaisissa sovelluksissa, joissa prosessiolosuhteet voivat olla hyvinkin vaihtelevia. (Zhang 2012, 14–15.)

2.1. Aineensiirto membraanin läpi

Membraanit ovat rakenteeltaan huokoisia tai huokosettomia. Huokosten rakenne voi olla asymmetrinen tai symmetrinen. Symmetrisessä rakenteessa huokoset ovat homogeenisiä koko membraanin lävitse. Asymmetrisessä rakenteessa on erikokoisia huokosia ja siinä on tiheä pintakerros, joka on noin 0,1–1 μm paksu. Pintakerroksella on määräävä merkitys erotuskyvyn kannalta ja sen rakenne vaikuttaa merkittävästi aineensiirron tehokkuuteen, kun sisäosa toimii tukirakenteena. (Figoli et al. 2016, 34; Tewari 2016, 36.) Saman erotuskyvvn omaavilla membraaneilla asymmetrisen rakenteen permeabiliteetti on korkeampi kuin symmetrisen, koska permeabiliteetti on käänteisesti verrannollinen membraanin paksuuteen (Mulder 1996, 11; Tewari 2016, 5–6). Kuvassa 2 on esitetty symmetrisen ja asymmetrisen membraanin rakenne.



Kuva 2 Symmetrisen (vasemmalla) ja asymmetrisen (oikealla) membraanin rakenne yksinkertaistettuna (Mulder 1996, 13).

Aineensiirto membraanin läpi riippuu membraanin rakenteesta ja ominaisuuksista, eroteltavien aineiden ominaisuuksista, prosessiolosuhteista sekä ajavasta voimasta (Nagy 2018, 32). Membraanin rakenne voidaan ajatella yleisesti sylinterimäisinä kapillaarisina huokosina. Poiseuillen yhtälö kuvaa nesteen virtausta tällaisten huokosten läpi kaavan (1) mukaan. (Tewari 2016, 7.)

$$q = \frac{\pi d^4 \Delta p}{128 \mu l} \tag{1}$$

missä	q	tilavuusvirta, m^3s
	d	huokosen halkaisija, m
	Δp	paine-ero huokosen läpi, Pa
	μ	nesteen viskositeetti, Pa·s
	l	huokosen pituus, m.

Vuo (*flux*) on kaikkien huokosten läpi virtaavien virtausten summa. Membraaneilla, joilla huokosten ala on yhtä suuri membraanin huokoisuuden ε kanssa, mikä kuvaa huokosten määrää tietyllä alueella, vuo voidaan esittää kaavan (2) mukaan. (Tewari 2016, 8.)

$$J = \frac{\Delta p \varepsilon d^2}{32 \mu l} \tag{2}$$

missä	J	vuo, L/m^2h
	ε	huokoisuus, -.

Prosessin aikana vuon suuruutta voidaan kasvattaa esimerkiksi paine-eroa kasvattamalla tai käsiteltävän prosessivirran viskositeettia pienentämällä. Vuon suuruutta voidaan myös kasvattaa huokosten kokoa ja huokoisuutta muuttamalla, mikä vaatii membraanin vaihtamisen.

Membraanitekniikassa ajava voima perustuu paine-, lämpötila-, sähköpotentiaali- tai konsentraatioeroihin permeaatti- ja syöttövirran välillä. Paine-eroon perustuvan membraanisuodatuksen vuo on esitetty kaavassa (3). Membraanin paksuus vaikuttaa oleellisesti läpivirtauksen määrään, minkä takia paksuuden pienentäminen on tärkeää virtauksen kasvattamiseksi. (Singh 2014, 11; Nagy 2018, 21.)

$$J = K \frac{\Delta p}{d_m} \tag{3}$$

missä	K	permeabiliteettivakio, -
	d_m	membraanin paksuus, m.

Vuo voidaan laskea myös mittaamalla permeaatin massa tietyn ajan kuluessa kaavan (4) mukaan. Yleensä massavirta membraanin läpi on mitattavissa, jolloin vuo voidaan laskea. Kaava ei kuitenkaan kerro vuon käyttäytymisestä eri lämpötiloissa.

$$J = \frac{m}{At} \tag{4}$$

missä	J	vuo, kg/m^{2}h
	m	permeaatin massa, kg
	A	membraanin pinta-ala, m^2
	t	aika, h.

Membraanin pinnalla vaikuttaa sekä konvektio että diffuusio. Aine siirtyy konvektiolla membraanin rajapintaan, mikä hidastaa läpivirtausta. Diffuusio vaikuttaa vastavoimana konvektiolle, jolloin aine siirtyy membraanin rajapinnasta. Konvektio ja diffuusio määrittävät konsentraatiopolarisaation suuruuden. (Singh 2014, 13–14.) Konsentraatiopolarisaatiolla tarkoitetaan ilmiötä, jossa huokosia suuremmat molekyylit kerääntyvät membraanin pinnalle läpivirtauksen aikana. Membraanin rajapinnassa konsentraatio alkaa sen myötä kasvamaan suuremmaksi kuin itse syöttövirran konsentraatio, mikä voi vähentää läpivirtausta. Konsentraatiopolarisaatiosta muodostuvaa konsentraatiokertymää on kuitenkin vaikea mitata tarkasti. Aineen siirtymistä polarisaatiokerroksessa voidaan kuvata aineensiirtokertoimen avulla, mikä on esitetty kaavassa (5). (Nagy 2018, 318–320.)

$$\kappa = \frac{D}{\delta} \tag{5}$$

missä	κ	aineensiirtokerroin, -
	D	diffuusiokyky, m^2/s
	δ	rajapinnan paksuus, m.

Läpivirtausta voidaan edistää rajapinnan konsentraatiota ja konsentraatiopolarisaatiokerroksen paksuutta pienentämällä. Tämä voidaan saavuttaa esimerkiksi virtauksen turbulenssilla tai leikkausvoimaa kasvattamalla membraanin pinnalla, jolloin aine irtoaa rajapinnasta ja konsentraatio pienenee. (Singh 2014, 16.)

Nesteen viskositeettia alentamalla voidaan myös kasvattaa vuon suuruutta. Tämä onnistuu esimerkiksi lämpötilaa kasvattamalla. Lämpötilan kasvaessa viskositeetti pienenee, jolloin myös vuo kasvaa. Liian suuri lämpötilan kasvattaminen voi kuitenkin tuoda omia haasteitaan membraanin materiaalista riippuen. Mikäli vuo ei kasva lämpötilan mukana, on syytä epäillä ongelman johtuvan membraanista, joka ei sovi kyseiseen lämpötilaan. Lämpölaajenemisen myötä polymeerinen membraani turpoaa, mikä vaikuttaa membraanin huokosrakenteeseen ja huokosten kokoon, jolloin permeaattivirtaus membraanin läpi voi muuttua. Lisäksi lämpötilan muutos voi aiheuttaa muutoksia prosessivirran sisältämissä yhdisteissä, mikä voi johtaa suodatettavuuden muutokseen kyseisellä membraanilla. (Kallioinen et al. 2007.) Happamat ja emäksiset olosuhteet voivat myös heikentää membraanien kestävyyttä materiaalista riippuen. Nesteen pH voi vaikuttaa varauksellisten ionien retentioon, sillä membraanin pinnan varaus muuttuu pH:n muuttuessa. Pinnan varaus puolestaan vaikuttaa membraanin hydrofiilisyyteen ja -fobisuuteen. (Nilsson et al. 2008.)

Membraanin erotuskyvystä kertoo sen selektiivisyys. Membraanin selektiivisyyden määrittämiseen voidaan käyttää retentioprosenttia, joka on esitetty kaavassa (6). Ideaalisella membraanilla retentioprosentti on 100 %. Täydellisen retention saavuttaminen tietylle yhdisteelle voi kuitenkin olla mahdotonta, koska membraanin rakenne on heterogeeninen. Korkean selektiivisyyden saavuttaminen voi vähentää läpivirtauksen määrää esimerkiksi suolaretention kasvaessa. Tällöin rajapinnan konsentraatio kasvaa selektiivisyyden kasvaessa, mikä vaikuttaa myös osmoottisen paineen suuruuteen. (Singh 2014, 13.)

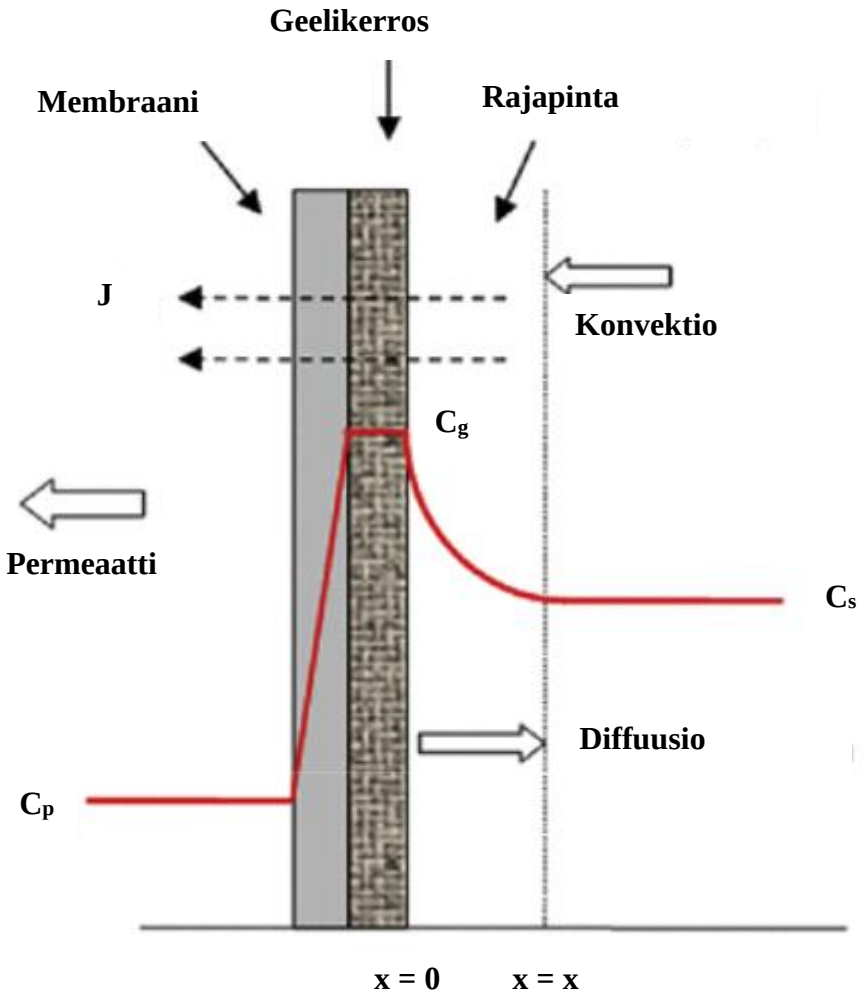
$$R = \frac{c_s - c_t}{c_s} * 100 \tag{6}$$

missä R retentio, %

c_s syöttövirran konsentraatio, kg/m^3

c_t permeaatin konsentraatio, kg/m^3.

Kuvassa 3 on esitetty membraanin toimintaan vaikuttavia ilmiöitä.



Kuva 3 Membraanin toimintaan vaikuttavat voimat ja ilmiöt. Kohdassa x = 0 rajapinnan konsentraatio on sama kuin geelikerroksen ja kohdassa x = x sen konsentraatio on sama kuin syöttövirrassa (muokattu Basile et al. 2015, 134).

Konsentraatiopolarisaation vaikutus rajapinnassa on siis merkittävä membraanin toiminnan kannalta. Liian suuri konsentraatiokertymä heikentää vuota ja altistaa membraania likaantumiselle ja tukkeutumiselle, eli foulaantumiselle (*fouling*). Konsentraatiopolarisaatiota voidaan vähentää, mutta ei poistaa kokonaan, koska membraanin rajapinnassa on korkeampi konsentraatio aina kun on virtausta membraanin läpi. (Tewari 2016, 51.) Konsentraatiopolarisaatiota voidaan vähentää esimerkiksi leikkausvoimaa kasvattamalla membraanin pinnalla, takaisinhuuhtelulla, ultraäänellä tai sähkökentällä (Basile et al. 2015, 133).

2.2. Materiaalit ja niiden ominaisuudet

Membraaneja voidaan valmistaa polymeereistä, metalleista tai keraamisista materiaaleista. Membraanit voivat siis olla orgaanisia, epäorgaanisia tai hybridisiä, joissa on sekoitus orgaanista ja epäorgaanista materiaalia. Teollisuudessa käytetään enimmäkseen orgaanisia eli polymeerimembraaneja, mutta myös epäorgaaniset ja hybridit ovat yleistymässä. Eri materiaaleilla on eri ominaisuudet, ja siksi on tärkeää valita sopiva materiaali sovelluskohteen mukaan. Materiaalin tulee kestää likaantumista, lämpöä sekä mekaanista ja kemiallista rasitusta käyttöolosuhteiden ja käsiteltävän prosessiliuoksen mukaan. Käytettävä materiaali voi olla varauksellinen, hydrofiilinen tai hydrofobinen. Lisäksi materiaalin rakenne voi vaikuttaa membraanin pinnan sileyteen tai karheuteen. Käytettävät materiaalit muuttuvat jatkuvasti tutkijoiden tutkiessa uusia ja kehittäessä vanhoja membraaneja erilaisiin prosesseihin. (Nagy 2018, 1–4.)

Polymeerit ovat yleisimpiä materiaaleja, joita käytetään membraaneissa, koska ne ovat halvempia, selektiivisempiä ja yleisemmin käytettyjä kuin keraamiset materiaalit. Polymeeristen membraanien huokosrakenne, huokoskoko sekä ominaisuudet vaihtelevat membraanin valmistustavasta riippuen, koska kaikille polymeereille ei sovi kaikki valmistustavat. Polymeerisistä membraaneista voidaan valmistaa selektiivisempiä kuin keraamisista, koska keraamisista on hankala valmistaa nano- ja käänteisosmoosimembraaneja. Polymeeriset membraanit voivat kuitenkin olla herkkiä happamille tai emäksisille olosuhteita sekä korkeille lämpötiloille. Tyypillisesti polymeerisiä membraaneja operoidaan alle 60 °C lämpötilassa, mutta on myös olemassa polymeerisiä membraaneja, jotka kestävät jopa 90 °C lämpötilaa. Tämän takia polymeeristen membraanien käyttöä voi rajoittaa prosessiolosuhteet. Polymeeriset materiaalit voivat olla hydrofobisia tai hydrofiilisiä. Esimerkiksi selluloosa on

hydrofiilistä. Vesi muodostaa pisaran hydrofobisella pinnalla, kun hydrofiilisella se leviää ja imeytyy. Hydrofiilisyys ja -fobisuus määritellään kontaktikulman mukaan. Kontaktikulmalla mitataan kostuvuutta, eli kuinka hyvin neste pysyy kontaktissa pinnan kanssa. Jos kontaktikulma on alle 90 astetta, pinta määritellään hydrofiiliseksi. Yli 90 asteen kulmassa pinta määritellään hydrofobiseksi. Hydrofiiliset materiaalit vastustavat foulaantumista hydrofobisia paremmin, koska foulantit ovat myös yleensä hydrofobisia. Selluloosa-asetaatti on hydrofiilinen polymeeri ja sitä sekoitetaan usein polymeereihin, joissa on hydrofobisuutta, jolloin syntyy hydrofiilisiä komposiittisia membraaneja. (Nagy 2018, 1–3, 6; Basile et al. 2015, 27.) Yleisimmin käytettävillä polymeerisillä membraaneilla kontaktikulma on noin 40 ja 70 asteen välillä.

Epäorgaanisista materiaaleista valmistetaan keraamisia membraaneja. Keraamisia membraaneja, joissa on hyvin pienet huokoset, on kuitenkin haastavaa valmistaa. Keraamisten membraanien valmistus on kalliimpaa kuin polymeeristen, mutta ne kestävät paremmin mekaanista rasitusta, lämpötilaa ja kemikaaleja. Näitä membraaneja voidaan käyttää prosesseissa, joissa lämpötila kohoaa yli 100 °C lämpötilaan. Keraamiset membraanit eivät myöskään turpoa liuottimissa kuten polymeeriset membraanit. Ne ovat usein varaukseltaan neutraaleita, joten niiden erotuskyky perustuu lähes täysin huokoskokoon, mikä laskee myös niiden selektiivisyyttä. (Nagy 2018, 1, 3; Basile et al. 2015, 44, 62)

Hybridimembraaneja valmistetaan sekoittamalla orgaanisia ja epäorgaanisia materiaaleja. Epäorgaanisten aineiden, kuten metallioksidien, metallien tai hiiliperäisten materiaalien, lisääminen polymeeriseen membraaniin voi muuttaa sen kemiallisia ominaisuuksia, huokoskokoa sekä huokosrakennetta. Hybridi membraaneissa yhdistyy polymeeristen ja keraamisten materiaalien hyödyt, kuten hydrofiilisyys, veden permeabiliteetti ja erotuskyky. Ne kestävät myös paremmin pH:n ja lämpötilan vaihtelua. (Nagy 2018, 4; Inamuddin et al. 2021, 172.) Taulukossa 1 on esitetty yleisimmät materiaalit, joista membraaneja voidaan valmistaa.

Taulukko 1. Yleisimmät materiaalit membraaneissa (Nagy 2018, 2–3).

Polymeeriset	Keraamiset	Metalliset
Selluloosa-asetaatti (CA)	Alumiinioksidi (Al_2O_3)	Kupari
Polyamidi (PA)	Titaanidioksidi (TiO_2)	Hopea
Polyakryylinitriili (PAN)	Zirkoniumdioksidi (ZrO_2)	
Polyeetterisulfoni (PES)	Piidioksidi (SiO_2)	
Polyimidi (PI)	Grafeeni	
Polypropeeni (PP)	Hiili nanoputket	
Polysulfoni (PS)		
Polyvinyylialkoholi (PVA)		
Polyvinyylidifluoridi (PVDF)		

Ioninvaihtomembraanien toiminta perustuu sähkövarauseroihin ja niitä voidaan hyödyntää joko kationien tai anionien erotukseen. Positiivisesti varatut membraanit hylkivät positiivisia ioneja ja vetävät puoleensa negatiivisia. (Khulbe et al. 2021, 18.)

Membraaneja voidaan myös päällystää eri aineilla, joilla voidaan parantaa membraanin ominaisuuksia, kuten kestävyyttä, selektiivisyyttä tai permeabiliteettia. Esimerkiksi ultra- ja mikrosuodatuksessa käytettävien keraamisten membraanien selektiivisyyttä voidaan parantaa käsittelemällä niiden pintaa erilaisilla polymeereillä. Lisäksi pinnan fluorisointi tekee pinnasta hydrofiilisen, mikä lisää vuon suuruutta. (Singh 2014, 73, 76). Päällysteet kuluvat kuitenkin ajan myötä ja niiden teho laskee, joten ne eivät ole kestävä ratkaisu (Khulbe et al. 2021, 153.)

2.3. Membraanitekniikat

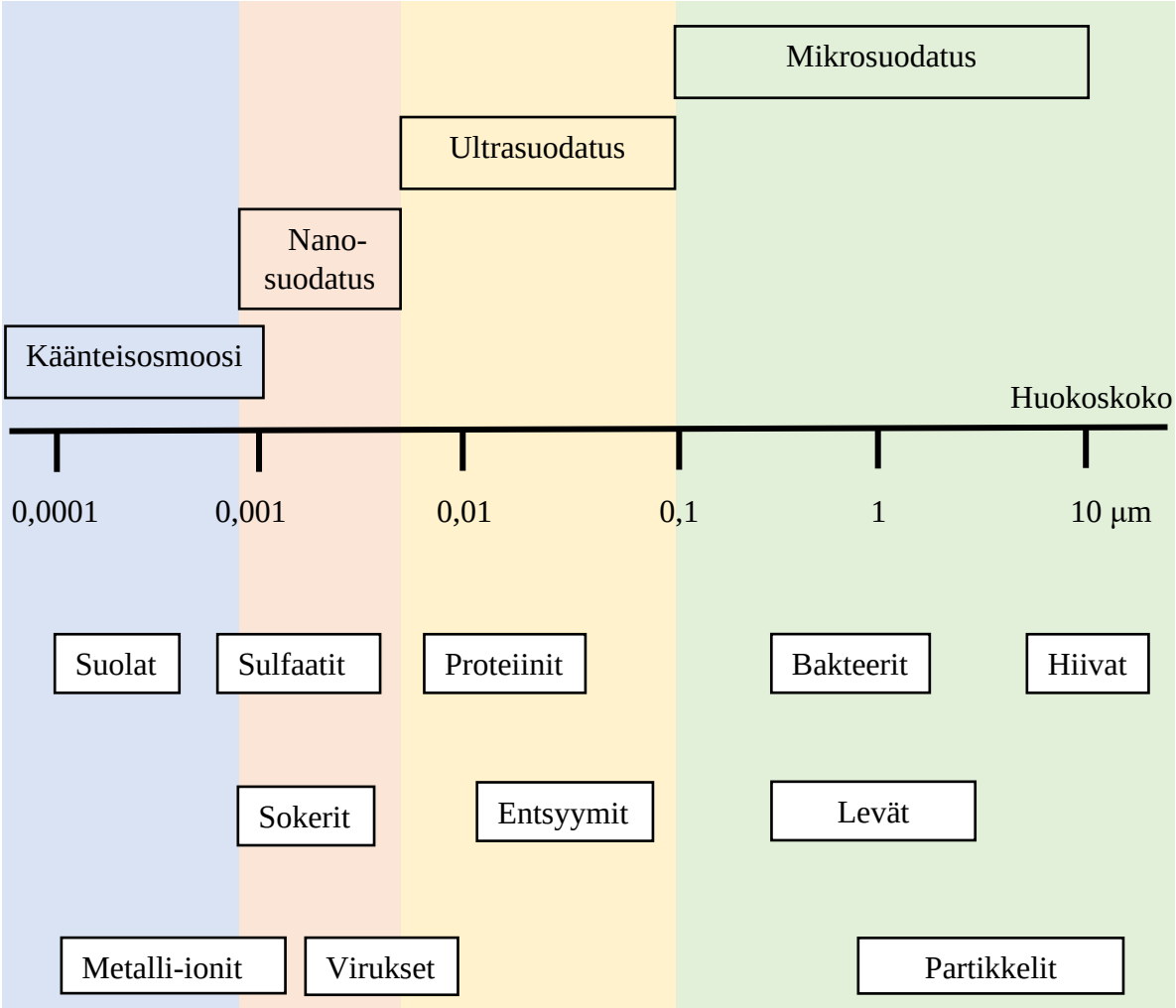
Membraanisuodatuksessa käytetään joko kohtisuoraa (*dead-end*) tai poikittaista virtausta (*cross-flow*) membraaniin nähden. Kohtisuoraa virtausta käyttäessä syntyy vain puhdistettu virta eli permeaattivirta. Lisäksi kohtisuora virtaus aiheuttaa epäpuhtauksien kertymistä membraanin pinnalle nopeammin kuin poikittainen virtaus. Poikittainen virtaus puolestaan aiheuttaa leikkausvoimaa membraanin pinnalla, jolloin epäpuhtaudet pyyhkiytyvät virtauksen mukana paremmin. Membraanin pinnalle kerääntyvät epäpuhtaudet täytyy pestä säännöllisin väliajoin pois suodatustehon säilyttämiseksi. Kohtisuoraa virtausta käytetään

yleisesti laboratorioissa yksittäisessä panoskokeissa ja poikittaista virtausta teollisuudessa jatkuvassa tuotannossa. (Ismail 2018, 114.)

Paine-eroon perustuvat membraanitekniikat voidaan luokitella rakenteen tai sen mukaan, miten suuria molekyylejä membraani pidättää: mikro-, ultra- ja nanosuodatus sekä käänteisosmoosi. Elektrodialyysi on puolestaan membraanitekniikka, joka perustuu varauseroon. Mikro- ja ultrasuodatusmembraaneilla on tietty huokoskoko, mikä määrää sen, kuinka suuret molekyylit pääsevät membraanin läpi. Nanosuodatus- ja käänteisosmoosimembraanit ovat puolestaan huokosettomia, mutta niiden rakenteessa on tyhjää tilaa. Nanosuodatuksen ja käänteisosmoosin erotuskykyä voidaan kuvata myös suolaretentiolla (Tewari 2016, 54). Lisäksi membraanien selektiivisyydestä kertoo katkaisukoko (*Molecular weight cut-off, MWCO*). Tämä tarkoittaa läpivirtaavien molekyylien massaa, joista membraani pidättää 90 %. Tiukemmat membraanit vaativat myös suuremman paine-eron. Taulukossa 2 on esitetty membraanitekniikoiden eroja. (Singh 2014, 10, 27.) Nämä luokittelut eivät kuitenkaan ole virallisia ja siksi niissä esiintyy hieman eroavaisuuksia tutkijoiden ja valmistajien kesken. Lisäksi kuvassa 4 on havainnollistettu membraanitekniikoiden kykyä erotella erikokoisia aineita huokoskoon mukaan.

Taulukko 2. Membraanitekniikoiden erot (Singh 2014, 10; Nagy 2018, 21).

	Mikrosuodatus	Ultrasuodatus	Nanosuodatus	Käänteisosmoosi
Huokoskoko, µm	0,1–10	0,005–0,1	0,001–0,005	<0,001
Käyttöpaine, bar	1–2	2–5	5–15	15–100
Katkaisukoko, Da	>100 000	2 000–100 000	200–1 000	100–200
Ajava voima	Paine-ero	Paine-ero	Paine-ero	Paine- ja konsentraatioero
Pääasiallinen erotusmekanismi	Siivilöinti	Siivilöinti	Siivilöinti ja diffuusio	Diffuusio



Kuva 4 Esimerkkejä paine-eroon perustuvien membraanitekniikoiden erotuskyvyistä.

Tiukemmat membraanit erottavat siis pienempiä molekyylejä aina yksittäisiin ioneihin asti. Erotusmekanismikin muuttuu fyysisestä siivilöinnistä diffuusioon pienimpiin huokoskokoihin mentäessä. Tiukemmat membraanit keräävät myös yleensä enemmän yhdisteitä pintaansa, mikä voi aiheuttaa suurta osmoottista paine-eroa syöttö- sekä tuotevirran välille, jolloin käyttöpainetta pitää kasvattaa.

2.3.1. Mikrosuodatus

Mikrosuodatus (*microfiltration, MF*) on membraanitekniikoiden väljin muoto. Sen toiminta perustuu fyysiseen siivilöintiin (Zhang 2012, 44). Mikrosuodatusmembraanien rakenne on usein symmetrinen. Mikrosuodatusta käytetään pääasiassa nesteiden selkeytykseen partikkeleista ja kolloideista ja siksi sillä voidaan korvata esimerkiksi laskeutus tai flokkulointi perinteisessä vedenpuhdistuksessa. Mikrosuodatusta voidaan myös käyttää muiden membraanisuodatusmenetelmien esikäsittelynä. (Singh 2014, 39, 41; Tewari 2016, 13.)

2.3.2. Ultrasuodatus

Ultrasuodatus (*ultrafiltration, UF*) sijoittuu mikro- ja nanosuodatuksen väliin. Ultrasuodatusmembraanien rakenteet ovat usein asymmetrisiä, joten niissä on tiheämpi pintakerros, mikä lisää niiden hydrodynaamista resistanssia (Basile et al. 2015, 87). Niitä voidaan käyttää esimerkiksi makromolekyylien, suurempien virusten tai bakteerien erottamiseen nestevirrasta. (Tewari 2016, 7.)

2.3.3. Nanosuodatus

Nanosuodatus (*nanofiltration, NF*) on hyvin samankaltainen membraanitekniikka kuin käänteisosmoosi, koska sen erotusmekanismi perustuu myös diffuusioon fyysisen siivilöinnin lisäksi. Nanosuodatusmembraanit ovat myös asymmetrisiä rakenteeltaan. Niissä on pienempi huokoskoko kuin ultrasuodattimissa, minkä takia ne ovat hyvin selektiivisiä erottamaan pieniäkin molekyylejä. Nanosuodattimet ovat usein negatiivisesti varautuneita, joten ne pystyvät myös erottelemaan multivalenttisia ioneja, vaikka ne ovat pienempiä kuin nanosuodatusmembraanin huokoset. Tätä ilmiötä, missä varaustila pyrkii tasapainoon membraanin molemmin puolin, kutsutaan Donnan ekskluusioksi. Nanosuodatusta käytetään ionien, suolojen ja viruksien erotuksessa. Lisäksi sitä voidaan hyödyntää veden kovuuden pienentämiseen, mutta monovalenttisien suolojen erottaminen on huomattavasti hankalampaa kuin käänteisosmoosilla (Khulbe et al. 2021, 24). Nanosuodatus on kuitenkin energiatehokkaampi vaihtoehto käänteisosmoosille, koska se vaatii pienemmän käyttöpaineen. (Singh 2014, 33; Basile et al. 2015, 88.)

2.3.4. Käänteisosmoosi

Käänteisosmoosissa (*reverse-osmosis, RO*) käytettävä membraani on huokoseton ja sen rakenne on asymmetrinen. Käänteisosmoosimembraanisuodatus perustuu diffuusioon. Tavallisesti osmoosissa vesi siirtyy membraanin läpi sille puolelle, jossa konsentraatio on suurempi, kunnes molemmat puolet ovat tasapainossa. Käänteisosmoosissa hyödynnetään hydraulista painetta, joka on suurempi kuin osmoottinen paine, millä vesi pakotetaan kulkemaan korkeammasta konsentraatiosta matalampaan. (Basile et al. 2015, 133.) Käänteisosmoosilla voidaan saavuttaa lähes täydellisen puhdasta vettä, sillä membraani voi erottaa yli 99 % epäorgaanisista suoloista ja orgaanisista yhdisteistä (Tewari 2016, 12). Käänteisosmoosia käytetään esimerkiksi suolan erottamiseen merivedestä sekä murtoveden puhdistamiseen juomakelpoiseksi (Tewari 2016, 11.)

2.3.5. Forward-osmosis

Forward-osmosis (*FO*) menetelmää on alettu myös hyödyntämään vaihtoehtona käänteisosmoosille, koska se vaatii vähemmän energiaa kuin käänteisosmoosi. Menetelmässä hyödynnetään osmoottista paine-eroa, jonka avulla vesi siirtyy syöttövirrasta vetoliuokseen (*draw solution*). Vetoliuoksen konsentraatio on suurempi kuin puhdistettavan syöttövirran. Veden siirtymistä membraanin läpi voidaan kuvata kaavalla (7). (Basile et al. 2015, 132, 136.) Forward-osmosis menetelmää käytetään vedenpuhdistuksessa, suolanerotuksessa merivedestä sekä elintarviketeollisuuden sovelluksissa, kuten aromien konsentroinnissa. Nämä ovat kuitenkin enimmäkseen vielä laboratorio- tai pilottikoetasolla ja teollisen mittakaavan hyödyntäminen on varsin vähäistä. (Zhang 2012, 18.)

$$J_v = A(\pi_d - \pi_s) \tag{7}$$

missä π_d vetoliuoksen osmoottinen paine, Pa

π_s syöttöliuoksen osmoottinen paine, Pa.

2.3.6. Elektrodialyysi

Elektrodialyysissä (*electrodialysis, ED*) hyödynnetään varauksellisia ioninvaihtomembraaneja, jotka ovat huokoisia tai huokosettomia, ja niitä operoidaan sähkökentässä. Elektrodialyysissä erotus perustuu vuorovaikutukseen membraanin ja käsiteltävässä liuoksessa olevien ionien välillä: positiivisesti varatut membraanit hylkivät positiivisia ioneja ja vetävät puoleensa negatiivisia. Mitä suurempi varausero, sitä paremmin aineet erottuvat. Elektrodialyysillä voidaan erottaa ja konsentroida suoloja, monovalenttisia ioneja ja varauksellisia ioneja varauksettomista molekyyleistä. (Singh 2014, 33; Tewari 2016, 5, 14.)

2.4. Membraaniprosessien käyttökohteet

Membraanien soveltuvuuteen erotusmenetelmänä vaikuttaa selektiivisyys ja vuon suuruus. Membraanin tulee kestää prosessin lämpötilaa, painetta ja kemikaaleja. Erotuksen jälkeen permeaatissa ei saisi olla epäpuhtauksia ja membraanin foulaantumisen vähäistä. Prosessista riippuen valitaan polymeerinen, keraaminen tai hybridimembraani. Tyypillisimmät prosessit, joissa membraaneja käytetään, ovat jätevedenpuhdistus, aineiden talteenotto, kierrätys ja konsentrointi sekä epäpuhtauksien poistaminen tuotteesta (Figoli et al. 2016, 3.)

Membraaniprosessien etuna on se, että membraanit eivät ole herkkiä suodatettavan prosessivirran koostumuksen vaihtelulle. Tehokkaan epäpuhtauksien erotuksen saavuttamiseksi membraani kannattaa sijoittaa paikkaan, jossa erotettavan epäpuhtauden konsentraatio on korkeimmillaan. Tällöin membraani toimii prosessin sisäisenä munuaisena ja puhdistettu vesi voidaan käyttää uudelleen ilman, että sen lämpötilaa tai pH:ta joudutaan säätämään. Prosessivirtojen yhdistyessä epäpuhtauden konsentraatio voi laskea, eikä pienien pitoisuuksien erottaminen ole välttämättä kustannustehokkaasti kannattavaa. Tertiäärisenä puhdistusmenetelmänä jätevedenpuhdistamolla käytettynä membraaneilla joudutaan käsittelemään suuremmat määrät vettä, mutta membraanin vuo voi myös olla suurempi, koska vedestä on puhdistettu jo suurin osa. (Basile et al. 2015, 584–588.) Käytetyimpiä membraaneja teollisuudessa ovat ultra- sekä nanosuodattimet. Mikrosuodatusmembraaneilla ei yleensä saavuteta suurempaa vuota kuin ultrasuodatusmembraaneilla paperi- ja sellutehtaiden

sovelluksissa, koska ne menevät helpommin tukkoon suurempien huokosten takia (Nuortila-Jokinen et al. 2004).

Biotuotelaitoksilla membraanit soveltuvat raakaveden puhdistukseen sekä prosessiveden puhdistukseen ja kierrätykseen. Membraaneilla voidaan myös ottaa talteen, puhdistaa ja konsentroida erilaisia puuperäisiä yhdisteitä tai poistaa vettä etanolista biopolttoaineen valmistamista varten. (Basile et al. 2015, 586). Mikro- ja ultrasuodatusta käytetään tyypillisesti erottamaan orgaanista ainesta jätevedestä. Nanosuodattimia on puolestaan käytetty esimerkiksi ligniinin talteenotossa. Ligniinin talteenottoon voidaan myös hyödyntää ultrasuodatusta. (Figoli et al. 2016, 42).

Membraanibioreaktorit (MBR) yhdistävät membraanit ja perinteisen aktiiviliete puhdistuksen, mikä edistää orgaanisten yhdisteiden ja kiintoaineen poistoa jätevedestä sekä vähentää lietteen määrää (Deb et al. 2022). MBR:n käytön etuna verrattuna perinteiseen aktiiviliete puhdistukseen on myös prosessin kestävyys jäteveden koostumuksen vaihtelussa (Zhang 2012, 97). Yleisin tapa yhdistää membraanit jo olemassa oleviin aerobisiin ja anaerobisiin jätevedenpuhdistuksiin on lisätä membraani tertiääriseksi puhdistusmenetelmäksi poistamaan kiintoainetta, orgaanisia yhdisteitä sekä vähentämään vedestä suoloja. (Basile et al. 2015, 588.) MBR:t soveltuvat myös väriaineiden talteenottoon (Ismail 2018, 436).

Biokatalyyttiset membraanireaktorit (BMR) yhdistävät katalyyttiset reaktiot ja membraanien selektiivisen erotuksen. Reaktiossa syntynyttä tuotetta voidaan konsentroida ja kerätä samaan aikaan, kun reaktio on käynnissä. Tämä on erityisen hyödyllistä tilanteissa, joissa reaktiota hidastaa ja rajoittaa tuotteen syntyminen, jolloin tuotetta poistamalla voidaan varmistaa reaktion eteneminen. BMR:n on ajateltu soveltuvan esimerkiksi bioteknologian ja biolääketieteen sovelluksissa, lääketeollisuudessa sekä elintarviketeollisuudessa. BMR:t ovat kuitenkin herkkiä konsentraatiopolarisaatiolle ja foulaantumiselle, eikä niitä hyödynnetä teollisuudessa vielä laajasti. (Figoli et al. 2016, 16–17.)

Päällystysaineiden talteenotto jätevesistä on yksi käytetyimmistä ja kustannustehokkaimmista membraanien käyttökohteista paperitehtailla. Arvokkaiden päällystysaineiden kuten titaanidioksidin talteenotto lyhentää prosessin takaisinmaksuaikaa. Prosessin kustannustehokkuutta lisää myös se, että sekä konsentraatti että permeaatti voidaan kierrättää

uudelleenkäyttöön. Päällystysaineita voidaan erottaa jätevedestä ultrasuodatuksella, jolloin prosessi maksaa itsensä takaisin mahdollisesti jo alle vuodessa. (Basile et al. 2015, 583; Mänttäri et al. 2010.)

2.4.1. Membraanimoduulit

Membraaneja vaativissa teollisuuden prosesseissa käytetään erilaisia moduuleja. Moduulien tulee pystyä käsittelemään suuria virtauksia viemättä liikaa tilaa, joten niiden tulee olla myös kompakteja. Membraanimoduulit maksimoivat aineensiirtopinta-alaa sekä minimoivat konsentraatiopolarisaation vaikutusta. Korkea leikkausvoima lisää vuota moduulissa, mutta se voi lyhentää membraanien elinikää kuluttamalla niitä nopeammin (Basile et al. 2015, 585). Membraanisuodatuksen tehokkuutta voidaan kasvattaa moduuleja lisäämällä, jolloin yksittäisten moduulien koko pysyy kohtuullisena (Ismail 2018, 115). Moduulit voivat olla putkia (*tubular*), levyjä (*plate-and-frame*), spiraaleja (*spiral*) tai onttokuituisia (*hollow fiber*). (Nagy 2018, 15–16.) Taulukkoon 3 on koottu membraanimoduulien eroja ja ominaisuuksia.

Taulukko 3. Membraanimoduulien eroja (Zhang 2012, 47–48; Ismail 2018, 116–117.)

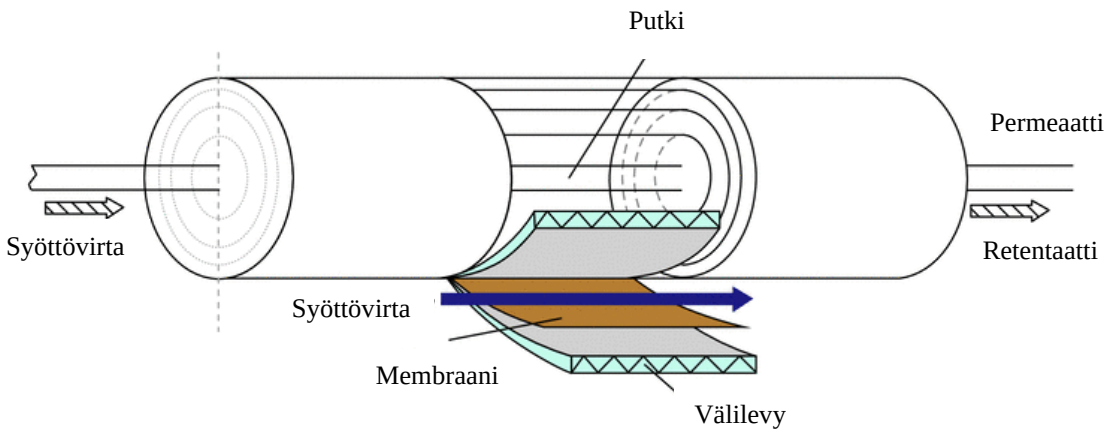
Moduuli	Membraani	Pakkaustiheys, m^2/m^3	Virtausnopeus
Putki	MF, UF, NF, RO	300	Turbulenttinen
Levy	UF, NF, RO	100–400	Laminaarinen
Spiraali	UF, NF, RO	300–1 000	Turbulenttinen
Onttokuitu	MF, UF, NF, RO	600–1 200	Laminaarinen

Putkimoduulit sisältävät usein keraamisia putkia, jotka ovat asetettu toistensa viereen. Syöttö tapahtuu putkien päästä putkien sisään. Permeaatti läpäisee putken ja päätyy moduulin kuoren väliin, kun retentaatti jää putken sisään. Putkimoduulien heikkous on alhainen pakkaustiheys ja suuri koko. (Nagy 2018, 16.) Keskimääräinen pakkaustiheys moduuleissa on noin 300 m^2/m^3 (Ismail 2018, 117). Putkimoduulit on helppo pestä, ne eivät tukkeudu herkästi ja niillä voidaan erotella kiintoainetta syöttövirrasta. Ne soveltuvat myös prosesseihin, joissa on suuri tilavuusvirta.

Levymoduulissa tasaiset membraanit asetetaan syöttövirran molemmille puolille levyjen väliin. Levymoduulin pinta-alaa voidaan kasvattaa lisäämällä levyjä päällekkäin. Niiden

pakkaustiheys vaihtelee 100–400 m^2/m^3 välillä. Levymoduulit voivat olla rakenteeltaan hyvin erilaisia, koska levyt voidaan kasata monella eri tapaa. Lisäksi levyt voivat itsessään olla eri muotoisia, esimerkiksi suorakulmioita tai pyöreitä. Levymoduulien suurimmat ongelmat ovat painehäviö ja huoltaminen. Mitä enemmän levyjä käytetään, sitä suurempi painehäviö on ja membraanien vaihtamiseksi kaikki levyt täytyy purkaa pinosta. Itse membraanin puhdistus on kuitenkin helppoa sen tasaisen muodon ansiosta. (Ismail 2018, 116–117;Nagy 2018, 16.)

Spiraalimoduulit ovat yleisimpiä käytössä olevia membraanimoduuleita, koska niissä on suuri pakkaustiheys. Keskimääräinen pakkaustiheys on 300–1 000 m^2/m^3. Spiraalimoduulissa membraanilevy kierretään rullalle permeaattia keräävän putken ympärille. Membraanien välissä on myös verkkomaiset välilevyt, jotka aiheuttavat turbulenttista virtausta, mikä vähentää konsentraatiopolarisaation vaikutusta. Moduulit ovat kompakteja ja niissä on korkea tuottavuus, mutta ne eivät kuitenkaan kestä suuria määriä kiintoainetta ja niitä on hankala puhdistaa spiraalimaisen rakenteen takia. Siksi virtoja saattaa joutua esikäsittelemään ennen spiraalimoduulin käyttämistä, esimerkiksi poistamalla isoimmat partikkelit virrasta. Kuvassa 5 on esitetty esimerkki spiraalimoduulista. (Ismail 2018, 116; Tewari 2016, 48)



Kuva 5 Spiraalimoduulin rakenne ja toiminta (muokattu Nagy 2018, 16).

Onttokuituiset membraanimoduulit koostuvat ohuista putkimaisista kuiduista. Syöttövirta voidaan syöttää joko putkien ulkopuolelta putkien sisään, tai sisältä ulkopuolelle, minkä takia ne ovat joustava valinta. Moduulit vievät vähän tilaa, ne mahdollistavat suuren vuon ja

ne kestävät pieniä määriä kiintoainetta. Onttokuituisissa moduuleissa on suurin pakkaustiheys, joka on keskimäärin 600–1 200 m^2/m^3 (Nagy 2018, 17.) Kuidut voivat kuitenkin hajota helposti rasituksessa ja moduulilla on korkea käyttökustannus. (Tewari 2016, 48.)

VSEP- (*vibratory shear-enhanced processing*) ja CR-moduulit (*cross-rotational*) hyödyntävät tärinää tai pyörimistä mekaanisella liikkeellä leikkausvoiman kasvattamiseksi membraanin pinnalla. Leikkausvoiman kasvaessa likaantuminen vähenee, jolloin tällaiset moduulit foulaantuvat vähemmän kuin perinteiset moduulit. VSEP- ja CR-moduulit kestävät hyvin kiintoainetta, eivätkä ne mene helposti tukkoon, joten niitä voidaan käyttää silloin kun syöttövirrassa on paljon (~50 %) kiintoainetta mukana, esimerkiksi pastakeittämöllä. Lisäksi ne säilyttävät vuon korkeana erittäin tehokkaasti. Kun virtauskanavat pystytään pitämään auki pidempään, myös konsentrointi voidaan suorittaa pidemmälle. VSEP- ja CR-moduuleja käytetään myös kirkkaiden suodosten käsittelyssä. (Singh 2014, 70.) Niiden hyödyntäminen lisää kuitenkin energiankulutusta, mikä lisää käyttökustannuksia, mutta VSEP- ja CR-moduulien takaisinmaksuaika voi olla jopa vain vuosi sovelluskohteen mukaan.

3. Membraanitekniikoiden haasteet

Membraanit soveltuvat useisiin erilaisiin prosesseihin, mutta niiden käyttöön sisältyy myös haasteita. Vaikka membraanien hyödyntäminen on tehokas erotusmenetelmä, niiden käyttö vaatii tarkkaa suunnittelua. Suurimpia haasteita verrattuna perinteisiin erotusmenetelmiin ovat kaupallisten membraanien hinta, energian tehokas käyttö sekä foulaantuminen. Myös polymeeristen membraanien kestävyyttä rankemmissa prosessiolosuhteissa, eli korkeissa lämpötiloissa ja happamissa olosuhteissa, tulisi kehittää. (Basile et al. 2015, 28.) Lisäksi membraanin käyttö voi hidastaa prosessia perinteisiin erotusmenetelmiin verrattuna, mikäli vuota ei saada kasvatettua tarpeeksi suureksi.

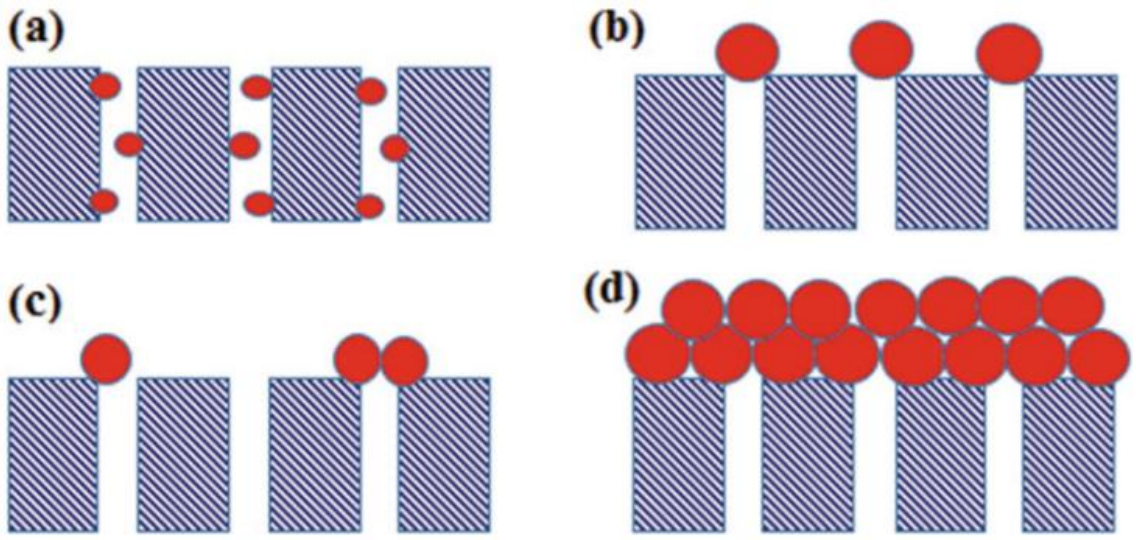
Metsäteollisuudessa tilavuusvirrat voivat olla todella suuria. Tehtaalta voi poistua jopa yli 1 m^3/s vettä takaisin vesistöön (Mänttäri et al. 2010). Puhdistettavat virrat voivat sisältää myös monia foulaantumista aiheuttavia yhdisteitä. Tämän takia membraanit vaativat puhdistusta ja niiden pinta-alan tulee olla suuri, mikä lisää kustannuksia. Pinta-alan lisääminen membraaniprosessiin on kuitenkin helppoa sen modulaarisuuden vuoksi. Päästölähteen lähellä käytettynä tilavuusvirrat voivat myös olla maltillisempia, jolloin kustannukset pienenevät. Prosessivirtojen koostumukset ovat usein myös yksilöllisiä tehtaiden välillä, jolloin toisella tehtaalla toimiva membraani ei välttämättä toimi toisella. Lisäksi vanhoissa tehtaissa saattaa olla vapaan tilan kanssa ongelmia, jolloin prosessien uudistaminen voi olla hankalaa. (Basile et al. 2015, 583, 587.) Membraanisuodattimilla on kuitenkin pienempi lattiapinta-ala muihin erotusprosesseihin verrattuna, mikä helpottaa niiden asentamista olemassa oleviin tehtaisiin.

Paperin valmistuksessa prosessivirrat ovat lämpötilaltaan noin 40–60 °C välillä, ja mekaanisen massan tuotossa lämpötila voi ylittää 80 °C. Korkeat lämpötilat rajoittavat joidenkin polymeeristen membraanien käyttöä, mutta niiden käyttö on kuitenkin mahdollista; polymeeriset membraanit ovat metsäteollisuudessa yleisesti käytössä. Keraamisia membraaneja voidaan hyödyntää, mutta se nostaa prosessin hintaa, vaikka niillä onkin pitempi käyttöikä (Nuortila-Jokinen et al. 2004). Prosessivirtoja voidaan myös jäähdyttää ennen membraanisuodatuksen hyödyntämistä, mutta se voi johtaa prosessin lämpöhäviöön ja energian tuhlaukseen ja sitä kautta lisätä kustannuksia (Kallioinen et al. 2007.) Jäähdyttäminen voi johtaa

myös saostumien syntymiseen putkistoissa, mitkä voivat tukkia membraaneja. Myös pH voi vaihdella todella paljon prosessivirtojen välillä. Alhainen pH voi vähentää membraanin vuota ja varauksellisten yhdisteiden retentiota, etenkin tiukemmilla membraaneilla, sillä se muuttaa pinnan varausta ja vaikuttaa membraanin hydrofobisuuteen. Suuremmilla huokoskoilla pH:n vaikutus on kuitenkin vähäisempää. (Mänttäri 1999.)

3.1. Foulaantuminen

Membraanien foulaantuminen on tunnetuin niiden käyttöön liittyvä ongelma. Foulaantuminen riippuu suodatettavan prosessivirran sisältämien yhdisteiden ja membraanin välisistä vuorovaikutuksista. Foulaantumista voi tapahtua membraanin huokosten sisällä tai pinnalla. Huokosten foulaantumismekanismit on esitetty kuvassa 6. Mikro- ja ultrasuodatuksessa tapahtuva foulaantuminen eroaa nanosuodatuksesta ja käänteisosmoosista. Tämä johtuu mikro- ja ultrasuodatuksen suuremmista huokosista, jotka foulaantuvat herkemmin. Nanosuodatuksessa ja käänteisosmoosissa tapahtuu enemmän pinnan foulaantumista, koska niissä on tiheämpi pintakerros, mutta niissäkin esiintyy sisäistä foulaantumista. (Inamuddin et al. 2021, 41.)



Kuva 6 Huokosten foulaantumismekanismit: a) sisäinen, b) täydellinen, c) osittainen ja d) kakun muodostuminen (Inamuddin et al. 2021, 42).

Biologista foulaantumista aiheuttaa mikro-organismit, jotka muodostavat biofilmiä, orgaanista foulaantumista liuenneet orgaaniset yhdisteet ja epäorgaanista foulaantumista mineraalit sekä suolat (Zhang 2012, 11). Etenkin nestevirran sisältämä biomassa ja kolloidit voivat aiheuttaa vakavaa membraanin foulaantumista. Lisäksi karhea pinta lisää foulaantumista, koska molekyylit tarttuvat karheaan pintaan helpommin kuin sileään pintaan. (Singh 2014, 72; Inamuddin et al. 2021, 42–44.)

Foulaantumista voi ilmetä neljässä eri muodossa: adsorptiona, huokosten tukkeutumisena sekä geeli- tai kakkukerroksen muodostumisena. Adsorptiossa foulantit adsorboituvat membraanin pintaan, mikä lisää hydraulista vastusta. Huokosten tukkeutuminen puolestaan vähentää vuota. Konsentraatiopolarisaatio on myös foulaantumista edistävä tekijä. Konsentraatiopolarisaation vaikutuksesta membraanin pintaan konsentroitunut aines voi muodostaa geelikerroksen ja foulanttien määrän lisääntyessä kakkukerroksen. (Inamuddin et al. 2021, 41–42.) Konsentraatiopolarisaatiosta muodostunut konsentraatiokertymä kasvaa kriittiseen konsentraatioon asti, jolloin tietynlaisten orgaanisten yhdisteiden läsnä ollessa voi muodostua geelikerros (Basile et al. 2015, 133). Geelikerroksen konsentraatio on yleensä 20–50 % korkeampi kuin syöttökonsentraation. Geelin rajoittama vuo on esitetty kaavassa (8). (Singh 2014, 16.)

$$J_r = \kappa * \ln\left(\frac{c_g}{c_s}\right) \tag{8}$$

missä J_r rajoitettu vuo, L/m^{2}h

c_g geelikerroksen konsentraatio, kg/m^3

c_s syöttövirran konsentraatio, kg/m^3.

Läpivirtaus heikkenee ajan myötä, koska membraanin rajapintaan alkaa muodostumaan konsentraatiokertymää ja sitä myötä mahdollisesti kakkua (Singh 2014, 35). Membraanin ja kakkukerroksen vastustama vuo on esitetty kaavassa (9) (Nagy 2018, 322). Kaavassa esitetty paine-ero sisältää membraanin sekä sen päälle muodostuneen kakun paine-eron. Tämä ei kuitenkaan ota huomioon osmoottisen paineen aiheuttamaa resistanssia membraanin yli.

$$J = \frac{\Delta p}{\mu(R_m - R_k)} \tag{9}$$

missä R_m membraanin resistanssi, 1/m

R_k kakun resistanssi, 1/m.

Konsentraatiopolarisaatiosta johtuvaa geelikerroksen muodostumista pystytään vähentämään operoimalla membraania kriittisen vuon (*critical flux*) alueella. Kriittisen vuon alapuolella vuon vähenemistä ei juurikaan ilmene, kun sen yläpuolella foulaantumista tapahtuu nopeasti. Kriittinen vuo voi kuitenkin olla hyvin alhainen, jolloin membraanin pinta-alaa täytyy kasvattaa suuremman vuon saavuttamiseksi. Kriittistä vuota voidaan kasvattaa myös pienentämällä syötön konsentraatiota. (Singh 2014, 17.)

Reversiibeli tai palautuva vuon väheneminen johtuu pääasiassa konsentraatiopolarisaatiosta, kun taas irreversiibeli eli palautumaton foulaantumisesta (Singh 2014, 72). Palautuvasti foulaantuneen membraanin voi puhdistaa prosessiolosuhteita, kuten painetta, muuttamalla. Palautuva foulaantuminen voi vaatia pesua myös vedellä tai kemikaalilla. Palautumatonta foulaantumista ei pysty puhdistamaan, ja se on suurin syy ongelmille membraaniprosesseissa. (Stoller et al. 2015, 7–8.)

3.2. Pesu

Kaikki membraanit foulaantuvat suodatuksen aikana ja siksi niitä täytyy pestä ja puhdistaa. Pesu tapahtuu joko vedellä tai kemikaaleilla. Pesu täytyy suorittaa säännöllisin väliajoin hyvän suodatustehon säilyttämiseksi. Sopivin pesutapa ja pesuprosessi on valittava käytössä olevan moduulin ja pesutarpeen mukaan. Yksi tapa puhdistaa membraani on takaisinhuuhtelulla, mikä suoritetaan säännöllisin väliajoin. Huuhtelu voi olla osa suodatusprosessia tai siihen voidaan varata erillistä huuhteluvettä tai kemikaalia. Joissain tapauksissa huuhtelun voi suorittaa myös ilmalla. Takaisinhuuhtelu soveltuu esimerkiksi onttokuitu- ja levymoduuleille. Putkimoduuleissa puolestaan voidaan hyödyntää pesusienipalloja. Pesusienet poistavat tehokkaasti etenkin orgaanisia ja biologisia foulantteja. Tehokkain tapa pestä spiraalimoduuli on yhdistää kemikaali- ja vesihuuhtelu. (Zhang 2012, 52–53.)

Teollisuudessa pesu voi sisältää useita pesuvaiheita, sillä erilaiset puhdistusmenetelmät vaikuttavat membraanin puhdistumiseen eri tavalla. Puhdistusmenetelmissä voidaan hyödyntää erilaisia pesukemikaaleja. Pesukemikaalin valintaan vaikuttavat sekä käytetyn membraanin ja moduulin kemiallinen kestävyys että yhdisteet, joiden oletetaan olevan foulaantumisen pääasiallinen syy. Hapot soveltuvat esimerkiksi kalsiumin poistoon ja niistä yleisimmin käytettyjä ovat suolahappo, fosforihappo, rikkihappo ja sitruunahappo. Alkalit, kuten natriumhydroksidi ja natriumkarbonaatti, ovat puolestaan tehokkaita orgaanisten yhdisteiden poistossa. Entsyymejä käytetään myös paljon membraanien pesussa. Entsyymejä sisältävät liuokset voivat esimerkiksi hajottaa proteiineja, mikä helpottaa niiden irrottamista membraanin pinnalta. Markkinoilla on myös saatavilla membraanien pesuun tarkoitettuja pesuliuoksia. (Zhang 2012, 53; Alumichem 2022.)

Pesua voidaan hyödyntää myös membraanien esikäsittelynä. Membraaneissa on yleensä säilöntäaineita kuivumisen estämiseksi, mitkä pitää pestä pois ennen membraanin käyttöä. Pesu tapahtuu yleensä pelkällä vedellä ja pesuliuoksella. Emäksisen puhdistusaineen käyttö lisää tutkitusti myös vuon suuruutta. Emäs vaikuttaa membraanin pinnan varaukseen, mikä tekee siitä hydrofiilisemmän. (Mänttäri 1999.) Vedellä huuhtelemalla varmistetaan, ettei membraanin pintaan ole jäänyt pesuaine- tai säilöntäainejäämiä, mitkä voivat vaikuttaa suodatuksen tehoon ja ettei pesuaineet päädy tuotevirtaan.

4. Päästöjen vähentäminen membraanisuodatuksella

Metsäteollisuussektori aiheuttaa eniten päästöjä tuotantovaiheessa eli tehtailla, missä tuotteita valmistetaan. Lait ja päästövaatimukset ympäristön suojelemiseksi ovat suurimpia syitä, miksi päästöjä pyritään vähentämään. Tiukentuvat päästörajat edellyttävät tehtailta edistyksellisempiä puhdistustoimia, kuin mihin on aiemmin totuttu. Pelkkä päästöjen vähentäminen ei ole ainoa keino siirtyä kohti puhtaampaa tuotantoa. Tässä membraanit tulevat oleellisesti esiin. Membraaneilla erotetut epäpuhtaudet voidaan kerätä talteen ja hävittää tai kehittää niistä sivutuotteita. Resurssitehokkuuden lisääminen sekä energian säästö ovat tärkeitä päästöjen vähentämiseksi ja kiertotalouden lisääminen vahvistaa ympäristöystävällisyyttä. Esimerkiksi Ruotsissa Arctic Paper Munkedalsin paperitehtaalta vaadittiin päästöjen vähentämistä. Tehtaalla hyödynnettiin ultrasuodatusta putkimoduuleilla, mikä puhdisti 50 % jätevedestä. (Basile et al. 2015, 130, 582.)

Saksan Eltmannissa Papierfabrik Palmin paperitehtaalla puolestaan hyödynnettiin nanosuodatusta jätevedenpuhdistuksessa spiraalimoduuleilla. Nanosuodatuksen avulla kemiallinen hapenkulutus (COD) väheni noin 90 % ja orgaanisesti sidottujen halogeenien kuormitus (AOX) laski noin 60 %. Monovalenttisten ionien määrä väheni vain 40 %, mutta sopivissa olosuhteissa niiden tehokas erotus voi olla mahdollista myös nanosuodattimilla. Yleensä niiden erottamiseen hyödynnetään kuitenkin käänteisosmoosia tai elektrodialyysiä. Myös Ruotsissa Stora Enson Nymöllan sellutehtaalla on käytetty ultrasuodatusta COD tasojen vähentämisessä, missä päästöt vähenivät 50 % (Mänttäri et al. 2010). (Basile et al. 2015, 587, 589.)

4.1. Biotuotelaitosten päästöt

Metsäteollisuuden jätevirrat sisältävät yleensä orgaanista kiintoainetta, fosforia, typpeä, natriumia ja rikkiä. Vedessä voi myös olla metalleja, suoloja sekä liuenneita orgaanisia yhdisteitä. Kokonaisuudessaan prosessivesi voi sisältää tuhansia eri yhdisteitä. (Basile et al. 2015, 583.) Taulukkoon 4 on koottu päästöpitoisuuksia suomalaisilta sellutehtailta vuosien 2013–2020 aikana. Lisäksi taulukosta löytyy parhaisiin käytössä oleviin tekniikoihin liittyvät

päästötasot, jotka on ilmoitettu vuosittaisina kiloina tuotettua tonnia ilmakuivattua sellua kohden, kg/ADt (*BAT-AEL, BAT-associated emission levels*) (Suhr et al. 2015).

Taulukko 4. Päästöpitoisuuksien vaihteluvälit suomalaisten sellutehtaiden puhdistetuissa jätevesissä (ELY-keskus 2022).

Päästö	Pitoisuus, mg/L	BAT-AEL, kg/ADt
Kiintoaine	5,4–57,8	0,3–1,5
Fosfori	0,08–0,53	0,01–0,03
Typpi	0,84–5,96	0,05–0,25
Rikki	69–360	
Natrium	456–657	
AOX	1,98–5,02	0–0,2
COD	90–417,2	7–20
BOD	2,97–21,93	-
TOC	82–110	
Kupari	0,02–0,08	
Kadmium	0,00088–0,0045	
Elohopea	0,00001–0,0001	
Arseeni	0,00088–0,00149	
Sinkki	0,05–0,17	
Kromi	0,003–0,005	
Kloridit	205–360	
Nikkeli	0,00186–0,01	
Lyijy	0,00079–0,0016	

Ravinnepäästöt, kuten typpi sekä fosfori, aiheuttavat vesistöjen rehevöitymistä. Vedenpuhdistuksessa syntyvä liete sisältää paljon fosforia, joten sitä voidaan hyödyntää esimerkiksi käyttämällä lannoitteena. Lannoitteena käytettävän lietteen laatua tulee kuitenkin tarkkailla huolella ravinnepitoisuuden sekä haitta-aineiden määrän osalta. Tällä hetkellä lietettä lähinnä poltetaan, joten sen hyödyt jäävät saamatta. (ESAVI/2043/2015.) Membraanisuodatuksella on mahdollista vähentää vesistöön pääsevän fosforin määrää ilman saostamiseen vaadittavia kemikaaleja. Ravinnepäästöt ovat kuitenkin yleensä sillä tasolla, että jätevesien käsittely ei ole tarpeellista. Tämä voi tosin muuttua päästörajojen tiukentuessa.

Puun kuorinta aiheuttaa merkittävät päästöt puun käsittelyvaiheessa. Kuorimon vesi sisältää ravinteita, kuituja sekä happea kuluttavia orgaanisia yhdisteitä. Nämä orgaaniset yhdisteet ovat käsittelemättöminä myrkyllisiä vesistön eliöille, mutta ne voidaan puhdistaa biologista jätevedenpuhdistusta hyödyntämällä. Kuorimon vesi on kuitenkin rasite myös biologiselle jätevedenpuhdistukselle, koska biologisessa jätevedenpuhdistuksessa käytettävät bakteerit voivat yhdisteiden vaikutuksesta kuolla. Puusta irtoaa veteen myös pieniä pitoisuuksia metalleja ja vesistön kuormitus voi kasvaa suureksi, jos puuta käytetään paljon. Metalli-ioneja pystytään ottamaan talteen jätevedestä esimerkiksi nanosuodatusta tai elektrodialyysiä hyödyntämällä (Ismail 2018, 362). (Ukkonen 2005, 18.)

Valkaisuprosessissa syntyy yleensä sellun valmistuksen suurimmat päästöt. Valkaisun päästöt riippuvat delignifioinnin määrästä, pesuhäviöstä, valkaisuasteesta, valkaisussa käytetyistä kemikaaleista ja valkaisimon vesikierron sulkemisasteesta. Jos valkaisimon vesikierto saataisiin suljettua kokonaan, orgaanisen aineksen, metallien sekä ravinteiden määrä vähenisi huomattavasti. (Ukkonen 2005, 19.)

Pohjoismaissa raakaveden saatavuus ei yleensä ole ongelma, mutta muualla maailmassa se voi olla. Vedenkäytön tehostaminen on erityisen tärkeää tehtailla, joilla uuden veden saaminen on hankalaa. Lisäksi päästöt vesistöihin laskevat, kun vettä kierrätetään tehtaalla enemmän ja jäteveden määrä vähenee. Tyypillinen raakaveden kulutus sellu- ja paperitehtailla on ollut vuonna 2004 10–40 m^3 tuotettua tonnia kohti (Nuortila-Jokinen et al. 2004). Nykyään esimerkiksi Ruotsissa eräällä tehtaalla raakaveden kulutus on valkaistun sulfaattisellun tuotannossa noin 20 m^3 tuotettua tonnia kohti ja kemihierreprosessissa noin 12 m^3 tuotettua tonnia kohti. Lisäksi Suomessa on eräällä sellutehtaalla käynnissä selvitystyö prosessiveden käytön vähentämiseksi 28 m^3:sta 22 m^2:n tuotettua tonnia kohti. (ELY-keskus 2022.) Esimerkiksi Kanadan New Brunswickin sellutehtaalla vedenkäyttöä pystyttiin vähentämään valkaisussa 40 % käänteisosmoosia hyödyntämällä. (Basile et al. 2015, 582, 594.) Yhdysvalloissa New Mexicossa on suljettu vesikierto McKinley Lineboard Paper Companyn paperitehtaalla. Tehtaan sijainnin vuoksi sinne on hankala saada uutta raakavettä eikä puhdistettua jätevettä voi laskea ympäristöön. Membraanisuodatus on osa puhdistusta biologisen jätevedenpuhdistuksen ja haihduttamisen lisäksi. Puhdistuksessa hyödynnetään mikrosuodatusta esisuodatuksena sekä käänteisosmoosia suolojen konsentroimiseksi. Vaikka täysin

suljettu vesikierto on mahdollinen, tehdas tarvitsee kuitenkin hieman uutta vettä korvaamaan tuotannosta haihtuvaa prosessivettä. (Basile et al. 2015, 589.)

4.1.1. Sulfaatti

Yksi käytetyimmistä teollisuuskemikaaleista on rikkihappo. Metsäteollisuuden osuus koko Suomen sulfaattikuormituksesta on 20 %:a, kun muun teollisuuden osuus on vain 6 %:a. Esimerkiksi erään suomalaisen sellutehtaan sulfaattikuormitus vesistöön oli 21 900 tonnia sulfaattia vuodessa, kun erään kaivannaisteollisuuden kaivoksen sulfaattikuormitus oli 10 390 tonnia sulfaattia vuodessa. (Ekholm et al. 2020.) Teollisuuden sulfaattipäästöjä harvoin kuitenkaan seurataan tarkasti, sillä niille ei ole luparajoja, minkä takia sulfaatin kokonaiskuormitusta Suomessa on hankala arvioida. Useissa maissa sulfaatin maksimikonsentraatio vesistöön päätyvässä vedessä on kuitenkin asetettu 250–500 mg/L välille (Tang et al. 2017). Sulfaattipitoisuudet ovat haitallisia vesistöjen eliöille, etenkin myrkyllistä rikkivetyä syntyessä, jolloin pohjasedimentistä vapautuu myös fosforia. Sulfaatti vaikuttaa siis merkittävästi vesistön ekosysteemiin. Suomen vesistössä sulfaatin keskiarvokonsentraatio on 15,2 mg/L. (Ekholm et al. 2020.)

Sulfaattipitoista vettä syntyy sellutehtaalla valkaisimolla sekä kemikaalien talteenotossa, mistä sulfaatti päätyy jätevedenpuhdistamon kautta vesistöön. Valkaisimolla valmistettavan klooridioksidin sivutuotteena syntyy natriumsekvisulfaattia, mikä lähetetään jätevedenpuhdistamolle. Valkaisukemikaaleina käytetään klooridioksidia, happea ja vetyperoksidia. Lisäksi natriumhydroksidia, suolahappoa, magnesiumsulfaattia ja peretikkahappoa käytetään pieniä määriä. Rikkihappoa käytetään myös valkaisun pH:n säätöön. Rikkidioksidia ja natriumbisulfiittia käytetään klooridioksidi jäämien hävittämiseen. Valkaisun jäteliuokset ohjataan myös jätevedenpuhdistamolle. (ESAVI/2043/2015.)

Kemikaalien talteenotossa mustalipeää poltetaan soodakattilassa, jonka alaosasta valuu sulakourun kautta kemikaalisula ulos. Kemikaalisula koostuu natriumsulfidista, natriumkarbonaatista sekä reagoimattomasta natriumsulfaatista. Sula liuotetaan laihaan valkolipeään, jolloin syntyy viherlipeää, joka päätyy takaisin selluprosessiin. Soodakattilalta syntyy myös lentotuhkaa, joka koostuu 85–90 % natriumsulfaatista ja 10–15 % natriumkarbonaatista.

Lisäksi lentotuhka sisältää pieniä määriä useita eri metalleja kuten kromia, rautaa, nikkeliä, kuparia ja kadmiumia. Tuhkaa liuotetaan veteen, ja se johdetaan jätevedenpuhdistamolle, mutta tätä tapahtuu vain ajoittain rikki-natriumtasapainon säilyttämiseksi. Tuhkaa liuotetaan veteen vuosittain noin 10 kg/ADt, jolloin lisätyn sulfaatin määrä poistuvassa jätevedessä on noin 100–240 mg/L (PSAVI/7988/2019). Tämä ei kuitenkaan ota huomioon valkaisimolta syntyvää sulfaatin määrää, jolloin todellisuudessa vesistöön voi päätyä huomattavasti enemmän sulfaattia.

Sulfaattia on mahdollista poistaa vedestä nanosuodattimilla tai käänteisosmoosilla. Nanosuodatus voidaan suorittaa pienemmässä paineessa kuin käänteisosmoosi, mutta sillä voi olla hankalampaa erottaa muutakin kuin sulfaattia vedestä. Käänteisosmoosia tulisi harkita silloin, kun sulfaatin lisäksi täytyy poistaa myös monovalenttisia ioneja. Valkaisun vesien pH vaihtelee 3–11 välillä prosessin vaiheesta riippuen. Happamien vesien pH on noin 3 ja alkalisten yli 10. Lentotuhkapitoisen veden pH vaihtelee puolestaan 7–12 välillä, koska natriumsulfaatin pH on noin 7 ja natriumkarbonaatin yli 11. Korkeat pH:n vaihtelut voivat aiheuttaa hankaluuksia membraaneja käyttäessä membraanin materiaalista riippuen, mikäli niitä halutaan hyödyntää lähellä sulfaatin syntypaikkoja. Toisaalta emäksiset olosuhteet saattavat vähentää foulaantumista (Mänttäri et al. 2010). Toinen vaihtoehto on erottaa sulfaatti jätevedenpuhdistamolla, missä pitoisuudet ovat laimeampia ja pH neutraalimpaa. Tällöin erotus voi kuitenkin olla kalliimpaa, sillä vettä joudutaan prosessoimaan enemmän.

Sulfaattipitoista lietettä ei voida sijoittaa kaatopaikalle, koska sulfaatti päätyisi sadevesien kautta joka tapauksessa vesistöön (PSAVI/7988/2019). Sen takia sulfaatti olisi hyvä saada konsentroitua, jolloin hävitettävän jäteveden määrä pienenee. Konsentraatti voidaan hävittää esimerkiksi polttamalla tai hapettamalla. Paras tapa olisi kuitenkin hyödyntää se uudestaan. Konsentroidusta jätevedestä voidaan kerätä yhdisteet talteen mahdollisia sivutuotteita tai kierrätystä varten. (Mänttäri et al. 2010.)

5. Puunjalostusteollisuuden tulevaisuuden näkymät

Luonnon monimuotoisuuden säilyttäminen on tärkeimpiä asioita tulevaisuuskeskustelussa. Ympäristöystävällisyys tulee huomioida, jos haluaa pysyä markkinoilla mukana. Kestävä tuotanto aletaankin nähdä enemmän hyötynä kuin haittana. (Pätäri et al. 2016.) Metsäteollisuuden kehittyessä kohti puhtaampaa tuotantoa tehtailta vaaditaan uusien tekniikoiden käyttöä, sillä perinteiset menetelmät eivät enää riitä vaadittuihin päästötasoihin pääsemiseen. Teollisuus on jo ottanut askeleita vesikierron sulkemiseksi sekä päästöjen vähentämiseksi sivuvirtoja hyödyntämällä.

Paperin kysyntä ja tuotanto ovat hitaassa laskussa, mutta kartongin osuus koko metsäteollisuuden kokonaisuudessa lisääntyy. Paperikoneita onkin joko suljettu tai muutettu kartongin tuotantoon sopiviksi Suomessa. Kartongin merkitys suomalaisessa puunjalostusteollisuudessa on siis kasvamassa. Myös kasvava verkkokauppa lisää tarramateriaalien kysyntää ja pakattujen elintarvikkeiden tuottaminen puolestaan etikettien tarvetta. (Berg-Andersson et al. 2021.) Sanomalehtien kysynnän lasku, puun hinnan vaihtelu sekä metsäteollisuuden negatiivinen vaikutus ympäristöön ovat kuitenkin globaaleja ongelmia (Sjolie et al. 2015). Puunjalostusteollisuuden kasvua rajoittaa myös puun hakkauttaminen ja kerääminen raaka-aineeksi kestävällä tavalla (Lipiäinen et al. 2021).

Metsäteollisuuden odotetaan kasvavan seuraavien vuosien aikana, joten tehtaiden kehitys on erityisen tärkeää. Monet kuitenkin kokevat puunjalostusteollisuuden jämähtäneen paikoilleen innovatiivisuudessa. Toisaalta uusien tuotteiden ennustetaan lisäävän metsäteollisuuden liikevaihtoa jopa 40 % vuoteen 2030 mennessä. Uudet biotuotetehtaat voivat hyödyntää kuituja tai selluloosaa eri tavoin tuotteissaan. Uusina innovaatioina ovat esimerkiksi tekstiilikuitujen valmistaminen puupohjaisista kuiduista, pakkausmateriaalien valmistaminen, nanoselluloosan tuotanto ja mikrokiteisen selluloosan käyttäminen biomateriaaleissa, kuten maalissa. Lisäksi bioenergian tuotanto voi kasvattaa metsäteollisuuden asemaa tulevaisuudessa. (Sjolie et al. 2015; Pätäri et al. 2016.)

Metsä Spring sekä Spinnova valmistavat puupohjaisia tekstiilikuituja selluloosasta. Puupohjaisten tekstiilikuitujen käyttö vähentää huomattavasti mikromuovien määrää ja vähentää ympäristöongelmia aiheuttavaa puuvillan kasvatusta. Spinnovan prosessissa ei käytetä ympäristölle haitallisia kemikaaleja ja se kuluttaa vähemmän vettä verrattuna perinteiseen puuvillakuidun valmistamiseen, sillä tekstiilikuidun valmistamisessa selluloosaa ei liuoteta kemikaaleissa. (Spinnova 2022.) Metsä Springin prosessi puolestaan perustuu ioncell-prosessiin, missä selluloosa liuotetaan jatkuvatoimisesti ionisessa liuottimessa. Ioninen liuotin on ympäristöystävällisempi vaihtoehto perinteiselle tekstiilikuidun valmistamiselle, esimerkiksi viskoosiprosessille, missä selluloosa liuotetaan kemikaaleissa, kuten rikkihiilessä. Ioninen liuotin ei kuitenkaan ole ongelmaton jäteveteen päätyessä. Ioncellissä käytettävä ioninen liuotin sisältää esimerkiksi 1,5-diatsabisyklo[4.3.0]non-5-enium asetaattia ([DBNH][OAc]) (Stepan et al. 2016). (Kääriäinen 2019.)

5.1. Membraanit tulevaisuudessa

Tekstiilikuituja valmistavilla biotuotelaitoksilla membraaneja voitaisiin hyödyntää orgaanisen aineksen vähentämiseen jätevedestä ja väriaineiden talteenottoon. Jäteveteen päätyy noin 15–30 % tekstiiliteollisuuden väriaineista. Nanosuodatuksella olisi mahdollista kerätä jopa 99 % väriaineista jätevedestä. Väriaineiden uudelleen käytöllä voidaan saavuttaa merkittäviä säästöjä prosessin kustannuksissa. (Basile et al. 2015, 537–538, 542.) Lisäksi tekstiilikuitujen valmistuksessa käytettävästä ionisesta liuottimesta voitaisiin konsentroida ionit membraanin avulla ja kierrättää ne prosessiin uudelleen.

Ligniinin merkitys on myös kasvanut tulevaisuuden raaka-aineena. Se voi olla haitallista eliöille, mutta sitä voidaan hyödyntää erilaisten tuotteiden valmistuksessa. Ligniiniä voidaan hyödyntää uusiutuvien polttoaineiden valmistuksessa ja siitä voidaan tehdä erilaisia kemikaaleja, kuten dispergointiaineita tai emulgointiaineita. Sitä voidaan käyttää myös betonin lisäaineena. Esimerkiksi nanosuodatuksella voidaan konsentroida ligniiniä mustalipeästä, joka on muodostunut sellun valmistuksessa sulfaattimenetelmällä. 35 bar paineella 50 °C lämpötilassa on saavutettu jopa 90 % ligniiniretentio. Lisäksi Domsjössä on käytössä ultrasuodatukseen perustuva prosessi, jossa tuotetaan dispergointiaineita ligniinistä. (Battestini et al. 2022.)

Veden käytön vähentäminen tehtailla lisää liuenneiden orgaanisten yhdisteiden ja suolojen kerääntymistä vesikiertoon, mikä voi johtaa niiden saostumiseen putkistoissa ja membraanin pinnassa (Huber et al. 2014). Saostumat puolestaan aiheuttavat haasteita membraanien käytölle, joten saostumien estäminen ja kestäminen olisi tärkeä kehittämisen kohde tulevaisuuden varalle. Membraanien käyttö lisääntyy myös erilaisten ainesten puhdistuksessa, ei pelkästään vedenpuhdistuksessa. Tällöin membraanien olisi hyvä kehittää joko kestävämpiä polymeerisiä tai halvempia keraamisia membraaneja, mitä voisi hyödyntää happamissa olosuhteissa ja korkeissa lämpötiloissa. (Basile et al. 2015, 599.)

Tulevaisuudessa nanokomposiittiset membraanit voivat yleistyä. Ne yhdistävät orgaanisten ja epäorgaanisten materiaalien parhaat ominaisuudet, jolloin vuo, selektiivisyys ja kestävyys parantuvat. Nanokomposiittisilla membraaneilla voidaan myös vähentää tarvittavaa painetta, vähentää energiankulutusta sekä pienentää membraanin pinta-alaa. (Tewari 2016, 59–60.)

6. Demonstraatiokokeet

Demonstraatiokokeissa tavoitteena oli osoittaa membraanisuodatuksen olevan mahdollinen teknologia kemiallisen puunjalostusteollisuuden suolapäästöjen vähentämiseksi. Kokeissa tutkittiin etenkin sulfaatin poistomahdollisuutta jätevedestä membraanien avulla. Kokeissa käytettävät näytteet on kerätty erään suomalaisen sellutehtaan puhdistetusta jätevedestä. Näyte oli siis käynyt läpi jo tyypillisesti metsäteollisuuden tuotantolaitoksilla käytetyn aktiivilieteprosessiin perustuvan puhdistuksen ja olisi mennyt sellaisenaan vesistöön. Näytteenotto ajoitettiin niin, että lentotuhkan liuotus oli suoritettu muutama päivä aikaisemmin, jolloin sulfaatin määrä jätevedessä oli tavallista suurempi. Lentotuhkaa liuotetaan ajoittain rikki-natriumtasapainon säilyttämiseksi, joten tilanne ei ollut epätavallinen.

Demonstraatiossa näyte suodatettiin neljällä eri katkaisukoon membraanilla, jotta erot erotuskyvyssä ja suodatuskapasiteetissa saatiin näkyviin. Kokeilla haluttiin osoittaa, että membraaneilla on mahdollista poistaa suoloja jätevedestä ja näyttää katkaisukoon merkitys suolan poistossa. Suodatuskokeissa tutkittiin membraanien vuota ja kykyä erottaa sulfaattia jätevesinäytteestä. Suodatuskokeiden perusteella valittiin membraani, jolla suoritettiin koe näytteen konsentroimiseksi. Konsentrointikoe suoritettiin konsentroituneemman suolavirran tuottamisen osoittamiseksi membraaneilla mahdolliseksi. Konsentrointikokeessa tutkittiin membraanin retention ja vuon muutosta syöttökonsentraation kasvaessa sekä membraanin likaantumista.

6.1. Käytetyt materiaalit

Kokeissa käytetyt jätevesinäytteet sisälsivät ainakin kloridia, natriumia, kaliumia, magnesiumia, kalsiumia sekä sulfaattia (taulukko 5). Näytteiden sisältämä kokonaishiili (TC), epäorgaaninen hiili (IC) sekä orgaaninen hiili (TOC) on myös esitetty taulukossa 5.

Taulukko 5. Demonstraatiokokeissa käytettyjen jätevesinäytteiden laatu kokeiden alkaessa.

Koe	Cl^-, mg/L	Na^+, mg/L	K^+, mg/L	Mg^{2+}, mg/L	Ca^{2+}, mg/L	SO_4^{2-} mg/L	TC, mg/L	IC, mg/L	TOC, mg/L
Suodatus	515	1 400	147	13	78	1 560	343	119	224
Konsentrointi	390	1 330	-	12	85	1 855	293	101	192

Demonstraatiokokeissa käytettiin neljää eri membraania. Kokeissa käytetyt NP010, NF270 sekä Desal-5 DL ovat nanosuodatusmembraaneja ja SW30 käänteisosmoosimembraani. Membraanit ovat kaupallisesti saatavilla. Kokeissa käytetyt membraanit on esitelty taulukossa 6.

Taulukko 6. Demonstraatiokokeissa käytetyt membraanit (Sterlitech 2022).

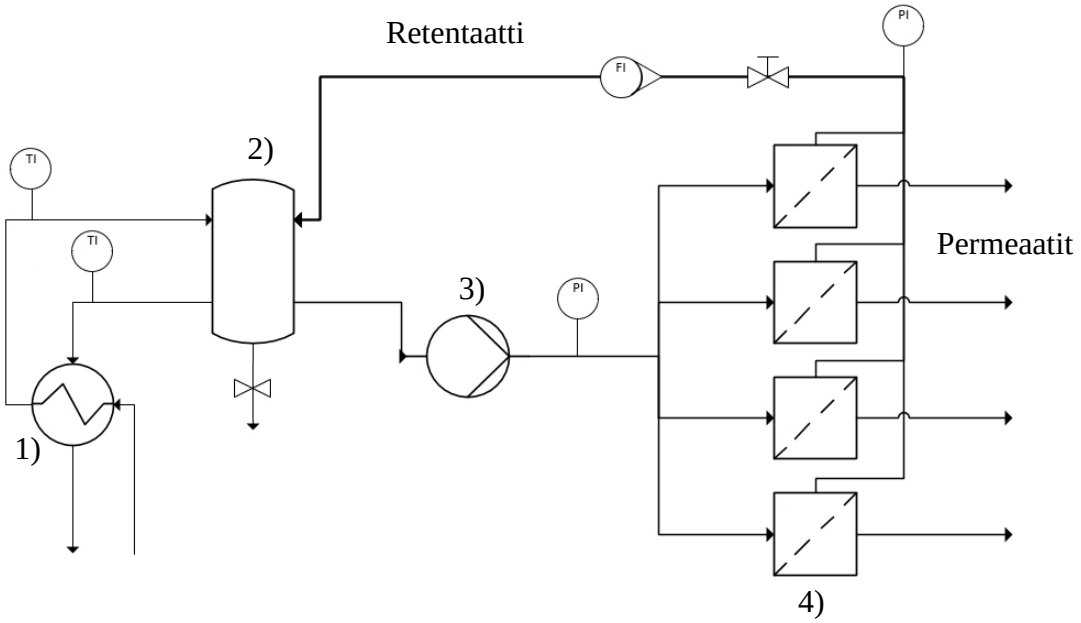
Membraani	NP010	NF270	Desal-5 DL	SW30
Valmistaja	Microdyn Nadir	FilmTec	Osmonics	FilmTec
Materiaali	Polyeetterisulfoni	Polyamidi (TFC)	Polyamidi (TFC)	Polyamidi (TFC)
Katkaisukoko, Da	~1 000	200–400	150–300	-
$MgSO_4$-retentio, %	35–75	> 97	> 98	> 99
Maksimi paine, bar	40	41	41	69
Maksimi lämpötila, °C	50	45	45	45
pH:n vaihteluväli	2–11	3–10	2–11	2–11

Aiemmissa tutkimuksissa on käytetty ainakin NP010 väriaineen erottamiseen tekstiilijätevedestä, NF270 fosforin erottamiseen yhdyskuntajätevesistä, Desal-5 DL ksyloosin erottamiseen glukoosista sekä SW30 suolan erottamiseen merivedestä. (Kaykioglu et al. 2017; Arola et al. 2021; Roli et al. 2016.)

6.2. Koelaitteisto ja kokeiden suoritus

Koelaitteistona käytettiin Labstak M20 poikittausvirtausmoduulia. Laitteiston virtauskaavio on esitetty kuvassa 7. Syöttösäiliötä lämmitti kiertävä vesi, jonka lämpötilaa ohjasi lämpömittari. Syöttösäiliön pohjassa oli käsiventtiili, jolla säiliö saatiin tyhjennettyä. Säiliöstä näyte kulki pumpun kautta membraanimoduuliin, jonka käyttöpainetta ohjattiin ruuvattavaa venttiiliä kiristämällä ja painemittaria seuraamalla. Painemittarit ilmoittivat membraaneihin kohdistuvan paineen keskiarvon sekä moduulista poistuvan paineen. Moduulissa permeaatti

ja retentaatti erotettiin omiksi virroiksi, mitkä voitiin syöttää takaisin syöttösäiliöön tai kerätä erillisiin astioihin. Lisäksi moduulin pohjassa oli käsipumppu, sulkuventtiili sekä painemittari, joilla membraanit saatiin kompressoitua moduuliin tukevasti paikoilleen.



Kuva 7 Koelaitteiston virtauskaavio. 1) Lämmitin. 2) Syöttösäiliö. 3) Sähköpumppu. 4) Membraanit moduulissa.

Kuvassa 8 on esitetty membraanimoduuli. Moduulissa käytettiin permeaatti- ja tukilevyjä. Neste kulki levyissä 10 mm leveissä ja 0,55 mm korkeissa kanavissa. Ohuet kanavat mallintavat hyvin spiraalimoduulia, missä neste virtaa myös hyvin pienessä tilassa.

Kuva 8 Membraanit Labstak M20 poikittausvirtausmoduulissa.

Kokeet toteutettiin 30 °C lämpötilassa sekä 5–20 bar paineessa. Kokeissa käytetty lämpötila valittiin laskemalla sellutehtaasta poistuvan jäteveden lämpötilan kuukausikeskiarvoista vuosittainen keskiarvo. Suodatuspaineet valittiin aiempien tutkimusten perusteella. Syötön virtausnopeus membraanin pinnalla oli noin 0,66 m/s kokeiden aikana.

6.2.1. Suodatuskoe

Jokaisesta membraanista leikattiin ensin kaksi palaa muotin avulla. Membraanit asetettiin koelaitteistoon permeaatti- ja tukilevyjen väliin niin, että yhden permeaattilevyn molemmilla puolilla oli samanlaista membraania. Jokaisen membraaniparin suodatuspinta-ala oli yhteensä 0,036 m^2. Membraanipino kasattiin alhaalta ylöspäin järjestyksessä SW30, Desal-5 DL, NF270 ja lopuksi NP010. Järjestys valittiin membraanien katkaisukoon mukaan

laitteiston painehäviön takia; membraaneihin kohdistuva paine laski jokaisen membraanin jälkeen, jolloin alimpaan membraaniin kohdistui suurin paine. Membraanimoduulissa oleva membraanipino kompressoitiin tukevasti paikoilleen käsipumpulla pumppaamalla, kunnes painemittari näytti 430 bar paineen. Syöttösäiliöön lisättiin vettä ja annettiin sen lämmetä 30 °C lämpötilaan. Vettä ajettiin membraanien läpi 5 minuutin ajan membraanin kostuttamiseksi ja lopuksi säiliö tyhjennettiin. Sen jälkeen säiliöön lisättiin 5 litraa 0,1 % Ultrasil 110 pesuliuosta, mikä lämmitettiin 30 °C. Membraaneja esikäsiteltiin pesuliuoksella noin 10 minuuttia, minkä jälkeen niitä huuhdeltiin pelkällä vedellä toiset 10 minuuttia, kunnes pesuliuos oli huuhtoutunut pois. Tämä varmistettiin tarkastamalla pH permeaatista ja retentaatista pH-paperilla. Lopuksi membraaneja paineistettiin 20 bar paineessa 30 minuutin ajan.

Vesivuot mitattiin ennen varsinaisen näytteen suodatusta. Permeaattia kerättiin jokaisesta membraanista minuutin ajan ja permeaattinäytteet punnittiin. Vesivuot mitattiin toisen kerran vielä varsinaisten suodatusten jälkeen. Vesivuon arvot mitattiin vain kerran, joten vuot ovat suuntaa antavia. Ennen toisen vesivuon mittausta membraaneja huuhdeltiin vedellä 5 minuuttia koelaitteiston puhdistamiseksi näytejäämistä. Vesivuota ennen ja jälkeen vertaamalla nähdään, kuinka paljon membraanit likaantuivat suodatuksen aikana. Lisäksi vesivuon mittaamisella ennen varsinaista koetta voitiin todeta, että membraanit toimivat oikein eikä niissä ollut reikiä tai muita vuotoja.

Varsinaisessa suodatuskokeessa näytettä mitattiin noin 10 L koelaitteiston syöttösäiliöön 280 µm:n sihdin läpi, millä poistettiin mahdolliset kiintoaineet. Retentaatti sekä permeaatit ohjattiin takaisin syöttösäiliöön, jolloin syötön koostumus pysyi vakiona. Näytteestä mitattiin permeaattivuot 5, 10, 15 ja 20 bar paineessa lämpötilan ollessa 30 °C. Permeaattivuot mitattiin punnitsemalla permeaattikertymän massa yhden minuutin ajalta. Lisäksi syötettävästä jätevedestä otettiin näytteet analyysejä varten jokaisessa paineessa sekä ennen ja jälkeen suodatuksen. Jokaisen membraanin permeaatista kerättiin myös analyysinäytteet eri paineissa. Permeaattinäytteiden pitoisuuksia vertaamalla syötön pitoisuuksiin pystyttiin määrittämään membraanien retentiot eri paineissa.

6.2.2. Konsentrointikoe

Konsentrointikokeeseen valittiin NF270 membraani, koska sillä pystyttiin erottamaan tehokkaasti sulfaattia näytteestä ja sillä saavutettiin korkea vuo matalillakin paineilla muihin membraaneihin verrattuna. Konsentroinnissa käytettiin neljää membraania suodatuspinta-alan kasvattamiseksi ja suodatuksen nopeuttamiseksi. Membraaneiden yhteenlaskettu suodatuspinta-ala oli 0,072 m^2. Membraanit leikattiin, pestiin ja huuhdeltiin kuten aiemminkin ja paineistettiin 20 bar paineessa 30 minuutin ajan. Vesivuot mitattiin ennen ja jälkeen konsentroinnin likaantumisen arvioimiseksi. Arvot mitattiin kolme kertaa molemmilla kerroilla paremman luotettavuuden saavuttamiseksi.

Varsinainen konsentrointikoe aloitettiin punnitsemalla jätevesinäyte kanisterissa vaa'alla. Jätevesi kaadettiin sen jälkeen syöttösäiliöön 280 µm:n sihdin läpi isoimpien partikkelien poistamiseksi. Konsentrointikokeessa retentaatti ohjattiin takaisin syöttösäiliöön ja permeaatit kerättiin erilliseen astiaan, joka oli vaa'alla. Kokeen aikana vuo pyrittiin pitämään vakiona 70–80 kg/m^2h alueella. Vuota seurattiin mittaamalla permeaatin massan muutos yhden minuutin aikana. Vuota säädettiin painetta lisäämällä tai vähentämällä. Lisäksi permeaatista ja retentaatista otettiin näytteet, kun koe alkoi ja tilavuuden vähennystekijän (*volume reduction factor, VRF*) ollessa 2–10. Tilavuuden vähennystekijä kertoi, milloin syötön tilavuus oli puolittunut, kolmasosan, neljäsosan ja niin edelleen. Lopuksi permeaatin kokonaiskertymästä sekä jäljelle jääneestä retentaatista punnittiin massat ja otettiin näytteet.

6.3. Analyysit

Koe- ja analyysilaitteistot sijaitsivat LUT-yliopiston tiloissa. Näytteiden laimennoksiin sekä pH:n ja johtokyvyn määrityksiin käytettiin Skalarin automaattista laimennuslaitetta. Kokeista kerättyjen analyysinäytteiden tilavuus oli noin 40–45 mL. Näytteiden analysoimiseksi niitä tuli ensin laimentaa analyysilaitteiden toiminta-alueen vuoksi. Lisäksi konsentrointikokeen retentaattinäytteet tuli sentrifugoida ennen laimennusta sakan erottamiseksi. Laimennuskertoimet valittiin arvioimalla tyypillisen sellutehtaan jäteveden sisältämien yhdisteiden konsentraatiota. Laimennuksen ohessa alkuperäisistä näytteistä mitattiin myös pH ja johtokyky. Laimennuskertoimet on esitetty liitteessä 1.

Hiiliretentioiden arvioimiseksi käytettiin Shimadzun TOC-L analyysilaitteistoa. Aluksi analyysilaitteistolla ajettiin ionivaihdettua vettä sekä 40 % epäorgaanista hiiltä sisältävää kontrolliliuosta. Analyysilaite otti näytteistä 3–6 injektiota, joista se mittasi kokonaishiilen ja epäorgaanisen hiilen määrän. Orgaanisen hiilen määrä saatiin vähentämällä epäorgaanisen hiilen määrä kokonaishiilestä. Varsinaisten näytteiden analysoinnin jälkeen tuli kontrolliliuos uudestaan ja lopuksi puhdasta vettä. Puhtaalla vedellä varmistettiin, että analyysilaitteisto oli puhdas ennen analyysin aloittamista sekä analyysin jälkeen. Kontrollinäytteiden avulla pystyttiin arvioimaan tulosten oikeellisuutta ja tarvittaessa korjaamaan niitä korjauskertoimella.

Ioniretentioiden arvioimiseksi käytettiin Dionexin ICS-1100 ja Aquion ionikromatografeja. Ionikromatografissa käytettiin anionien eluenttina 4,5 mM natriumkarbonaattia ja 1,4 mM natriumvetykarbonaattia sisältävää liuosta ja kationien eluenttina 30 mM metyylirikkihappoa sisältävää liuosta. Anionien eluentin virtausnopeus oli 1,2 mL/min ja kationien eluentin 1,0 mL/min. Anioni- ja kationistandardit oli mitattu etukäteen, joista laskettiin kalibrointisuorat. Ionikromatografilla ajettiin ensin ionivaihdettua vettä ja kontrolliliuokset kuten hiilianalyysissäkin. Laite mittasi näytteistä kloridin, natriumin, kaliumin, magnesiumin, kalsiumin ja sulfaatin määrän. Näytteiden analysoinnin jälkeen mitattiin vielä kalibrointiliuokset uudestaan ja lopuksi vesi.

6.4. Käytetyt yhtälöt

Vuot ja retentiot laskettiin yhtälöiden (4) ja (6) mukaan. Vesivuon alenema likaantumisen arvioimiseksi laskettiin kaavan (10) mukaan.

$$L = \frac{J_{v1} - J_{v2}}{J_{v1}} * 100 \tag{10}$$

missä L vesivuon väheneminen, %

J_{v1} vesivuo ennen suodatusta, kg/m^{2}h

J_{v2} vesivuo suodatuksen jälkeen, kg/m^{2}h.

Tilavuuden vähennystekijä (VRF) laskettiin kaavan (11) mukaan.

$$VRF = \frac{m_a}{(m_a - m_b)} \tag{11}$$

missä	*VRF*	tilavuuden vähennystekijä, -
	m_a	näytteen massa alussa, kg
	m_b	permeaatin massa, kg.

Konsentroituminen laskettiin kaavan (12) mukaan.

$$k = \frac{c_b}{c_a} * 100 \tag{12}$$

missä	*k*	konsentroituminen, %
	c_a	konsentraatio alussa, mg/L
	c_b	konsentraatio näytteessä, mg/L.

Puhdistetun veden talteenotto laskettiin kaavan (13) mukaan.

$$Y = \frac{m_p}{m_s} * 100 \tag{13}$$

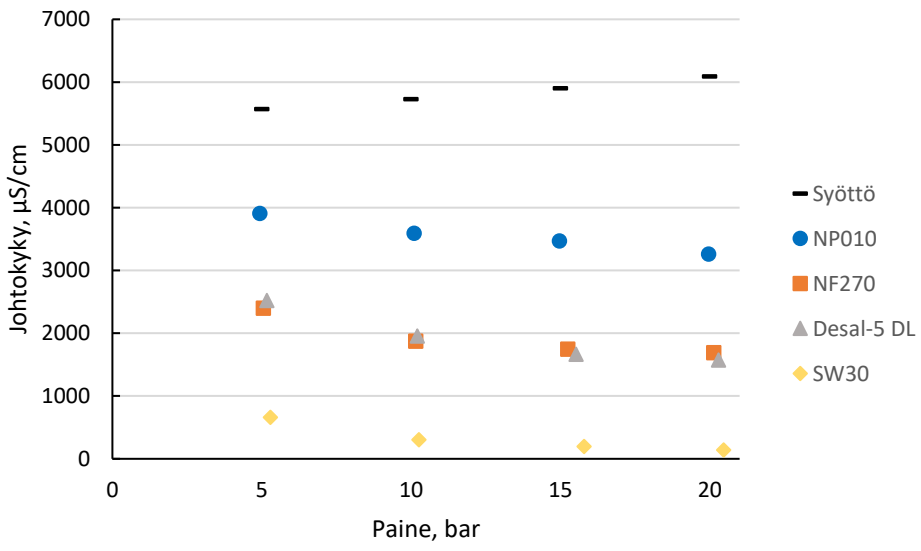
missä	*Y*	talteenotto, %
	m_p	permeaatin massa, kg
	m_s	syötön massa, kg.

7. Tulokset ja niiden tarkastelu

Suodatus- ja konsentrointikokeen tulokset on esitelty seuraavissa kappaleissa. Kokeissa kirjatut mittaukset ja analyysien tulokset on taulukoitu liitteissä 2-5.

7.1. Suodatuskokeen tulokset

Suodatuskokeessa mitatut johtokyvyt on esitetty kuvassa 9.

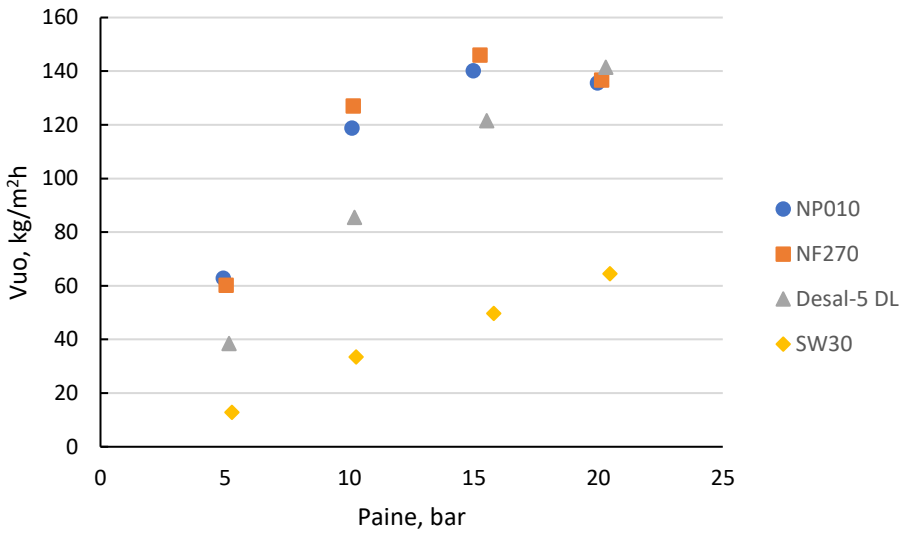


Kuva 9 Suodatuskokeessa mitatut johtokyvyt NP010, NF270, Desal-5 DL ja SW30 membraanien permeaattinäytteille 5, 10, 15 ja 20 bar paineissa sekä 30 °C lämpötilassa.

Syöttönäytteiden johtokyky oli noin 5 800 µS/cm. Suodatuskokeen permeaattinäytteissä johtokyky laski suuremmalla paineella sekä tiukemmalla membraanilla suodattaessa (kuva 12), mikä viittaa parempaan erotuskykyyn. NP010 membraanin näytteissä johtokyky oli noin 3 500 µS/cm, NF270 ja Desal-5 DL membraanien näytteissä noin 2 000 µS/cm ja SW30

membraanin näytteissä noin 300 µS/cm. Suodatuksella ei ollut merkittävää vaikutusta näytteiden pH:n, joka vaihteli noin 7 ja 9 välillä.

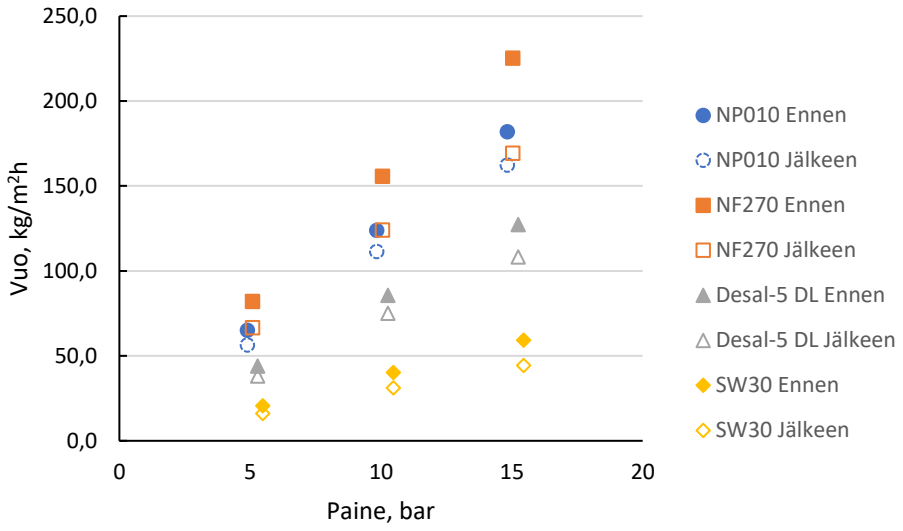
Suodatuskokeissa käytetyille membraaneille lasketut permeaattivuot on esitety kuvassa 10.



Kuva 10 Suodatuskokeessa mitatut permeaattivuot NP010, NF270, Desal-5 DL ja SW30 membraaneille 5, 10, 15 ja 20 bar paineissa sekä 30 °C lämpötilassa.

Korkein permeaattivuo kokeissa mitattiin NF270 membraanilla (15 bar, 30,6 °C, 146 kg/m^{2}h). Kuvasta 10 nähdään myös, että SW30 käänteisosmoosimembraanin vuo oli selkeästi matalin, koska se oli myös tiukin käytetyistä membraaneista. Vuon käyrä kaartuu korkeimmassa paineessa löysemmillä membraaneilla konsentraatiopolarisaation kasvun vaikutuksesta, jolloin membraanin pintaan kerääntyi yhdisteitä (Kaykioglu et al. 2017).

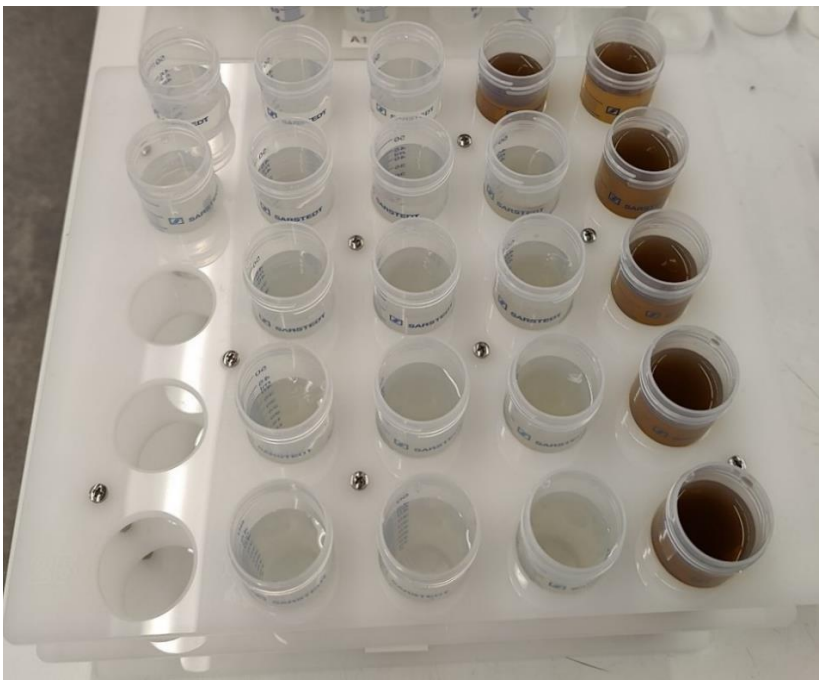
Vesivuot membraaneille laskettiin 5, 10, 15 ja 20 bar paineessa. Vuon suuruus 20 bar paineessa jouduttiin kuitenkin hylkäämään mahdollisen mittausvirheen vuoksi. Vesivuot ennen ja jälkeen suodatuskokeiden on esitetty kuvassa 11.



Kuva 11 Mitatut vesivuot ennen (täytetty merkki) ja jälkeen (täyttämätön merkki) suodatuskokeita NP010, NF270, Desal-5 DL ja SW30 membraaneille 5, 10 ja 15 bar paineissa sekä 30 °C lämpötilassa.

Vuot nousevat lineaarisesti painetta kasvattaessa. Vuot vähenivät hieman suodatuskokeen jälkeen, mikä johtui membraanien likaantumisesta suodatuksen aikana. Jokaisen membraanin vesivuosta on huomattavissa suurempaa eroa korkeammassa paineessa kuin matalammassa. Vuo väheni keskimäärin NP010 membraanille 11,4 %, NF270 membraanille 21,3 %, Desal-5 DL membraanille 13,5 % ja SW30 membraanille 23,1 %. Membraanien ulkonäkö suodatuskokeen jälkeen on esitetty kuvassa 12. Kerätyt permeaatti- ja syöttönäytteet on esitetty kuvassa 13 ennen näytteiden laimentamista analyysejä varten.

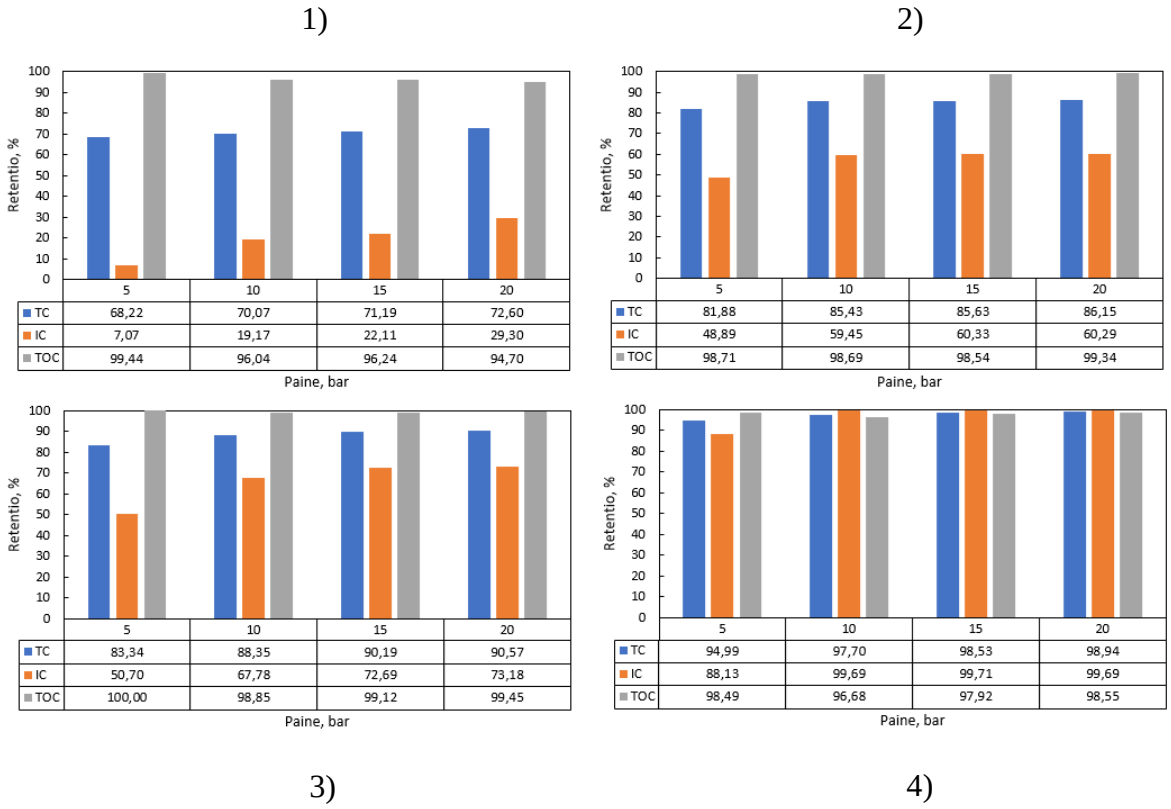
Kuva 12 Membraanit suodatuskokeen jälkeen. 1) NP010. 2) NF270. 3) Desal-5 DL. 4) SW30.



Kuva 13 Permeaatti- ja syöttönäytteet suodatuskokeesta.

Membraanien pintaan kerääntyi vähän likaa suodatuksen aikana. NF270 ja Desal-5 DL olivat selvästi likaisemmat kuin NP010 tai SW30, mutta vesivuo väheni silti eniten SW30 membraanille. Syötöstä kerätyt näytteet olivat paljon tummempia verrattuna permeaattinäytteisiin, jotka olivat hyvin kirkkaita.

Syöttönäytteissä orgaanista hiiltä oli noin 224 mg/L ja epäorgaanista hiiltä noin 119 mg/L. Kokonaishiilen, epäorgaanisen hiilen ja orgaanisen hiilen retentiot eri membraaneille on esitetty kuvassa 14.



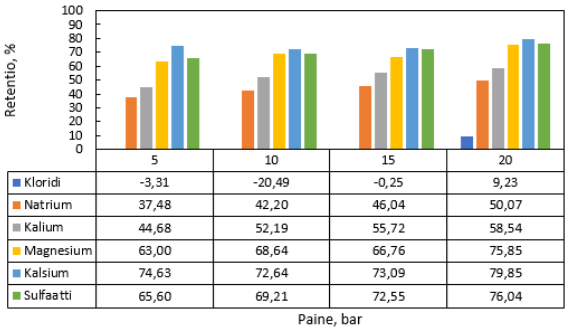
Kuva 14 Kokonaishiilelle mitatut retentiot suodatuskokeissa 5, 10, 15 ja 20 bar paineissa ja 30 °C lämpötilassa. 1) NP010. 2) NF270. 3) Desal-5 DL. 4) SW30.

Hiiliretentiot paranivat membraanin tiukkuuden mukaan, mikä oli odotettavissakin, jolloin parhaimman retention saavutti SW30 membraani. SW30 membraanin permeaatissa oli vain noin 5 mg/L orgaanista hiiltä ja 4 mg/L epäorgaanista hiiltä. Myös paineen nostaminen vaikutti hieman hiilen retentioon. Tämä voi johtua membraanin litistymisestä paineen

vaikutuksesta, jolloin siitä tulee tiukempi. Kaikki membraanit suodattivat erittäin tehokkaasti orgaanista hiiltä, mutta epäorgaanista hiilen retentio oli huono etenkin NP010 membraanilla. NP010 membraani oli siis liian löysä pidättämään jätevesinäytteeseen liuennutta epäorgaanista hiiltä.

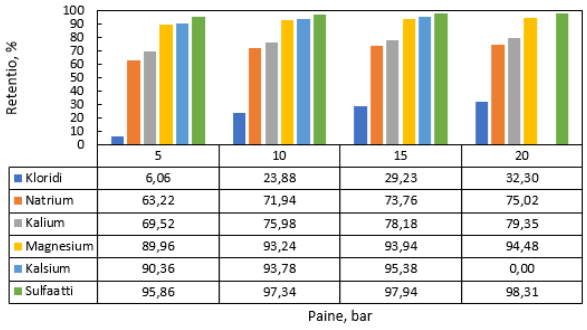
Ionien määrä näytteissä mitattiin kloridille, natriumille, kaliumille, magnesiumille, kalsiumille sekä sulfaatille. Syöttönäytteet sisälsivät noin 515 mg/L kloridia, 1 400 mg/L natriumia, 147 mg/L kaliumia, 13 mg/L magnesiumia, 78 mg/L kalsiumia ja 1 560 mg/L sulfaattia. Ioniretentiot eri membraaneille on esitetty kuvassa 15.

1)



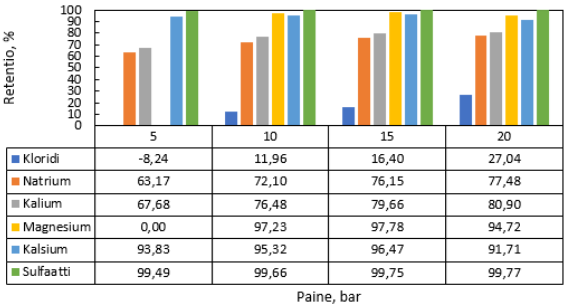
	5	10	15	20
Kloridi	-3,31	-20,49	-0,25	9,23
Natrium	37,48	42,20	46,04	50,07
Kalium	44,68	52,19	55,72	58,54
Magnesium	63,00	68,64	66,76	75,85
Kalsium	74,63	72,64	73,09	79,85
Sulfaatti	65,60	69,21	72,55	76,04

2)



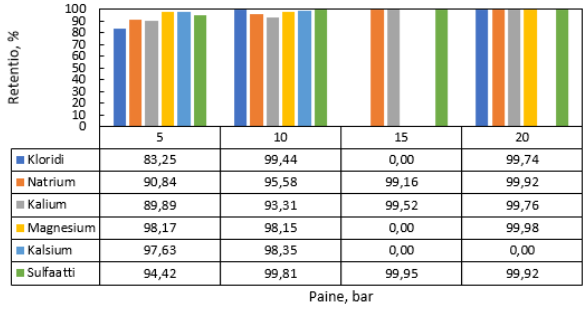
	5	10	15	20
Kloridi	6,06	23,88	29,23	32,30
Natrium	63,22	71,94	73,76	75,02
Kalium	69,52	75,98	78,18	79,35
Magnesium	89,96	93,24	93,94	94,48
Kalsium	90,36	93,78	95,38	0,00
Sulfaatti	95,86	97,34	97,94	98,31

3)



	5	10	15	20
Kloridi	-8,24	11,96	16,40	27,04
Natrium	63,17	72,10	76,15	77,48
Kalium	67,68	76,48	79,66	80,90
Magnesium	0,00	97,23	97,78	94,72
Kalsium	93,83	95,32	96,47	91,71
Sulfaatti	99,49	99,66	99,75	99,77

4)



	5	10	15	20
Kloridi	83,25	99,44	0,00	99,74
Natrium	90,84	95,58	99,16	99,92
Kalium	89,89	93,31	99,52	99,76
Magnesium	98,17	98,15	0,00	99,98
Kalsium	97,63	98,35	0,00	0,00
Sulfaatti	94,42	99,81	99,95	99,92

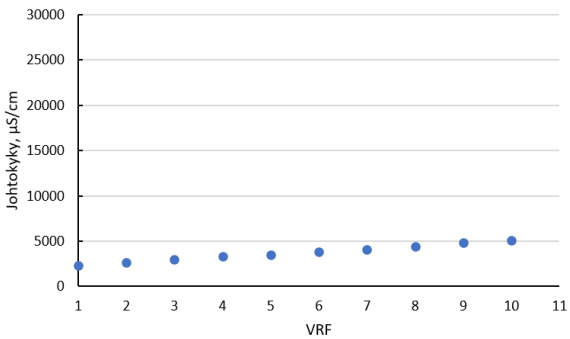
Kuva 15 Eri ioneille mitatut retentiot suodatuskokeissa 5, 10, 15 ja 20 bar paineissa ja 30 °C lämpötilassa. 1) NP010. 2) NF270. 3) Desal-5 DL. 4) SW30.

Kuvassa 15 osalla ioneista on 0 % retentio. Tämä johtuu mahdollisesti analyysilaitteiston mittausvirheestä tai ainetta oli niin vähän, että määrää ei kyetty analysoimaan. Analyysit suoritettiin kuitenkin vain kerran rajallisen näytemäärän vuoksi. Kloridin negatiiviset retentiot matalalla paineella ja avoimemmilla membraanilla suodattaessa voivat johtua kloridin

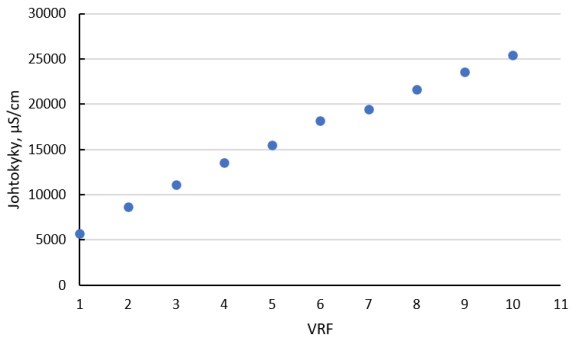
siirtymisestä permeaattiin Donnan ekskluusion vaikutuksesta sekä siitä, että membraani ei ollut riittävän tiukka pidättämään kloridi-ioneja (Basile et al. 2016, 587). Kloridin erottamiseen käytetäänkin yleensä käänteisosmoosia tai elektrodialyysiä, minkä takia muita käytettyjä membraaneja tiukemman SW30 membraanin kloridiretentiot olivat selkeästi korkeimmat (83–99 %). Sulfaatin määrä jokaisen membraanin permeaattinäytteessä laski selvästi syöttönäytteeseen verrattuna. NP010 membraanin permeaatissa sulfaattia esiintyi kuitenkin eniten, noin 400–600 mg/L. Tämä on muissa maissa esiintyvien sulfaattirajojen ylärajalla, minkä takia se ei soveltunut jatkotutkimuksiin. SW30 membraani oli käytetyistä membraaneista tehokkain erottelemaan ioneja, mikä oli jälleen odotettavissa. Sulfaatin määrä SW30 membraanin permeaatissa oli vain noin 3 mg/L, mutta sillä oli heikoin vuo kaikissa paineissa, joten sekään ei soveltunut jatkokokeisiin. NF270 membraani puolestaan erotti tehokkaasti sulfaattia yli 95 %:n retentiolla (kuva 15) ja sillä saavutettiin korkea vuo matalillakin paineilla muihin membraaneihin verrattuna (kuva 10), minkä takia se valittiin konsentrointikokeeseen. NF270 membraanin permeaatissa sulfaatin konsentraatio oli noin 40 mg/L.

7.2. Konsentrointikokeen tulokset

Konsentrointikoe aloitettiin 21,83 kg jätevesimäärällä. Koe kesti noin neljä tuntia, minkä jälkeen permeaattia oli kerätty 19,94 kg. Jätevedestä saatiin siis noin 91,3 % suodatettua. Konsentrointikokeen näytteille mitatut johtokyvyt on esitetty kuvassa 16.



1)

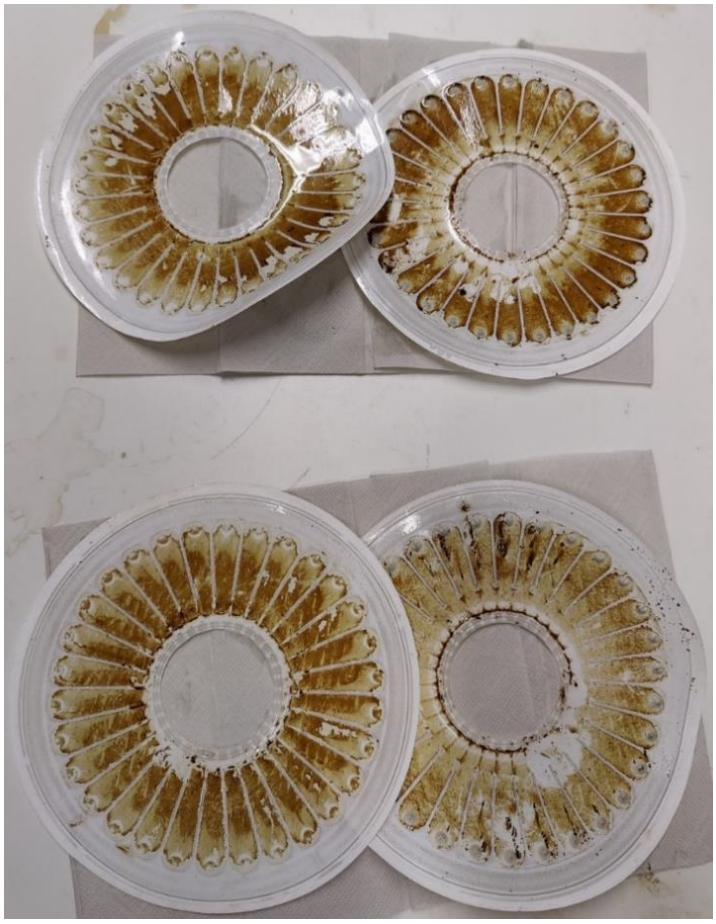


2)

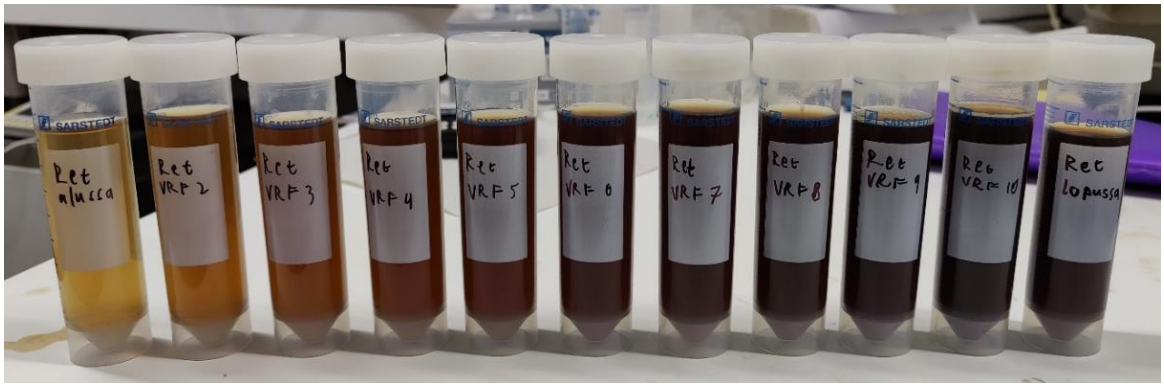
Kuva 16 Permeaattinäytteiden johtokyvyt konsentrointikokeessa syöttötilavuuden pienentyessä ja 30 °C lämpötilassa. 1) Permeaattinäytteet. 2) Retentaattinäytteet.

Konsentrointikokeessa johtokyky nousi suuremmissa tilavuuden vähennystekijän lukemissa, mikä osoittaa retentaatissa olevien johtokykyyn vaikuttavien yhdisteiden konsentroituvan (kuva 16). Myös permeaatissa johtokyky kasvaa 2 300 µS/cm:stä 5 100 µS/cm:n, mikä viittaa membraanin retention laskuun syöttökonsentraation kasvaessa. Suuremmasta syöttökonsentraatiosta siirtyy siis enemmän ioneja permeaattiin.

Vesivuo NF270 membraanille laskettiin 10 bar paineessa ja 30 °C lämpötilassa. Vesivuo oli ennen konsentrointikokeen suorittamista 132,4 kg/m^{2}h ja kokeen jälkeen 97,4 kg/m^{2}h. Vesivuo väheni yhteensä siis 26,4 % kokeen suorittamisen jälkeen. Vuo väheni huomattavasti enemmän kuin suodatuskokeessa suuremman syöttökonsentraation takia. Kuvassa 17 on esitetty käytetyt NF270 membraanit konsentrointikokeen jälkeen. Kuvassa 18 on esitetty retentaatista kerätyt näytteet.



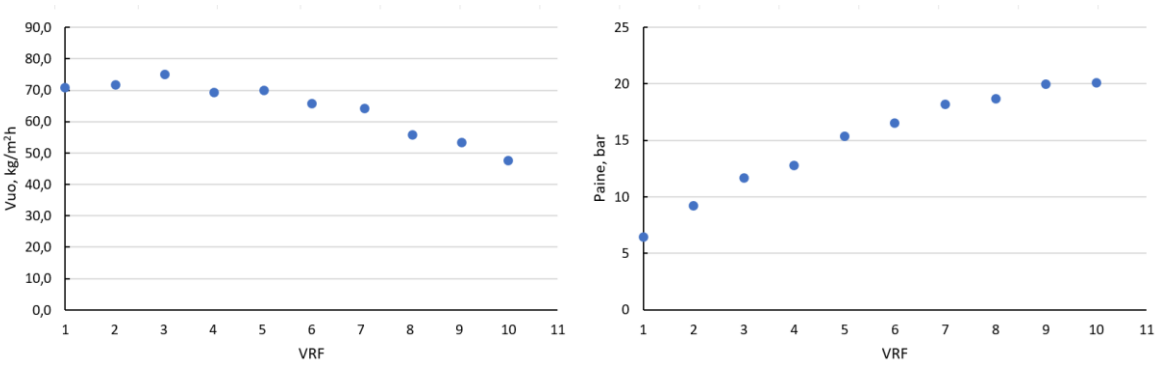
Kuva 17 NF270 membraanit konsentrointikokeen jälkeen.



Kuva 18 Konsentroidut retentaattinäytteet.

Konsentrointikokeen jälkeen membraanit olivat huomattavasti likaisemmat kuin suodatuskokeen jälkeen. Tämä johtui syöttökonsentraation kasvusta sekä sakasta, jota syöttöön alkoi konsentroitua. Sakan muodostuminen huomattiin tilavuuden vähennystekijän ollessa 6. Retentaattinäytteiden väristä huomaa, miten ne tummuivat syötön konsentroituessa väkevämmäksi. Tilavuuden vähennystekijän kasvaessa myös sakkaa rupesi esiintymään retentaatissa enemmän. Sakan koostumusta ei kuitenkaan analysoitu. Permeaattinäytteet pysyivät kirkkaina, mutta niissäkin oli havaittavissa lievää värin muutosta.

Konsentrointikokeen aikana mitatut vuot ja paineet tilavuuden vähennyskertoimen suhteen on esitetty kuvassa 19.

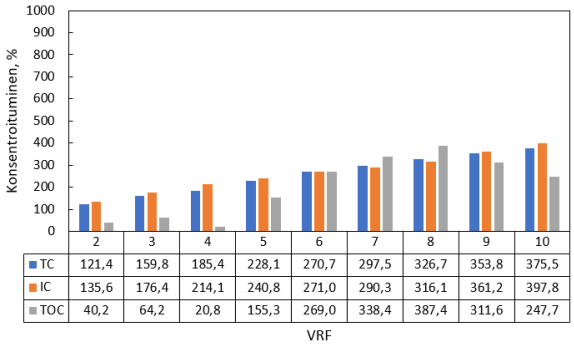


1) 2)

Kuva 19 Mitatut vuot (1) sekä paine (2) konsentrointikokeessa syöttötilavuuden pienentyessä ja 30 °C lämpötilassa.

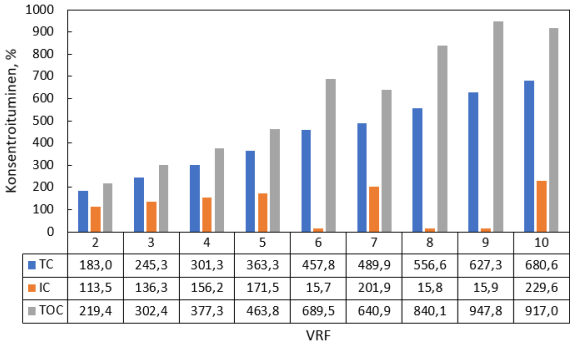
Kokeen edetessä painetta jouduttiin hitaasti nostamaan, jotta vuo saatiin pidettyä tasaisena 70–80 kg/m^{2}h välillä. Loppua kohden paineen nostaminen ei enää auttanut, vaan vuo rupesi vähenemään. Vuon lasku alkoi suunnilleen tilavuuden vähennystekijän ollessa 5, jolloin syötön konsentraatio alkoi olemaan liian suuri. Syöttökonsentraation kasvun myötä membraanin pintaan muodostui konsentraatiokertymä, joka lisäsi osmoottisen paineen vaikutusta sekä likasi membraania, minkä takia paineen kasvattaminen ei lisännyt vuota.

Konsentrointikokeen näytteistä mitatut kokonaishiilen, epäorgaanisen hiilen ja orgaanisen hiilen konsentroituminen on esitetty kuvassa 20.



	2	3	4	5	6	7	8	9	10
TC	121,4	159,8	185,4	228,1	270,7	297,5	326,7	353,8	375,5
IC	135,6	176,4	214,1	240,8	271,0	290,3	316,1	361,2	397,8
TOC	40,2	64,2	20,8	155,3	269,0	338,4	387,4	311,6	247,7

1)



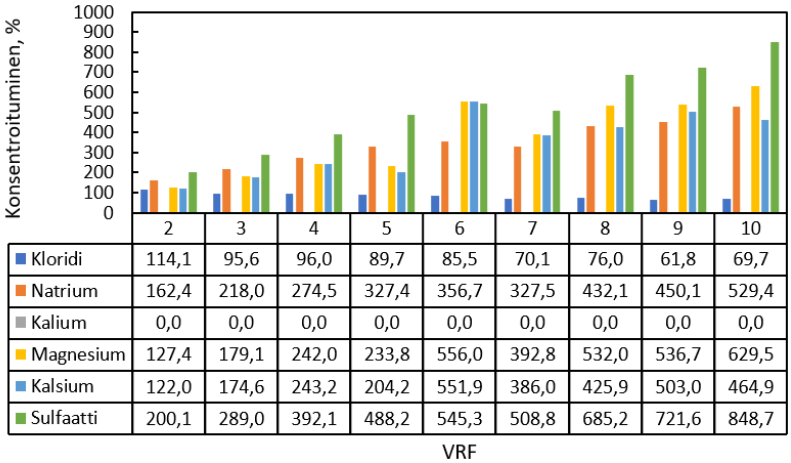
	2	3	4	5	6	7	8	9	10
TC	183,0	245,3	301,3	363,3	457,8	489,9	556,6	627,3	680,6
IC	113,5	136,3	156,2	171,5	15,7	201,9	15,8	15,9	229,6
TOC	219,4	302,4	377,3	463,8	689,5	640,9	840,1	947,8	917,0

2)

Kuva 20 Hiilen konsentroituminen konsentrointikokeessa syöttötilavuuden pienentyessä ja 30 °C lämpötilassa. 1) Permeaattinäytteet. 2) Retentaattinäytteet.

Retentaattinäytteiden tuloksista (kuva 20) huomaa, kuinka hiilen määrä kasvaa tasaisesti syöttötilavuuden pienentyessä. Permeaattinäytteissäkin kokonaishiilen määrä kasvaa tasaisesti. Tämä johtuu membraanin selektiivisyyden laskusta syöttökonsentraation kasvaessa. Huomattavaa on kuitenkin orgaanisen hiilen määrän pysyminen maltillisena aluksi permeaattinäytteissä, kunnes se alkaa tilavuuden vähennystekijän ollessa 5 lisääntymään. Tässä vaiheessa orgaanisen hiilen konsentraatio oli niin suuri, ettei membraani kyennyt pidättämään sitä enää. Tämä oli myös sama piste, jossa vuo rupesi heikkenemään.

Ionien analyysissä kaikista permeaattinäytteistä ei saatu tuloksia, koska niitä ei laimennettu tarpeeksi, joten niistä ei voitu laskea konsentroitumista. Kaliumin määrästä retentaatissa ei saatu myöskään tuloksia. Ionien konsentroituminen retentaatissa on esitetty kuvassa 21.



	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Kloridi	114,1	95,6	96,0	89,7	85,5	70,1	76,0	61,8	69,7
Natrium	162,4	218,0	274,5	327,4	356,7	327,5	432,1	450,1	529,4
Kalium	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Magnesium	127,4	179,1	242,0	233,8	556,0	392,8	532,0	536,7	629,5
Kalsium	122,0	174,6	243,2	204,2	551,9	386,0	425,9	503,0	464,9
Sulfaatti	200,1	289,0	392,1	488,2	545,3	508,8	685,2	721,6	848,7

Kuva 21 Ionien konsentroituminen konsentrointikokeen retentaattinäytteissä syöttötilavuuden pienentyessä ja 30 °C lämpötilassa.

Suurin osa ioneista konsentroitui tasaisesti tilavuuden vähennystekijän kasvaessa. Kloridin määrä kuitenkin laski. Tämä johtui membraanin huonosta kyvystä pidättää kloridia, mikä huomattiin myös suodatuskokeissa, jolloin sitä päätyi permeaattiin.

Sulfaattia oli permeaatissa tilavuuden vähennystekijän ollessa 7 noin 508 mg/L, mikä on mahdollisen päästörajan yläpäässä. Tilavuuden vähennystekijän ollessa 10 sulfaattia oli permeaatissa jo noin 781 mg/L. Kokonaispermeaattikertymässä sulfaatin määrä oli kuitenkin vain noin 178 mg/L, joka on hyvällä tasolla. Retentaatissa sulfaatti konsentroitui kokeen alusta 1 855 mg/L noin 14 000 mg/L asti.

8. Johtopäätökset

Tämän työn tarkoituksena oli esitellä membraanien toimintaa, niiden nykyisiä ja tulevia käyttökohteita sekä potentiaalia päästöjen vähennyksen mahdollistajana. Sulfaatin vähennyksen tarve tunnistettiin biotuotelaitosten prosessivirroista ja membraanien kykyä vähentää sitä demonstroitiin laboratoriokokeilla. Kokeiden tulokset olivat linjassa aiempienkin tutkimusten kanssa, missä nanosuodatusmembraaneilla on kyetty vähentämään suolapäästöjen määrää jätevedessä. Tuloksista huomattiin myös kloridiretention olevan heikkoa nanosuodatuksella, mikä oli myös linjassa aiempiin tutkimuksiin. Kloridin määrän vähentämiseksi tulisi käyttää käänteisosmoosimembraania nanosuodatuksen sijaan, mitä suodatuskokeen tulokset tukevat. Tehokkaamman erotuskyvyn hintana on kuitenkin alhaisempi vuo ja suurempi energiankulutus.

Sulfaattia pystyttiin konsentroimaan jätevedessä tehokkaasti noin 9 000 mg/L asti, kunnes vuo rupesi laskemaan ja suodatus hidastui. Retentaatin konsentroituessa alkoi myös muodostumaan sakkaa, jolla saattoi olla vaikutusta vuon vähenemiseen. Prosessin optimoinnin kannalta tässä vaiheessa olisi hyvä harkita retentaatin keräämistä ja membraanin puhdistusta, jolloin suodatuksen teho voitaisiin pitää hyvällä tasolla. Vaikka membraanin retentio laski syöttökonsentraation kasvaessa ja konsentraatiot permeaatissa nousivat, sulfaatin konsentraatio oli maltillinen kokonaispermeaattikertymässä. Sulfaatin määrä väheni konsentraatiokokeessa noin kymmenkertaisesti syötön noin 1 855 mg/L:sta kokonaispermeaattikertymän 178 mg/L:n. Puhdistettu vesi olisi siis voitu palauttaa vesistöön muiden maiden sulfaattipäästörajojen puitteissa.

Tulokset ovat lähinnä suuntaa antavia, sillä kyseessä on demonstraatiokoe, joka on tehty vain kerran. Tulokset ovat kuitenkin hyvät suolapäästöjen vähentämisen kannalta. Ne selvästi osoittavat, että membraaneja olisi mahdollista hyödyntää metsäteollisuuden suolapäästöjen vähentämisessä. Ajallisista syistä ja näytemäärän rajallisuuden vuoksi tuloksia ei varmennettu toistokokeilla.

Työssä esitellyt demonstraatiokokeiden tulokset sekä kirjallisuusosassa esitetyt tiedot antavat hyvän käsityksen membraanien potentiaalista päästöjen vähentämisessä. Yli 90 % hiili- ja ioniretentiot mahdollistavat tehokkaan päästövähennyksen ja retentaatin konsentrointi edistää aineiden kierrätysmahdollisuutta. Näitä molempia ominaisuuksia tullaankin tarvitsemaan tulevaisuuden puunjalostusteollisuudessa.

Lähteet

Alumichem. 2022. Membrane cleaning. [Online]. [Viitattu 2.10.2022]. Saatavissa: https://alumichem.com/processes/membrane-cleaning/

Arola, K., Mänttäri, M. & Kallioinen, M. 2021. Two-stage nanofiltration for purification of membrane bioreactor treated municipal wastewater – Minimization of concentrate volume and simultaneous recovery of phosphorus. Separation and purification technology. [Online]. Volume 256. s. 117255.

Basile, A., Cassano, A. & Rastogi, N. 2015. Advances in Membrane Technologies for Water Treatment: Materials, Processes and Applications. Cambridge, England: Elsevier. 624 s. ISBN: 978-1-78242-126-9

Battestini, V. M., Thuvander, J., Arkell, A. & Lipnizki, F. 2022. Low-Molecular-Weight Lignin Recovery with Nanofiltration in the Kraft Pulping Process. Membranes (Basel). [Online]. Volume 12. s. 310.

Berg-Andersson, B., Kaitila, V., Kulvik, M. & Lintunen, J. 2021. Suomen metsäteollisuuden näkymiä vuoteen 2025. ETLA Raportti No 112. [Online]. Saatavissa: https://pub.etla.fi/ETLA-Raportit-Reports-112.pdf

Deb, A., Gurung, K., Rumky, J., Sillanpää, M., Mänttäri, M. & Kallioinen, M. 2022. Dynamics of microbial community and their effects on membrane fouling in an anoxic-oxic-gravity-driven membrane bioreactor under varying solid retention time: A pilot-scale study. The science of the total environment. [Online]. Volume 807. s. 150878.

Ekholm, P., Lehtoranta, J., Taka, M., Sallantaus, T. & Riihimäki, J. 2020. Diffuse sources dominate the sulfate load into Finnish surface waters. The Science of The Total Environment. [Online]. Volume 748. s. 141297-141297.

ELY-keskus. 2022. Päästötietoja sisäisestä tietokannasta.

ESAVI/2043/2015. Joutsenon tehtaan ympäristöluvan lupamääräysten tarkistaminen, Lappeenranta.

Figoli, A., Cassano, A. & Basile, A. 2016. Membrane Technologies for Biorefining. Amsterdam, Netherlands, Woodhead Publishing. 482 s. ISBN: 978-0-08-100452-4

Huber, P., Burnet, A. & Petit-Conil, M. 2014. Scale deposits in kraft pulp bleach plants with reduced water consumption: A review. Journal of Environmental Management. Volume 141. s. 36-50.

Inamuddin. & Khan, A. 2021. Sustainable Materials and Systems for Water Desalination. Cham, Switzerland: Springer. 254 s. ISBN: 978-3-030-72873-1

Ismail, A. F. 2018. Membrane separation principles and applications: from material selection to mechanisms and industrial uses. Amsterdam, Netherlands: Elsevier. 481 s. ISBN: 978-0-12-812815-2

Kallioinen, M., Mänttäri, M., Nyström, M. & Nuortila-Jokinen, J. 2007. Effect of High Filtration Temperature on Regenerated Cellulose Ultrafiltration Membranes. Separation Science and Technology. [Online]. Volume 42, issue 13. s. 2863-2879.

Kaykioglu, G., Ata, R., Tore, G. & Agirgan, O. 2017. Evaluation of effects of textile wastewater on the quality of cotton fabric dye. Membrane Water Treatment. [Online]. Volume 8. s. 1-18.

Khulbe, K. C. & Matsuura, T. 2021. Nanotechnology in membrane processes. Cham, Switzerland: Springer. 357 s. ISBN: 978-3-030-64183-2

Kääriäinen, P. 2019. Tulevaisuuden tuotteita metsästä. Metsätieteen aikakauskirja. [Online]. Saatavilla: https://doi.org/10.14214/ma.10210

Lipiäinen, S. & Vakkilainen, E. 2021. Role of Finnish forest industry in mitigating global change: energy use and greenhouse gas emissions towards 2035. Mitigation and adaptation strategies for global change. [Online]. Volume 26.

Mulder, M. 1996. Basic Principles of Membrane Technology. Dordrecht, Netherlands: Springer. 575 s. ISBN: 978-0-7923-4248-9

Mänttäri, M., Kallioinen, M., Pihlajamäki, A. & Nyström, M. 2010. Industrial membrane processes in the treatment of process waters and liquors. Water science and technology. [Online]. Volume 62, issue 7. s. 1653-1660.

Mänttäri, M. 1999. Fouling management and retention in nanofiltration of integrated paper mill effluents. Lappeenranta University of Technology. ISBN: 978-952-214-787-5

Nagy, E. 2018. Basic Equations of Mass Transport Through a Membrane Layer. San Diego, California: Elsevier. 536 s. ISBN: 978-0-12-813722-2

Nilsson, M., Trägårdh, G. & Östergren, K. 2008. The influence of pH, salt and temperature on nanofiltration performance. Journal of membrane science. [Online]. Volume 312, issue 1. s. 97-106.

Nuortila-Jokinen, J., Mänttäri, M., Huuhilo, T., Kallioinen, M. & Nyström, M. 2004. Water circuit closure with membrane technology in the pulp and paper industry. Water science and technology. [Online]. Volume 50, issue 3. s. 217-227.

Paptic. 2022. Materials. [Online]. [Viitattu 6.10.2022]. Saatavilla: https://paptic.com/materials/

PSAVI/7988/2019. Biotuotetehtaan ympäristö- ja vesitalouslupa, Kemi.

Pätäri, S., Tuppura, A., Toppinen, A. & Korhonen, J. 2016. Global sustainability megaforces in shaping the future of the European pulp and paper industry towards a bioeconomy. Forest policy and economics. [Online]. Volume 66. s. 38-46.

Roli, N., Yussof, H., Saufi, S., Seman, M. & Mohammad, A. 2016. Separation of xylose from glucose using pilot scale spiral wound commercial membrane. Jurnal Teknologi (Science & Engineering). [Online].

Singh, R. 2014. Membrane Technology and Engineering for Water Purification: Application, Systems Design and Operation. Kidlington, England: Butterworth-Heinemann. 425 s. ISBN: 978-0-444-63362-0

Sjolie, H. K., Bysheim, K., Nyrud, A. Q., Flaete, P. O. & Solberg, B. 2015. Future Development of the Norwegian Forest Industry, Based on Industry Expectations. Forest products journal. [Online]. Volume 65. s. 148-158.

Spinnova. 2022. [Online]. [Viitattu 8.10.2022]. Saatavilla: https://spinnovagroup.com/fi/

Stepan, A. M., Michud, A., Hellstén, S., Hummel, M & Sixta, H. 2016. IONCELL-P&F: Pulp Fractionation and Fiber Spinning with Ionic Liquids. Industrial & engineering chemistry research. [Online]. Volume 55, issue 29. s. 8225-8233.

Sterlitech. 2022. Nanofiltration (NF) Membranes. [Online]. [Viitattu 19.9.2022]. Saatavilla: https://www.sterlitech.com/nanofiltration-nf-membrane.html

Stoller, M. & Ochando-Pulido, J. M. 2015. The Boundary Flux Handbook: A Comprehensive Database of Critical and Threshold Flux Values for Membrane Practitioners. Saint Louis: Elsevier. 138 s. ISBN: 978-0-12-801589-6

Suhr, M., Klein, G., Kourti, I., Gonzalo, M. R., Santonja, G. G., Roudier, S. & Sancho, L. D. 2015. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Pulp, Paper and Board. EUR 27235. Luxembourg: Publications Office of the European Union. 901 s. ISBN: 978-92-79-48167-3

Sulapac. 2022. Materials. [Online]. [Viitattu 6.10.2022]. Saatavilla: https://www.sulapac.com/sulapac-materials/

Tang, W., He, D., Zhang, C. & Waite, T. D. 2017. Optimization of sulfate removal from brackish water by membrane capacitive deionization (MCDI). Water research (Oxford). [Online]. Volume 121. s. 302-310.

Tewari, P. K. 2016. Nanocomposite membrane technology: fundamentals and applications. Boca Raton, Florida: CRC Press, Taylor & Francis Group. 297 s. ISBN: 978-1-4665-7683-4

Ukkonen, M. 2005. Metsäteollisuuden jätevesien häiriöpäästöt ja niihin varautuminen. CASE: Kaakkois-Suomi. Kouvola: Kaakkois-Suomen ympäristökeskus. 74 s. ISBN: 952-11-1999-3

Ymparisto. 2022. Vertailuasiakirjat. [Online]. [Viitattu 5.10.2022]. Saatavilla: https://www.ymparisto.fi/fi-fi/kulutus_ja_tuotanto/paras_tekniikka_bat/vertailuasiakirjat

Zhang, T. C. 2012. Membrane technology and environmental applications. Reston, Virginia: American Society of Civil Engineers. 729 s. ISBN: 978-0-7844-7689-5

Liite 1. Laimennuskertoimet näytteille

Taulukko 7. Laimennuskertoimet suodatuskokeen näytteille.

Näyte	TOC-L analyysilaitteiston laimennuskerroin	Ionikromatografin laimennuskerroin
Syöttönäytteet	10	100
NP010 permeaatit	2	50
NF270 permeaatit	2	30
Desal-5 DL permeaatit	2	30
SW30 permeaatit	2	10

Taulukko 8. Laimennuskertoimet konsentraatiokokeen näytteille.

Näyte	TOC-L analyysilaitteiston laimennuskerroin	Ionikromatografin laimennuskerroin
Permeaatti alussa	2	30
Permeaatti VRF 2-5	2	30
Permeaatti VRF 6-10	4	50
Permeaatti lopussa	4	50
Retentaatti alussa	10	400
Retentaatti VRF 2-5	50	400
Retentaatti VRF 6-10	100	2 000
Retentaatti lopussa	100	4 000

Liite 2. Suodatuskokeen mittaukset

Taulukko 9. Vesivuot ennen suodatuskoetta. Vuot mitattiin NP010, NF270, Desal-5 DL ja SW30 membraaneilla 30 °C lämpötilassa ja 5, 10, 15 sekä 20 bar paineissa.

Membraani	Vuo 5 bar paineella, kg/m^{2}h	Vuo 10 bar paineella, kg/m^{2}h	Vuo 15 bar paineella, kg/m^{2}h	Vuo 20 bar paineella, kg/m^{2}h
NP010	65,2	123,8	182,0	293,3
NF270	82,0	155,7	225,3	249,2
Desal-5 DL	44,0	85,7	127,3	164,3
SW30	20,7	40,2	59,2	78,5

Taulukko 10. Permeaattivuot suodatuskokeen aikana. Vuot mitattiin NP010, NF270, Desal-5 DL ja SW30 membraaneilla 30 °C lämpötilassa ja 5, 10, 15 sekä 20 bar paineissa.

Membraani	Vuo 5 bar paineella, kg/m^{2}h	Vuo 10 bar paineella, kg/m^{2}h	Vuo 15 bar paineella, kg/m^{2}h	Vuo 20 bar paineella, kg/m^{2}h
NP010	62,8	118,8	140,2	135,7
NF270	60,2	127,0	146,0	136,7
Desal-5 DL	38,5	85,5	121,5	141,5
SW30	12,8	33,5	49,7	64,5

Taulukko 11. Vesivuot suodatuskokeen jälkeen. Vuot mitattiin NP010, NF270, Desal-5 DL ja SW30 membraaneilla 30 °C lämpötilassa ja 5, 10, 15 sekä 20 bar paineissa.

Membraani	Vuo 5 bar paineella, kg/m^{2}h	Vuo 10 bar paineella, kg/m^{2}h	Vuo 15 bar paineella, kg/m^{2}h	Vuo 20 bar paineella, kg/m^{2}h
NP010	56,5	111,5	162,3	203,5
NF270	66,7	124,0	169,3	209,8
Desal-5 DL	38,2	75,0	108,3	141,5
SW30	16,2	31,2	44,3	58,5

Liite 3. Suodatuskokeen näytteiden analyysit

Taulukko 12. Suodatuskokeesta kerättyjen näytteiden pH:t ja johtokyvyt. Suodatuskoe suoritettiin NP010, NF270, Desal-5 DL ja SW30 membraaneilla 30 °C lämpötilassa ja 5, 10, 15 sekä 20 bar paineissa.

Näyte	pH	Johtokyky, µS/cm
Syöttö alussa	7,72	5 590
Syöttö 5 bar	7,91	5 570
Syöttö 10 bar	8,15	5 730
Syöttö 15 bar	8,25	5 900
Syöttö 20 bar	8,37	6 090
Syöttö lopussa	8,44	6 160
NP010 5 bar	8,08	3 910
NP010 10 bar	8,25	3 590
NP010 15 bar	8,38	3 470
NP010 20 bar	8,48	3 260
NF270 5 bar	7,96	2 400
NF270 10 bar	8,15	1 876
NF270 15 bar	8,36	1 748
NF270 20 bar	8,53	1 690
Desal-5 DL 5 bar	7,95	2 520
Desal-5 DL 10 bar	7,96	1 954
Desal-5 DL 15 bar	8,06	1 665
Desal-5 DL 20 bar	8,21	1 574
SW30 5 bar	7,38	661
SW30 10 bar	7,17	305
SW30 15 bar	7,13	194
SW30 20 bar	7,11	141

Taulukko 13. Suodatuskokeesta kerättyjen näytteiden hiilianalyysit. Suodatuskoe suoritettiin NP010, NF270, Desal-5 DL ja SW30 membraaneilla 30 °C lämpötilassa ja 5, 10, 15 sekä 20 bar paineissa.

Näyte	Kokonaishiili, mg/L	Epäorgaaninen hiili, mg/L	Orgaaninen hiili, mg/L
Syöttö alussa	342,79	118,80	223,99
Syöttö 5 bar	336,91	114,93	221,98
Syöttö 10 bar	336,91	117,96	218,95
Syöttö 15 bar	355,36	119,05	236,31
Syöttö 20 bar	364,08	121,07	243,01
Syöttö lopussa	382,03	123,93	258,09
NP010 5 bar	112,18	110,86	1,32
NP010 10 bar	105,67	96,42	9,24
NP010 15 bar	101,71	92,92	8,79
NP010 20 bar	96,72	84,34	12,38
NF270 5 bar	63,98	60,97	3,01
NF270 10 bar	51,44	48,38	3,06
NF270 15 bar	50,73	47,32	3,42
NF270 20 bar	48,91	47,37	1,54
Desal-5 DL 5 bar	58,81	58,81	0,00
Desal-5 DL 10 bar	41,12	38,43	2,69
Desal-5 DL 15 bar	34,63	32,58	2,06
Desal-5 DL 20 bar	33,28	31,99	1,29
SW30 5 bar	17,68	14,17	3,52
SW30 10 bar	8,13	0,37	7,76
SW30 15 bar	5,19	0,34	4,85
SW30 20 bar	3,76	0,37	3,38

Taulukko 14. Suodatuskokeesta kerättyjen näytteiden ionianalyysit. Suodatuskoe suoritettiin NP010, NF270, Desal-5 DL ja SW30 membraaneilla 30 °C lämpötilassa ja 5, 10, 15 sekä 20 bar paineissa.

Näyte	Cl^-, mg/L	Na^+, mg/L	K^+, mg/L	Mg^{2+}, mg/L	Ca^{2+}, mg/L	SO_4^{2-}, mg/L
Syöttö alussa	514,81	1 401,27	146,94	13,13	78,15	1 557,42
Syöttö 5 bar	511,83	1 393,41	143,62	15,41	75,44	1 824,63
Syöttö 10 bar	509,97	1 411,31	144,92	15,45	80,80	1 791,87
Syöttö 15 bar	498,74	1 430,81	144,50	15,54	48,30	1 822,93
Syöttö 20 bar	509,25	1 475,99	139,33	17,31	82,27	1 866,16
Syöttö lopussa	527,04	1 512,14	142,47	17,38	88,45	1 864,44
NP010 5 bar	528,87	898,77	79,46	5,81	19,17	615,07
NP010 10 bar	616,83	830,80	68,66	4,92	20,67	550,52
NP010 15 bar	513,24	775,69	63,60	5,22	20,34	490,72
NP010 20 bar	464,70	717,69	59,55	3,79	15,23	428,37
NF270 5 bar	480,93	528,71	43,78	1,58	7,28	73,97
NF270 10 bar	389,67	403,39	34,50	1,06	4,70	47,59
NF270 15 bar	362,29	377,20	31,34	0,95	3,49	36,75
NF270 20 bar	346,57	359,13	29,66	0,87	-	30,23
Desal-5 DL 5 bar	554,12	529,49	46,42	-	4,66	9,07
Desal-5 DL 10 bar	450,74	401,12	33,78	0,43	3,53	6,09
Desal-5 DL 15 bar	427,98	342,90	29,21	0,35	2,67	4,55
Desal-5 DL 20 bar	373,52	323,72	27,43	0,83	6,26	4,09
SW30 5 bar	85,76	131,70	14,52	0,29	1,79	99,70
SW30 10 bar	2,88	63,61	9,62	0,29	1,24	3,36
SW30 15 bar	-	12,06	0,68	-	-	0,83
SW30 20 bar	1,34	1,22	0,35	0,00	-	1,35

Liite 4. Konsentrointikokeen mittaukset

Taulukko 15. Vesivuo ennen ja jälkeen konsentrointikoetta 10 bar paineessa ja 30 °C lämpötilassa NF270 membraaneilla.

Membraani	Vuo alussa, kg/m^2h	Vuo lopussa, kg/m^2h
NF270 1	129,8	89,9
NF270 2	135	104,9

Taulukko 16. Konsentrointikokeen mittauspöytäkirja. Konsentrointikoe suoritettiin NF270 membraanilla 30 °C lämpötilassa ja 5–20 bar paineessa.

Keskiarvo paine, bar	Ulos tuleva paine, bar	Lämpötila, °C	Permeaatin massa, kg	Vuo, kg/m^2h	Aika, min
5,68	5,44	29,76	0,28	61,7	4
6,45	6,23	30,1	0,52	70,8	7
7,06	6,82	30,05	1,04	71,7	17
7,22	6,97	29,99	1,38	72,5	24
7,15	6,92	30,01	1,98	73,3	30
7,5	7,3	30,01	2,50	74,2	36
7,72	7,5	30,01	3,05	75,0	41
7,8	7,56	30	3,52	76,7	47
7,87	7,65	30,01	4,07	77,5	52
7,92	7,72	30,01	4,55	75,0	60
7,94	7,72	30,01	5,24	75,0	70
7,97	7,73	30,01	6,13	72,5	80
8,2	7,98	30,01	7,02	73,3	90
8,42	8,15	30,01	7,90	72,5	100
8,51	8,26	30	8,79	72,5	110
8,81	8,6	30	9,66	72,5	120
9,19	9,95	30,01	10,54	71,7	124
9,68	9,43	30,01	11,78	71,7	140
9,99	9,77	30,01	12,31	72,5	151
10,56	10,31	30	13,28	70,8	160
11,68	11,46	30,01	14,10	75,0	165
12,09	11,85	30,04	15,00	71,7	180
12,8	12,56	30	15,86	69,2	187
13,9	13,66	30	16,68	68,3	195
15,38	15,14	30,03	17,11	70,0	199
16,5	16,3	30,06	17,93	65,8	210
18,2	17,97	30,04	18,32	64,2	211
18,7	18,5	30,01	18,91	55,8	221
20	19,84	30,1	19,32	53,3	226
20,1	19,9	30,04	19,61	47,5	231

Liite 5. Konsentrointikokeen näytteiden analyysit

Taulukko 17. Konsentrointikokeesta kerättyjen permeaatti- ja retentaattinäytteiden pH:t ja johtokyvyt. Koe suoritettiin NF270 membraanilla 30 °C lämpötilassa ja 5–20 bar paineessa.

Näyte	pH	Johtokyky, µS/cm
Permeaatti alussa	7,58	2 340
Permeaatti VRF 2	8,38	2 600
Permeaatti VRF 3	8,62	2 980
Permeaatti VRF 4	8,70	3 290
Permeaatti VRF 5	8,75	3 510
Permeaatti VRF 6	8,78	3 860
Permeaatti VRF 7	8,80	4 090
Permeaatti VRF 8	8,82	4 370
Permeaatti VRF 9	8,84	4 840
Permeaatti VRF 10	8,86	5 120
Permeaatti lopussa	8,55	2 810
Retentaatti alussa	7,83	5 740
Retentaatti VRF 2	8,14	8 620
Retentaatti VRF 3	8,26	11 120
Retentaatti VRF 4	8,31	13 540
Retentaatti VRF 5	8,33	15 480
Retentaatti VRF 6	8,37	18 160
Retentaatti VRF 7	8,33	19 450
Retentaatti VRF 8	8,38	21 600
Retentaatti VRF 9	8,40	23 600
Retentaatti VRF 10	8,42	25 400
Retentaatti lopussa	8,41	23 600

Taulukko 18. Konsentrointikokeesta kerättyjen permeaatti- ja retentaattinäytteiden hiilianalyysit. Koe suoritettiin NF270 membraanilla 30 °C lämpötilassa ja 5–20 bar paineessa.

Näyte	Kokonaishiili, mg/L	Epäorgaaninen hiili, mg/L	Orgaaninen hiili, mg/L
Permeaatti alussa	56,0	47,7	8,3
Permeaatti VRF 2	68,0	64,7	3,3
Permeaatti VRF 3	89,5	84,2	5,3
Permeaatti VRF 4	103,9	102,1	1,7
Permeaatti VRF 5	127,8	114,9	12,9
Permeaatti VRF 6	151,6	129,2	22,4
Permeaatti VRF 7	166,7	138,5	28,2
Permeaatti VRF 8	183,0	150,8	32,3
Permeaatti VRF 9	198,2	172,3	26,0
Permeaatti VRF 10	210,4	189,7	20,6
Permeaatti lopussa	89,0	74,7	14,3
Retentaatti alussa	292,5	100,6	191,9
Retentaatti VRF 2	535,1	114,1	421,0
Retentaatti VRF 3	717,5	137,1	580,3
Retentaatti VRF 4	881,1	157,1	724,0
Retentaatti VRF 5	1 062,5	172,4	890,0
Retentaatti VRF 6	1 338,9	15,8	1 323,1
Retentaatti VRF 7	1 432,9	203,0	1 229,9
Retentaatti VRF 8	1 628,0	15,9	1 612,1
Retentaatti VRF 9	1 834,8	16,0	1 818,8
Retentaatti VRF 10	1 990,6	231,0	1 759,7
Retentaatti lopussa	1 817,2	202,5	1 614,6

Taulukko 19. Konsentrointikokeesta kerättyjen permeaatti- ja retentaattinäytteiden ioniana-lyysit. Koe suoritettiin NF270 membraanilla 30 °C lämpötilassa ja 5–20 bar paineessa.

Näyte	Cl^-, mg/L	Na^+, mg/L	K^+, mg/L	Mg^{2+}, mg/L	Ca^{2+}, mg/L	SO_4^{2-}, mg/L
Permeaatti VRF 7	-	943,45	-	1,34	8,44	508,36
Permeaatti VRF 8	-	1 012,29	-	1,53	9,84	545,75
Permeaatti VRF 9	-	1 114,02	-	2,41	17,74	666,73
Permeaatti VRF 10	-	1 195,50	-	1,48	8,82	780,76
Permeaatti lopussa	-	603,61	-	1,62	10,29	177,54
Retentaatti alussa	389,27	1 326,00	-	11,88	85,37	1 855,24
Retentaatti VRF 2	444,04	2 153,76	-	15,13	104,19	3 711,62
Retentaatti VRF 3	371,99	2 891,00	-	21,28	149,02	5 361,70
Retentaatti VRF 4	373,71	3 640,24	-	28,75	207,63	7 275,28
Retentaatti VRF 5	349,14	4 341,79	-	27,77	174,31	9 056,55
Retentaatti VRF 6	332,92	4 729,45	-	66,05	471,19	10 115,83
Retentaatti VRF 7	273,05	4 342,72	-	46,66	329,51	9 439,54
Retentaatti VRF 8	295,95	5 729,95	-	63,19	363,63	12 712,60
Retentaatti VRF 9	240,48	5 968,19	-	63,75	429,44	13 386,54
Retentaatti VRF 10	271,49	7 020,38	-	74,78	396,87	15 745,58
Retentaatti lopussa	220,87	5 908,38	-	100,05	647,69	14 070,46