

LAPPEENRANNAN TEKNILLINEN YLIOPISTO
Teknillinen tiedekunta
LUT Kemia
Membraanitekniikan ja teknillisen polymeerikemian laboratorio
BJ10A0102 Kandidaatintyö ja seminaari

**MEMBRAANIMATERIAALIEN LIKAANTUMINEN PUUPERÄISTEN
HYDROLYSAATTIEN SUODATUKSESSA**

27.8.2013
Anni Arola

LYHENNE- JA SYMBOLILUETTELO

Lyhenteet

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$	alumiinioksidi-titaanioksidi
CFP	komposiittifluoripolymeeri
H_2SO_4	rikkihappo
HCl	suolahappo
PES	polyeetterisulfoni
PSu	polysulfoni
PVA	polyvinyylialkoholi
PVDF	polyvinyyliideenifluoridi
RC	regeneroitu selluloosa
TDS	kokonaiskuiva-ainepitoisuus
TOC	orgaanisen hiilen kokonaispitoisuus
VRF	alussa olevan syötön ja konsentraatin tilavuuksien suhde
VR	permeaatin ja alussa olevan syötön tilavuuksien suhde

Symbolit

a_{abs}	absorptiviteetti,	L/(g cm)
A	membraanin pinta-ala,	m^2
A_{abs}	rinnakkaisnäytteiden absorbanssien keskiarvo,	-
b	kyvetin paksuus,	cm
c	ligniini-pitoisuus,	g/L
c_f	syötön konsentraatio,	g/L
c_p	permeaatin konsentraatio,	g/L
F	likaantuminen,	%
J_{ennen}	permeaattivuo ennen suodatusta,	$\text{kg}/(\text{m}^2 \text{ h})$
$J_{jälkeen}$	permeaattivuo suodatuksen jälkeen,	$\text{kg}/(\text{m}^2 \text{ h})$
K	laimennuskerroin,	-
P	permeaattivuo,	$\text{kg}/(\text{m}^2 \text{ h})$
P_{ka}	permeaattivuon keskiarvo,	g/min
R	retentio,	%

SISÄLLYS

TEORIAOSA	2
1. JOHDANTO	2
2. PUUPERÄISET HYDROLYSAATIT	3
2.1 Hemiselluloosa	3
2.2 Ligniini	5
2.3 Uuteaineet	7
3. MEMBRAANIEN LIKAANTUMISMEKANISMIT	9
3.1 Adsorptio	10
3.2 Huokosten tukkeutuminen	10
3.3 Kakku- tai geelikerroksen muodostuminen	11
4. MEMBRAANIEN LIKAANTUMINEN HYDROLYSAATTIEN SUODATUKSESSA	11
KOKEELLINEN OSA	15
5. MATERIAALIT JA MENETELMÄT	15
5.1 Membraanit ja puu-uutteet	15
5.2 Suodatuslaitteisto	16
5.3 Suodatuskokeet	16
5.4 Analyysit	18
5.5 Mittaustulosten käsittely	19
6. TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELU	20
7. JOHTOPÄÄTÖKSET	34
LÄHDELUETTELO	36
LIITTEET	
Liite I. Permeaattivuot kuusiuutteen suodatuksessa	
Liite II. Permeaattivuot koivu-uutteen suodatuksessa	
Liite III. Vesivuot kuusiuutteen suodatuksessa	
Liite IV. Vesivuot koivu-uutteen suodatuksessa	
Liite V. Ligniini ja retentiot kuusiuutteen suodatuksessa	
Liite VI. Ligniini ja retentiot koivu-uutteen suodatuksessa	
Liite VII. Esimerkkilaskelmat	

TEORIAOSA

1. JOHDANTO

Tulevaisuuden biojalostamoiden tarkoituksena on erottaa puusta eri ainesosia ja jatkojalostaa niitä arvokkaammiksi uusiksi komponenteiksi, esimerkiksi biopolttoaineiksi. Biojalostamoiden integroituminen nykyisiin paperi- ja sellutehtaisiin mahdollistaa eri ainesosien erottamisen jo olemassa olevista prosessivirroista, esimerkiksi mustalipeästä ja sellutehtaan prosessivesistä.

Yksi puusta erotettava ainesosa on hemiselluloosa, jota puu sisältää noin 30 %. Tähän mennessä hemiselluloosaa ei kuitenkaan ole hyödynnetty lähes lainkaan. Hemiselluloosaa voitaisiin hyödyntää esimerkiksi biopolttoaineiden tai pakkausmateriaalien eristävien kalvojen valmistukseen.

Ennen jatkojalostusta ainesosat täytyy kuitenkin saada erotettua, ja membraanitekniikkaa on pidetty lupaavana erotustekniikkana tähän tarkoitukseen. Membraanien ongelmana on kuitenkin niiden likaantuminen. Tällöin suodatuskapasiteetti laskee ja kustannukset nousevat muun muassa huoltotöiden ja kemikaalien käytön lisääntyessä.

Tässä kandidaatintyössä tutkitaan kuuden ultrasuodatusmembraanin käyttöä hemiselluloosan erotukseen suodattamalla kuusi- ja koivu-uutteita CR-suodattimella. Membraaneja arvioidaan likaantumisen, suodatuskapasiteetin sekä erotuskyvyn osalta.

Työn alussa käydään läpi mitä puuperäinen hydrolysaatti sisältää. Seuraavaksi tarkastellaan membraanien erilaisia likaantumismekanismeja. Tämän jälkeen esitellään kirjallisuudesta löytyneitä tutkimustuloksia membraanien likaantumisesta puuhydrolysaattien suodatuksessa. Kokeellisessa osassa esitellään ensin käytetyt membraanit, suodatuslaitteisto ja suodatuksen olosuhteet sekä näytteistä tehdyt analyysit ja mittaustulosten käsittely. Seuraavaksi tulevat tulokset ja tulosten tarkastelu. Johtopäätöksissä on arvioitu membraanien käyttöä puuhydrolysaattien suodatuksessa.

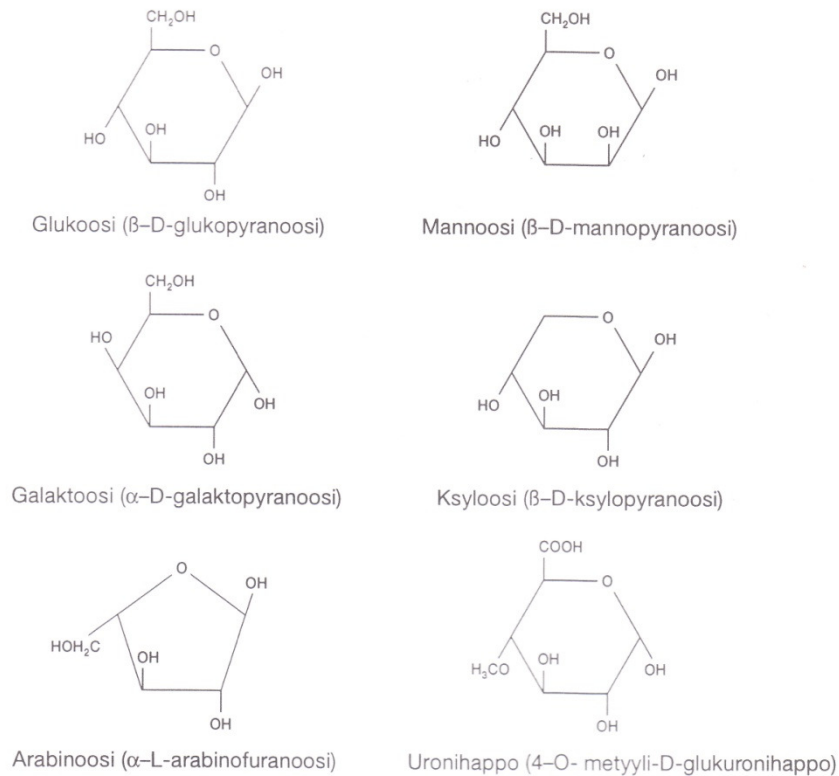
2. PUUPERÄISET HYDROLYSAATIT

Puuperäisellä hydrolysaatilla tarkoitetaan liuosta, joka sisältää puun rakenteen pilkkoutumisen seurauksena syntyneitä yksittäisiä molekyyliä (Pirhonen 2013). Kaikki puulajit ovat kemialliselta koostumukseltaan pääosin selluloosaa, hemiselluloosaa, ligniiniä ja uuteaineita (Alen 2011). Puun hydrolysoinnissa käytetään mineraalihappoja, esimerkiksi rikkihappoa (H_2SO_4) tai suolahappoa (HCl). Hydrolyysi voidaan tehdä myös vesihydrolyysinä. Vesihydrolyysiprosessissa syntyy muurahais- ja etikkahappoa, jotka toimivat katalyytteinä. Hydrolyysi on mahdollista suorittaa myös entsyymien avulla. (Isotalo 1996)

Tässä työssä puuperäinen hydrolysaatti on määritelty koostuvaksi hemiselluloosan, ligniinin ja uuteaineiden pilkkoutumistuotteista. Selluloosa on jätetty pois, koska kokeellisessa osassa käytettävät hydrolysaatit sisältävät vain pieniä määriä selluloosan hydrolyysituotteita.

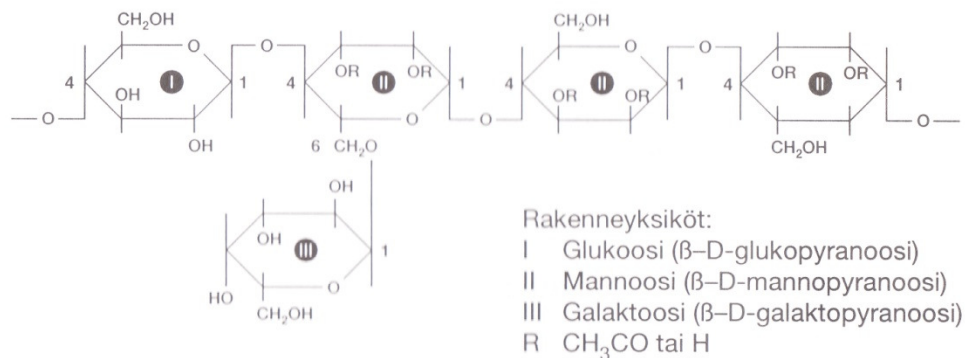
2.1 Hemiselluloosa

Hemiselluloosien osuus puun kuiva-ainepitoisuudesta on havupuilla 25 % -30 % ja lehtipuilla 30 % -35 % (Alen 2011). Hemiselluloosat ovat heteropolysakkarideja. Heteropolysakkaridit muodostuvat erilaisista monosakkaridiyksiköistä. Tavallisimmat monosakkaridit ovat glukoosi-, mannoosi-, galaktoosi-, ksyloosi-, arabinoosi- ja uronihappoyksiköt, joiden rakennekaavat on esitetty kuvassa 1. (Isotalo 1996)



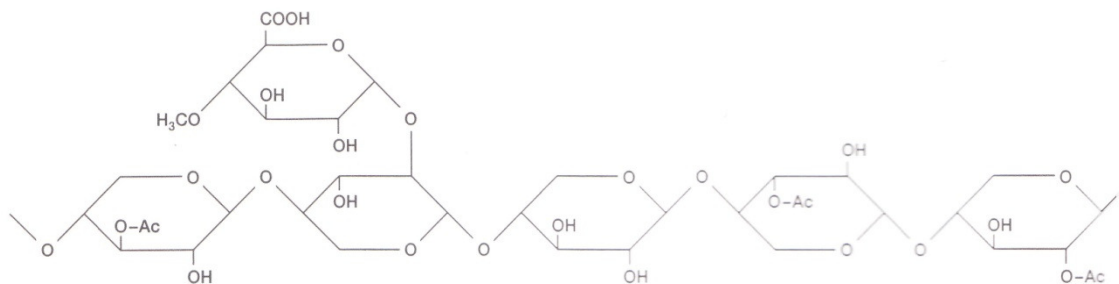
Kuva 1. Hemiselluloosan tavallisimpien monosakkaridien rakennekaavat (Isotalo 1996).

Hemiselluloosa-aines vaihtelee puulajin mukaan. Havupuiden hemiselluloosa on pääasiassa galaktoglukomannaania, joka koostuu glukoosi- ja mannoosiyksiköistä. Galaktoglukomannaaniketjun ollessa haaroittunut siihen on liittynyt galaktoosiyksikkö (kuva 2). Lisäksi arabinoglukuroniksyylaani ja arabinogalaktaani ovat tavallisimpia havupuiden hemiselluloosia. Arabinoglukuroniksyylaanin päätty muodostuu ksyloosiyksiköistä, joihin on liittynyt uronihappo- ja arabinoosiryhmiä. (Isotalo 1996)



Kuva 2. Galaktoglukomannaanin periaatekaava (Isotalo 1996).

Lehtipuilla hemiselluloosa on pääasiassa glukuroniksylaania, jonka pääketju muodostuu ksyloosiyksiköistä, joihin on liittynyt uronihapporyhmiä. Glukuroniksylaanin rakennekaava on esitetty kuvassa 3. Toinen lehtipuiden yleinen hemiselluloosa on glukomannaani. (Isotalo 1996)

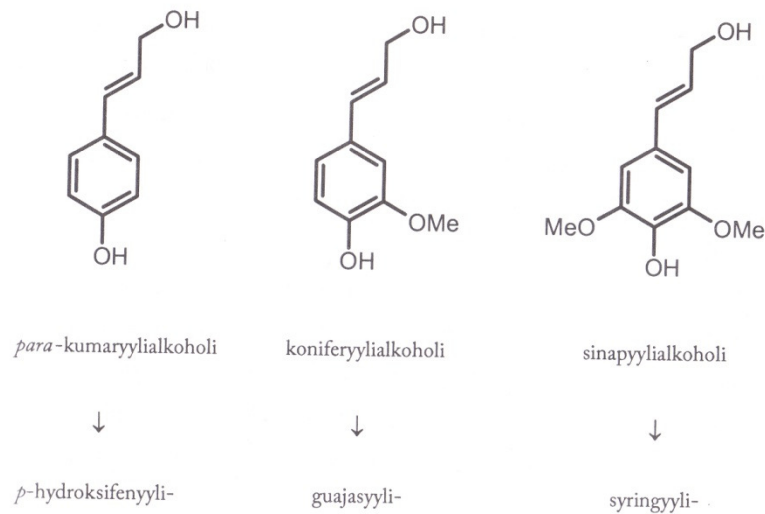


Kuva 3. Glukuroniksylaanin rakennekaava (Isotalo 1996).

Hemiselluloosia käytetään elintarvikkeiden lisäaineiden, esimerkiksi ksylooligosakkaridien, valmistuksessa. Hemiselluloosia hyödynnetään myös furaaniyhdisteiden, furfuraalin ja hydroksimetyylifurfuraalin, tuottamiseen. Hemiselluloosista valmistetaan myös biopolttoaineita, esimerkiksi etanolia ja 2,3-butaanidiolia. Hemiselluloosia voidaan käyttää myös kationisten polymeerien, hydrogeelien sekä ester- ja kestopuovijohdannaisten valmistuksessa. (Koivula 2011)

2.2 Ligniini

Puun kuivapainosta ligniinin osuus on 25 % -30 % havupuilla ja 20 % -25 % lehtipuilla (Alen 2011). Ligniinin tehtävänä on lisätä puun lujuutta ja estää veden pääsy soluseinämien läpi (Isotalo 1996). Ligniini on luonnon polymeeri, jonka rakenne on haaroittunut ja verkkomainen. Ligniini koostuu aromaattisista fenyylipropaaniyksiköistä. Kasveissa esiintyvän ligniinin monomeeriyksiköt eli prekursorit ovat *para*-kumaryyli-, koniferyyli- ja sinapyylialkoholi. Monomeeriyksiköiden erot tulevat siitä, että aromaattiseen renkaaseen on liittynyt eri määrä metoksyyliryhmiä. *Para*-kumaryylialkoholiin ei ole liittynyt yhtään metoksyyliryhmää, kun taas koniferyylialkoholiin on liittynyt yksi ja sinapyylialkoholiin kaksi metoksyyliryhmää. Ligniinin monomeeriyksiköiden rakennekaavat on esitetty kuvassa 4. (Jääskeläinen 2007)



Kuva 4. Ligniinin monomeeriyksiköiden eli prekursorien rakennekaavat sekä niitä vastaavat polymeerien ligniiniyksiköt (Jääskeläinen 2007).

Havupuiden ligniini koostuu pääosin koniferyylialkoholista. Tällöin ligniiniä kutsutaan guajasyyliligniiniksi. Havupuiden ligniinistä keskimäärin 90–95 paino- % soluseinän kokonaisligniinistä on guajasyyliligniiniä. Lehtipuilla ligniini muodostuu pääosin koniferyyli- ja sinapyylialkoholista, jolloin muodostuvaa ligniiniä kutsutaan guajasyyli-syringyyliligniiniksi. Lehtipuiden ligniinistä keskimäärin 30–50 paino- % soluseinän kokonaisligniinistä on guajasyyliligniiniä ja 50–70 paino- % syringyyliligniiniä. (Jääskeläinen 2007)

Sellutehtailla syntyy sivutuotteena mustalipeää, joka sisältää paljon ligniiniä. Tällä hetkellä mustalipeä on poltettu soodakattilassa sähkön ja höyryn tuottamiseksi. Ligniiniä voidaan käyttää myös biopolttoaineiden ja kemikaalien raaka-aineena. (Lohi 2008) Lisäksi ligniiniä voidaan käyttää puuliimoissa polymeerinä, betonissa notkeutus- ja saostusaineena, torjunta-aineissa tensideinä sekä väriaineissa hajotusaineena (Volama 2012).

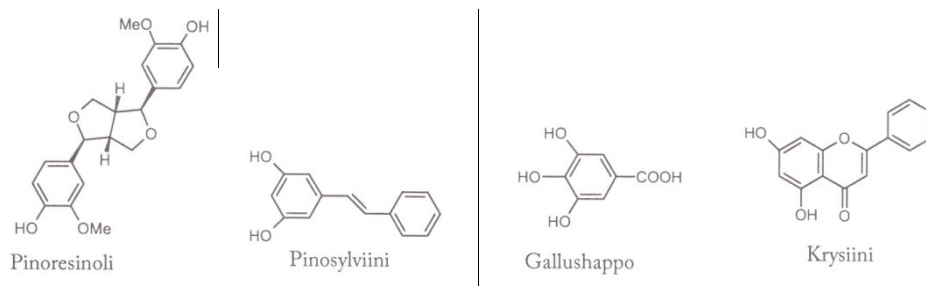
Tulevaisuudessa ligniiniä voidaan mahdollisesti hyödyntää muovin raaka-aineena, jolloin sovelluskohteita ovat esimerkiksi elektroniikkateollisuuden kuoret sekä auto-, vene ja huonekaluteollisuus. Myös rakennusteollisuuden lattiamateriaalit, ikkunapuitteet ja kaiteet voivat olla mahdollisia käyttökohteita. (Volama 2012)

2.3 Uuteaineet

Puu sisältää uuteaineita alle 5 % painostaan. Uuteaineilla tarkoitetaan yhdisteitä, joita voidaan erottaa puusta neutraaleilla orgaanisilla liuottimilla. (Jääskeläinen 2007) Liuottimina voidaan käyttää esimerkiksi petroolieetteriä, dietyylieetteriä, dikloorimetaania, asetonia, etanolia, metanolia, heksaania ja tolueenia (Alen 2011).

Uuteaineista käytetään puhekielessä nimitystä pihka (Isotalo 1996). Tehtäviensä mukaan pihka voidaan jakaa patologiseen ja fysiologiseen pihkaan. Patologinen pihka suojaa puuta mikrobiologisilta vaurioilta ja hyönteistuhoilta. Patologisen pihka koostuu pääosin fenolisista yhdisteistä ja terpenoideista. Fysiologinen pihka on puun vararavintoa ja se koostuu rasvoista ja vahoista sekä näiden komponenteista, esimerkiksi rasvahapoista. (Jääskeläinen 2007)

Fenoliset yhdisteet ovat aromaattisia yhdisteitä, jotka sisältävät yhden tai useamman bentseenirenkaan. Fenolisten yhdisteiden pääryhmät ovat lignaanit, stilbeenit, kondensoituneet tanniinit, hydrolysoituvat tanniinit ja flavonoidit. (Jääskeläinen 2007) Kuvassa 5 on esitetty muutama esimerkki fenolisista yhdisteistä.



Kuva 5. Uuteaineisiin lukeutuvia fenolisia yhdisteitä (Jääskeläinen 2007).

Pinoresinoli kuuluu lignaaneihin, pinosylviini stilbeeneihin, gallushappo hydrolysoituviin tanniineihin ja krysiini flavonoideihin. Flavonoidien johdannaisia ovat kondensoituneet tanniinit muodostuvat useista flavonoidiyksiköistä. (Jääskeläinen 2007)

Terpenoidit ovat terpeenien johdoksia. Terpenoideihin on liittynyt happiatomin sisältävä funktionaalinen ryhmä, esimerkiksi hydroksyyliiryhmä (-OH), karboksyyliiryhmä (-COOH) tai karbonyyliiryhmä (-CO). Terpeenit ja terpenoidit rakentuvat 2-

metyylibutadieeni- eli isopreeniyksiköistä. Isopreeniyksikön rakennekaava on esitetty kuvassa 6. (Jääskeläinen 2007, Sjöström 1989)

Hemiterpeeni
(1 isopreeniyksikkö)

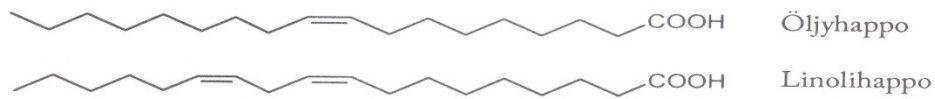


Isopreeni

Kuva 6. Isopreeniyksikkö, josta terpeenit ja terpenoidit rakentuvat (Jääskeläinen 2007).

Havu- ja lehtipuissa esiintyy erilaisia terpeenejä ja terpenoideja. Havupuut sisältävät pääasissa mono-, seskvi-, ja diterpeenejä sekä mono-, seskvi- ja diterpenoideja. Monoterpiinit muodostuvat kahdesta, seskviterpeenit kolmesta ja diterpeenit neljästä isopreeniyksiköstä. Diterpenoidit, joihin on liittynyt karboksyyliiryhmä (-COOH) ovat hartsihappoja. Lehtipuut sisältävät pääasiassa korkeampia terpeenejä ja niiden johdoksia eli triterpeenejä, triterpenoideja ja steroleja. Triterpeenit, -terpenoidit ja sterolit muodostuvat kuudesta isopreeniyksiköstä. (Jääskeläinen 2007, Sjöström 1989)

Uuteaineisiin lukeutuvat rasvat ja vahat esiintyvät yleensä rasvahappojen estereinä vapaiden rasvahappojen määrän ollessa vähäinen (Sjöström 1989). Rasvoilla esterin alkoholikomponenttina on glyseroli. Suurin osa uuteaineiden rasvoista on triglyserideinä, mono- ja diglyseridien määrän ollessa vähäinen. (Jääskeläinen 2007) Vahoilla alkoholikomponentti on joku muu kuin glyseroli (Sjöström 1989). Puussa esiintyy sekä tyydyttyneitä että tyydyttymättömiä rasvahappoja hiiliketjun pituuden vaihdellessa 12–24 hiiliatomin välillä (Jääskeläinen 2007). Linoli-, öljy- ja linoleenihappoja esiintyy paljon (Sjöström 1989). Linoli- ja öljyhapon rakennekaavat on esitetty kuvassa 7.

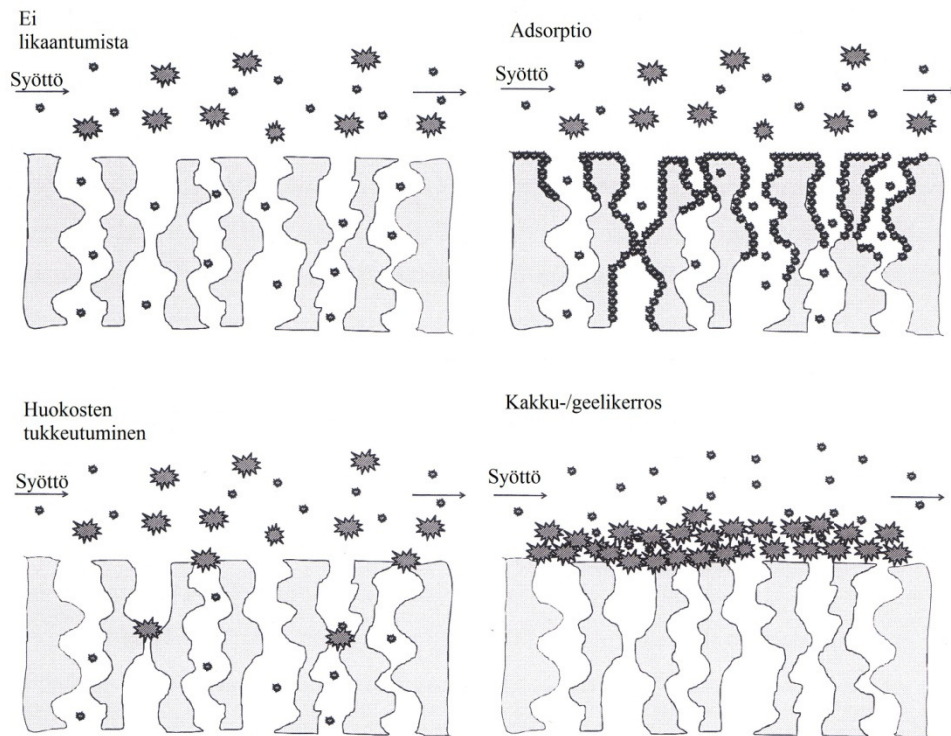


Kuva 7. Öljy- ja linolihapon rakennekaavat (Jääskeläinen 2007)

3. MEMBRAANIEN LIKAANTUMISMEKANISMIT

Membraanien likaantumisella tarkoitetaan vuon pienentymistä palautumattomasti (Schäfer 2005). Membraanien likaantuminen on suurin ongelma membraanien käytölle (Puro 2011). Likaantuminen kasvattaa kustannuksia, koska energiankulutus kasvaa, huoltotyöt lisääntyvät, kemikaalien käyttö lisääntyy ja membraanien elinikä lyhenee (Schäfer 2005).

Likaantumiseen vaikuttavat kolme päätekijää ovat membraanimateriaalin ominaisuudet, syöttöliuoksen ominaisuudet sekä suodatusolosuhteet. Membraanien likaantuminen voi tapahtua eri likaantumismekanismeilla, jotka ovat adsorptio, huokosten tukkeutuminen ja kakun tai geelikerroksen muodostuminen. (Puro 2011) Eri likaantumismekanismit ovat havainnollistettu kuvassa 8.



Kuva 8. Membraanien likaantumismekanismit (Puro 2011).

3.1 Adsorptio

Adsorptiivisella likaantumisella tarkoitetaan suodatettavan liuoksen sisältämien pienten molekyylien adsorboitumista huokosten seinämiin ja pinnalle (Hafidi 2003). Adsorptiivinen likaantuminen alkaa heti, kun membraani ja suodatettava liuos pääsevät kosketuksiin keskenään. Likaantumiseen ei vaadita esimerkiksi vuota membraanin läpi. (Ulbricht 2009)

3.2 Huokosten tukkeutuminen

Huokosten tukkeutuessa partikkelit voivat tukkia huokosen kokonaan tai huokosen koko voi pienentyä partikkelien kerrostuessa huokosen suulle. Huokosten tukkeutuminen voi olla myös näiden yhdistelmä, jossa kerrostuneet partikkelit sulkevat huokosen suun ja huokonen tukkeutuu kokonaan. (Pearce 2007)

3.3 Kakku- tai geelikerroksen muodostuminen

Huokosten tukkeutuessa syötöstä tulevat partikkelit alkavat kerrostua membraanin pinnalla muodostaen kakku- tai geelikerroksen. Joissain tapauksissa kakun muodostuminen voi parantaa erotustehokkuutta ja suojella membraanin pintaa adsorptiiviselta likaantumiselta, mutta usein läpäisevyys heikkenee. (Pearce 2007)

4. MEMBRAANIEN LIKAANTUMINEN HYDROLYSAATTIEN SUODATUKSESSA

Taulukossa I on esitetty kirjallisuudesta löydettyjä tutkimustuloksia membraanimateriaalien likaantumisesta suodatettaessa hydrolysaatteja, jotka on valmistettu lehtipuusta. Lisäksi taulukosta löytyy hydrolysaatti, jonka valmistuksessa on käytetty lehtipuihin kuuluvan eukalyptuksen lisäksi havupuihin kuuluvaa mäntyä. Taulukossa esiintyvällä VRF arvolla tarkoitetaan alussa olevan syötön ja konsentraatin tilavuuksien suhdetta. Suodatusta on jatkettu VRF arvon saavuttamiseen asti.

Vuon arvon lasku eli likaantuminen on laskettu yhtälöllä (1). Kaikissa taulukon I tutkimuksissa likaantuminen on mitattu suodattamalla puhdasta vettä ennen hydrolysaatin suodatusta sekä suodatuksen jälkeen.

$$F = \frac{J_{ennen} - J_{jälkeen}}{J_{ennen}} \cdot 100 \quad (1)$$

F likaantuminen, %

J_{ennen} permeaattivuo ennen suodatusta, kg/(m² h)

$J_{jälkeen}$ permeaattivuo suodatuksen jälkeen, kg/(m² h)

TAULUKKO I. Erilaisten membraanimateriaalien likaantuminen lehtipuuhydrolysaatteja suodatettaessa.

Membraani	Membraanimateriaali	Cut-off, kg/mol	Hydrolysaatti	Hydrolysaatin konsentroidi	Likaantuminen, %	Lähde
UFX5 ^a	PSu	5	Koivuhydrolysaatti	VRF=3	84	(Koivula 2011)
RC70 PP ^a	RC	10	Koivuhydrolysaatti	VRF=3	14	(Koivula 2011)
UC030 ^b	RC	30	Sellutehtaan prosessivesi, lehtipuu	VRF=4	2 bar: 39±8, 1 bar: 24±5	(Puro 2010)
UH030P ^b	PES	30	Sellutehtaan prosessivesi, lehtipuu	VRF=4	2 bar: 49±7, 1 bar: 51±3	(Puro 2010)
UH050P ^b	PES	50	Sellutehtaan prosessivesi, lehtipuu	VRF=4	2 bar: 81±1, 1 bar: 76±1	(Puro 2010)
UH004P ^b	PES	4	Koivuhydrolysaatti	VRF≈1,2	90	(Koivula 2012)
UFX5 pHt ^a	PSu	5	Eukalyptus- ja mäntyhydrolysaatti	VRF=2	36	(Koivula 2012)

Valmistaja: ^a Alfa-Laval, ^b Microdyn-Nadir

PES polyeetterisulfoni, PSu polysulfoni, RC regeneroitu selluloosa

Taulukossa II on esitetty tutkimustuloksia membraanimateriaalien likaantumisesta suodatettaessa havupuuhydrolysaatteja. Taulukossa esiintyvällä VR arvolla tarkoitetaan permeaatin ja alussa olevan syötön tilavuuksien suhdetta. Perssonin 2010 ja Wallbergin 2003a tutkimuksissa likaantuminen on määritetty suodatettavan liuoksen permeaattivuon muutoksesta suodatuksen aikana. Muissa tutkimuksissa likaantuminen on mitattu suodattamalla puhdasta vettä suodatusta ennen ja suodatuksen jälkeen.

TAULUKKO II. Membraanimateriaalien likaantumisen havupuuhydrolysaatteja suodatettaessa.

Membraani	Membraanimateriaali	Cut-off, kg/mol	Hydrolysaatti	Hydrolysaatin konsentrointi	Likaantuminen, %	Lähde
UC030 ^b	RC	30 ^{valmistaja} 10 ^{kokeellinen}	Kuusihydrolysaatti	VR≈65 %	26	(Al Manasrah 2012)
UC010 ^b	RC	10 ^{valmistaja} 2,5 ^{kokeellinen}	Kuusihydrolysaatti	VR≈67 %	16	(Al Manasrah 2012)
UC005 ^b	RC	5 ^{valmistaja} 2,5 ^{kokeellinen}	Kuusihydrolysaatti	VR≈68 %	18	(Al Manasrah 2012)
UC030 ^b	RC	30	Sellutehtaan prosessivesi, havupuu	VR _F =4	2 bar: 37±10, 1 bar: 21±7	(Puro 2010)
UH030P ^b	PES	30	Sellutehtaan prosessivesi, havupuu	VR _F =4	2 bar: 49 ± 10, 1 bar: 40±13	(Puro 2010)
UH050P ^b	PES	50	Sellutehtaan prosessivesi, havupuu	VR _F =4	2 bar: 79 ± 2, 1 bar: 77±4	(Puro 2010)
UFX5 ^a	PSu	5	Sellutehtaan prosessivesi, kuusi	Suodatuksen kesto 3 vuorokautta	≈60	(Persson 2010)
ETNA10 ^a	PVDF	10	Sellutehtaan prosessivesi, kuusi	Suodatuksen kesto 7 vuorokautta	<20	(Persson 2010)
KERASEP ^c	Al ₂ O ₃ -TiO ₂	15	Mustalipeä, kuusi ja mänty	VR=90 %	10-20	(Wallberg 2003b)
ES404 ^d	PES	4	Mustalipeä, kuusi ja mänty	Suodatuksen kesto 2 vuorokautta	≈28	(Wallberg 2003a)
PU608 ^d	PSu	8	Mustalipeä, kuusi ja mänty	Suodatuksen kesto 2 vuorokautta	≈22	(Wallberg 2003a)
PU120 ^d	PSu	20	Mustalipeä, kuusi ja mänty	Suodatuksen kesto 2 vuorokautta	≈25	(Wallberg 2003a)

Valmistaja: ^a Alfa-Laval, ^b Microdyn-Nadir, ^c Orelis, ^d PCI Membrane Systems Ltd.

Al₂O₃-TiO₂ alumiinioksidi-titaanioksidi, PES polyeetterisulfoni, PSu polysulfoni, PVDF polyvinyyliidenifluoridi, RC regeneroitu selluloosa

Taulukoista I ja II havaitaan, että polymeerit ovat suosittuja membraanimateriaaleja puuperäisten hydrolysaattien suodatetuksessa. Polysulfoni, polyeetterisulfoni ja regeneroitu selluloosa ovat tutkimusten käytetyimpiä membraanimateriaaleja. Keraamisia membraaneja edustaa alumiini- ja titaanioksidista valmistettu membraani.

Taulukoissa I ja II esitettyjen likaantumisprosenttien keskinäinen arvioiminen on vaikeaa, koska hydrolyysituotteiden pitoisuudet syöttöliuoksissa sekä konsentrintialueet vaihtelevat. Taulukoista voidaan kuitenkin havaita regeneroidusta selluloosasta valmistettujen membraanien likaantumisen olevan kohtuullisen pientä sekä lehti- että havupuuhydrolysaatteja suodatettaessa. Myös Wallbergin 2003a sekä 2003b tutkimuksissa ligniinirikkaan mustalipeän suodatuksessa kalvojen likaantuminen on ollut kohtuullista kaikilla membraanimateriaaleilla eli polysulfoni-, polyeetterisulfoni- sekä alumiini- ja titaanioksidimateriaaleilla.

Puron 2010 tutkimuksessa membraanimateriaalien likaantuminen on ollut suurta. Likaantumisessa ei ole havaittavissa suurta eroa siinä, onko suodatettu prosessivesi sisältänyt havu- vai lehtipuista peräisin olevia yhdisteitä. Perssonin 2010 tuloksista havaitaan polyvinyylideenifluoridin olevan likaantumisen kannalta parempi kuusen hydrolyysituotteita sisältävän prosessiveden suodatuksessa kuin polysulfonista valmistettu membraani. Vaikka suodatus on kestänyt yli kaksi kertaa kauemmin membraanin ollessa polyvinyylideenifluoridia, on likaantuminen yli kolme kertaa pienempää kuin polysulfonimateriaalilla. Suodatusolosuhteet eivät olleet täysin samat, sillä polysulfonista valmistetun membraanin suodatuksessa paine oli 2 bar ja syötön lämpötila 75 °C. Käytettäessä polyvinyylideenifluoridia paine oli 1 bar ja syötön lämpötila 60 °C.

KOKEELLINEN OSA

5. MATERIAALIT JA MENETELMÄT

Tämän työn kokeellisessa osassa tutkittiin kuuden ultrasuodatusmembranin likaantumista, suodatuskapasiteettiä sekä membranin kykyä erottaa hemiselluloosa hydrolysaatin muista aineista. Käytettyjen membranien katkaisukoko oli alle 8 kg/mol. Suodatuksen aikana otetuista näytteistä analysoitiin johtokyky ja pH 25 °C:ssa sekä orgaanisen hiilen kokonaispitoisuus (TOC) ja ligniinipitoisuus. Näytteiden johtokykyarvoista sekä TOC- ja ligniinipitoisuuksista laskettiin johtokyvyn, TOC:n ja ligniinin retentiot. Johtokyvyn retentio kuvaa membranin kykyä erottaa suoloja. TOC käsittää hemiselluloosan, uuteaineet ja ligniinin, jolloin TOC:n retentio kuvaa membranin kykyä erottaa hemiselluloosa ja uuteaineet sekä ligniini.

5.1 Membraanit ja puu-uutteet

Kokeissa käytetyt membraanit sekä niiden materiaalit ja katkaisukoot ovat esitetty taulukossa III.

TAULUKKO III. Suodatuskokeissa käytetyt membraanit.

Membraani	Membraani-materiaali	Katkaisukoko, kg/mol
A	PES	5
B	PES	4
C	PVA	0,30-0,45
D	CFP	1
E	PSu	5
F	RC	5

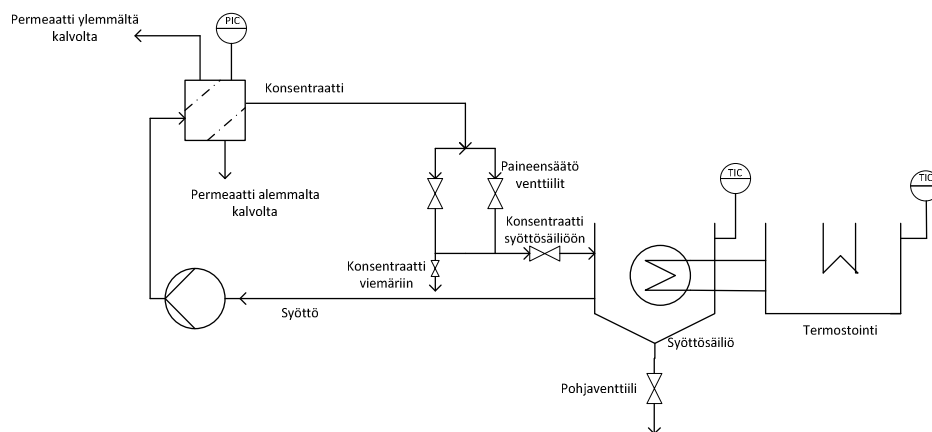
PES polyeetterisulfoni, PSu polysulfoni, PVA polyvinyylialkoholi, CFP komposiittifluoripolymeeri, RC regeneroitu selluloosa

Suodatuksissa syöttönä käytetyt kuusi- ja koivuhydrolysaatit eli kuusi- ja koivu-uutteet olivat esisuodatettuja. Alkuperäinen uute oli valmistettu paineistetulla kuumavesiuutolla.

5.2 Suodatuslaitteisto

Suodatukset tehtiin CR-250 suodattimella. Suodattimessa on ylempi ja alempi membraani, joiden välillä on roottori. Membraanien pinta-ala yhteensä oli 0,09 m², jolloin yhden membraanin pinta-ala oli 0,045 m².

Syöttösäiliöstä liuos pumpattiin letkupumpulla membraanien väliin, josta permeaattit kulkeutuivat ylä- ja alamembraanin läpi konsentraatin virratessa suoraan keskeltä läpi takaisin syöttösäiliöön tai viemäriin venttiilien asennoista riippuen. Syöttösäiliössä ollut lämpötila-anturi mittasi syötön lämpötilan ja lämpötilaa säädeltiin syöttösäiliössä olleella lämpövastuksella. Lämpövastuksessa kiertävä vesi lämmitettiin lämpöhauteella. Painetta säädettiin venttiileillä. Laitteiston virtauskaavio on esitetty kuvassa 9.



Kuva 9. Suodatuslaitteiston virtauskaavio

5.3 Suodatuskokeet

Suodatuksissa käytettiin kahta eri membraania kerrallaan. Toinen asennettiin roottorin alapuolelle, tätä kutsutaan alamembraaniksi, ja toinen roottorin yläpuolelle, tätä kutsutaan ylämembraaniksi. Tällöin suodatuksia uutetta kohden tuli yhteensä kolme. Membraaniparit olivat A ja B, C ja D sekä E ja F. Ensimmäiseksi mainitut olivat alamembraaneina ja toiseksi mainitut ylämembraaneina. Kokeet tehtiin samalla tavalla ja samoissa olosuhteissa sekä kuusi- että koivu-uutteille. Roottorin pyörimisnopeus pidettiin koko ajan vakiona 921 rpm:ssä. Seuraavissa kappaleissa on mainittu erikseen, mikäli roottori ei pyörinyt.

Ensin syöttösäiliö täytettiin 50 °C vedellä ja suodatettiin säiliöllinen vettä paineen ollessa 2 bar. Seuraavaksi suoritettiin kalvojen esikäsitteily kierrättämällä 10 minuuttia 0,5 % Ultrasil 110 liuosta 0,5 bar:ssa. Kierrättämisellä tarkoitetaan konsentraatin ohjausta takaisin syöttösäiliöön. Ultrasil 110 liuosta oli 10 L ja liuoksen lämpötila oli 50 °C. Esikäsitteilyn jälkeen laitteistoa huuhdeltiin 50 °C vedellä 15 minuuttia paineen ollessa 0,5 bar. Laitteiston puhtaus tarkastettiin mittaamalla vesijohtoveden ja laitteistossa kiertäneen veden johtokyky. Huuhtelun jälkeen tehtiin membraanien paineistus, jotta membraanien kokoonpuristuvuus suodatuksen aikana olisi mahdollisimman pientä. Paineistuksen kesto oli 15 minuuttia ja se tehtiin lämpötilassa 50 °C. A, B, E ja F membraaneilla paine paineistuksen aikana oli 7 bar ja C ja D membraaneilla 9,5 bar.

Paineistuksen jälkeen mitattiin vesivuo ennen suodatusta 50 °C vedellä. A, B, E ja F membraaneilla paine vesivuon mittaamisen aikana oli 2 bar ja C ja D membraaneilla 3 bar. Vesivuota mitattiin tunnin ajan, jonka aikana permeaattivuo mitattiin 10 kertaa kummaltakin membraanilta erikseen.

Uutteen suodatuksessa mitattiin membraanien permeaattivuot viidessä eri paineessa alku- ja loppupaineiden ollessa samat. A, B, E ja F membraaneilla paineet olivat 2, 3, 4, 6 ja 2 bar. C ja D membraaneilla paineet olivat 3, 5, 7, 9 ja 3 bar. Paine pidettiin vakiona aina tunnin ajan, jonka aikana permeaattivuo molemmilta kalvoilta mitattiin kolmesta viiteen kertaa. Jokaisessa paineessa molemmilta membraaneilta otettiin 100 mL permeaattinäytettä. Lisäksi otettiin konsentraattinäytteet A, B, E ja F membraaneilla kohdissa 2 bar alussa, 4 bar ja 2 bar lopussa. C ja D membraaneilla konsentraattinäytteet otettiin kohdissa 3 bar alussa, 7 bar ja 3 bar lopussa. Molempien membraanien permeaattit sekä konsentraatti johdettiin suodatuksen aikana takaisin syöttösäiliöön. Mikäli permeaattinäytettä ei saatu kerättyä tunnin aikana 100 mL:aa, jatkettiin suodatusta, kunnes 100 mL saatiin täyteen. Näytteet säilytettiin jääkaapissa ennen näytteiden analysointia.

Suodatus aloitettiin laittamalla permeaattiletkut syöttösäiliöön ja punnitsemalla hyvin sekoitettua uutetta noin 10 kg ja kaatamalla se syöttösäiliöön. Uute lämmitettiin 60 °C:ksi paineiden ollessa nolla, jolloin roottori ei pyörinyt. Uutteen lämpötilan ollessa lähellä 60 °C:tta nostettiin paine ensimmäisen mittauspisteen arvoon. Paineen ollessa

tasoittunut laitettiin kello päälle ja otettiin alun konsentraattinäyte. Konsentraattinäytteet otettiin aina kyseisen paineen alkutilanteessa. Tunnin jälkeen painetta taas nostettiin ja näin jatkettiin, kunnes kaikki paineet oli käyty läpi. Lopuksi uute johdettiin viemäriin ja laitteistoa huuhdeltiin 50 °C vedellä 15 minuuttia paineen ollessa 2 bar. Huuhtelun jälkeen mitattiin suodatuksen jälkeinen vesivuo samalla tavalla kuin vesivuo mitattiin ennen suodatusta.

Poikkeuksena mittauksissa oli koivu-uutteen suodatus C ja D membraaneilla 9 bar:ssa, jossa suodatus jouduttiin lopettamaan jo 46 minuutin kohdalla laitteiston vuodon vuoksi. 9 bar:n jälkeinen 3 bar:n mittaus voitiin kuitenkin tehdä normaalisti.

5.4 Analyysit

Permeaatti- ja konsentraattinäytteistä mitattiin johtokyky ja pH 25 °C:ssa, orgaanisen hiilen kokonaispitoisuus (TOC) sekä ligniinipitoisuus.

Johtokykymittari oli Knick konduktometer 703 ja pH-mittari Metrohm 744 pH-Meter. Johtokykyä mitattaessa näyte asetettiin lämmintä vettä sisältävään astiaan ja johtokykymittarin anturi upotettiin näytteeseen. Mittarin näyttäessä lämpötilaksi 25 °C otettiin johtokyvyn arvo ylös. Heti tämän jälkeen näyte otettiin pois vesiasiasta ja näytteeseen upotettiin pH-mittarin anturi. Anturit huuhdeltiin milliporevedellä jokaisen mittauksen jälkeen.

Mikäli näytteet sisälsivät kiintoainetta, näytteet sentrifugoitiin SORVALL RC 28S sentrifugilla ennen TOC:n ja ligniinipitoisuuden määrittämistä. Sentrifugoinnin kesto oli 15 minuuttia ja pyörimisnopeus 20000 rpm. TOC:n määrittystä varten huoneenlämpöiset näytteet laimennettiin milliporevedellä. Sekä kuusi- että koivu-uutteilla permeaattinäytteet laimennettiin 1:50 ja konsentraattinäytteet 1:100. Laimennettujen näytteiden TOC-pitoisuudet määritettiin Shimadzu TOC 5050A-laitteistolla.

Ligniini-pitoisuuden määrittystä varten noin 10 mL näytettä suodatettiin 0,45 µm:n PVDF suodattimella, jonka jälkeen huoneenlämpöiset näytteet laimennettiin milliporevedellä. Kuusiuutteilla permeaattinäytteet laimennettiin 1:50 ja konsentraattinäytteet 1:100 ja koivu-uutteilla permeaattinäytteet 1:100 ja konsentraattinäytteet 1:200. Yhdestä näytteestä tehtiin kaksi rinnakkaislaimennusta.

Laimennetuista näytteistä määritettiin absorbanssi 203 ja 205 nm:llä Jasco V-670-laitteistolla. Mitatuista absorbanssiarvoista voitiin määrittää näytteen ligniinipitoisuus luvussa 5.5 esitetyllä kaavalla (3).

5.5 Mittaustulosten käsittely

Jokaisen mittauspisteen permeaattivuon tuloksista laskettiin keskiarvo yksikössä g/min. Tämän jälkeen kaavalla (2) muutettiin permeaattivuot kilogrammoiksi tunnissa membraanin pinta-alaa kohden. Myös vesivuon arvot muutettiin samalla kaavalla (2).

$$P = \frac{P_{ka}}{1000 \frac{g}{kg} \cdot A} \cdot 60 \frac{min}{h} \quad (2)$$

A	membraanin pinta-ala, m ²
P	permeaattivuo, kg/(m ² h)
P_{ka}	permeaattivuon keskiarvo, g/min

Näytteen ligniinipitoisuus laskettiin kaavalla (3).

$$c = \frac{A_{abs}}{a_{abs} \cdot b} \cdot K \quad (3)$$

a_{abs}	absorptiviteetti, L/(g cm)
A_{abs}	rinnakkaisnäytteiden absorbanssien keskiarvo, -
b	kyvetin paksuus, cm
c	ligniinipitoisuus, g/L
K	laimennuskerroin, -

Tämän työn analyysissä kyvetin paksuus oli 1 cm ja absorptiviteettinä kuusiuutteelle käytettiin arvoa 128 L/(g cm) ja koivu-uutteelle 110 L/(g cm).

Kalvojen likaantumista arvioitiin laskemalla puhtaan vesivuon reduktiot kaavalla (1), joka on esitetty luvussa 4.

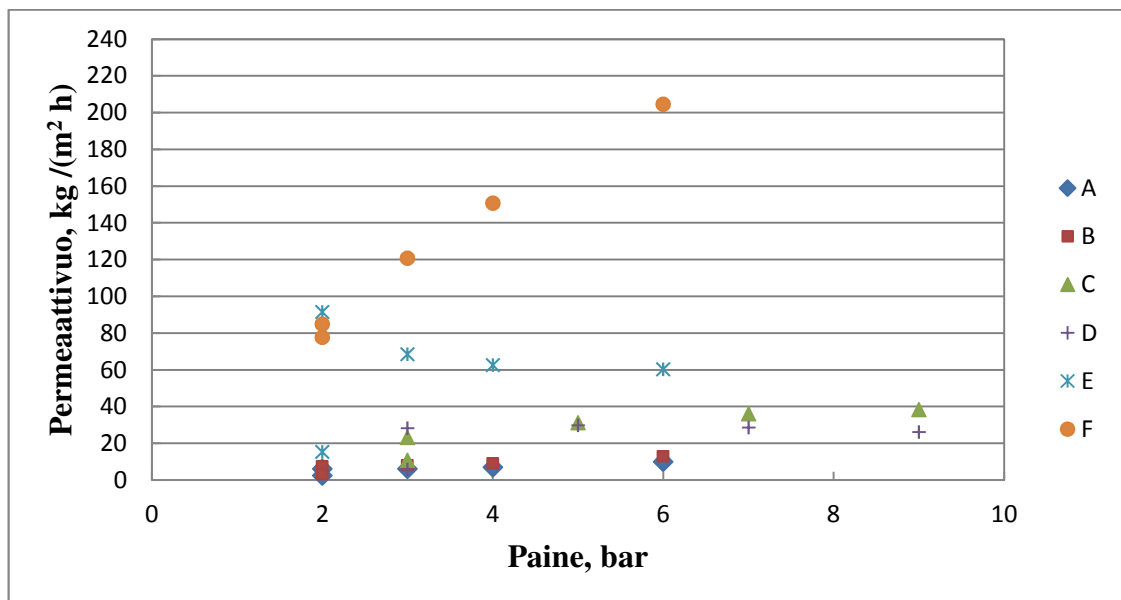
Johtokyvyn, ligniinin ja TOC:n retentiot laskettiin kaavalla (4). Retentioita laskettaessa käytettiin syötön arvoina aina tuoreinta konsentraatinäytteen arvoa.

$$R = \left(1 - \frac{c_p}{c_f}\right) \cdot 100 \quad (4)$$

c_f	syötön konsentraatio, g/L
c_p	permeaatin konsentraatio, g/L
R	retentio, %

6. TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELU

Kokeissa käytettyjen membraanien keskimääräiset permeaattivuot eri paineilla kuusiutteen suodatuksessa on esitetty kuvassa 10. Keskimääräiset permeaattivuon lukuarvot ja permeaattivuon mitatut massat sekä tarkat lämpötilat ja paineet on esitetty liitteessä I.



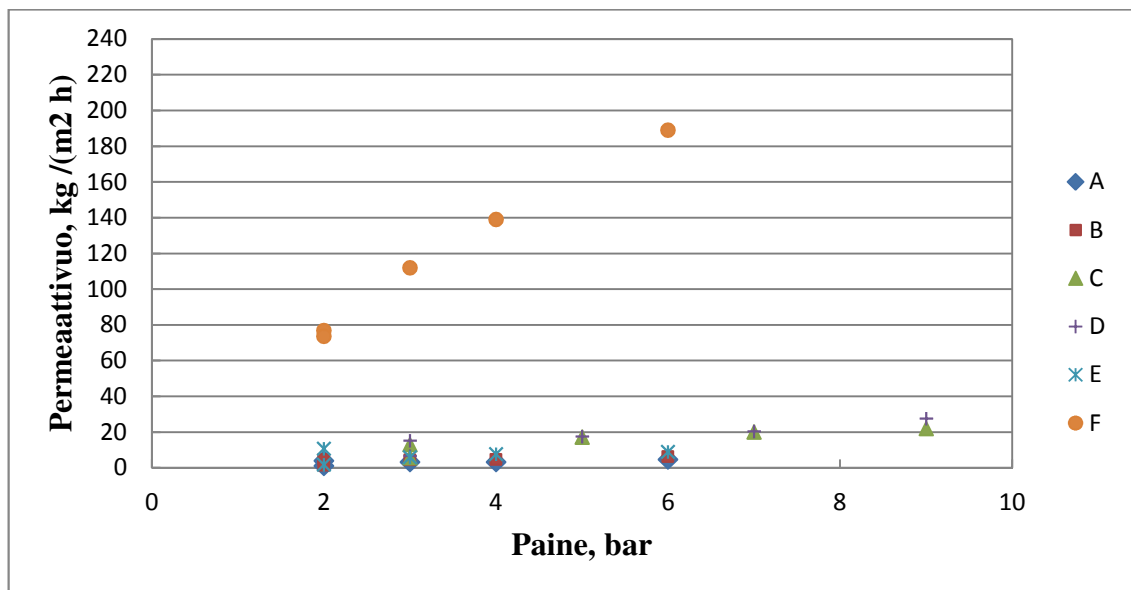
Kuva 10. Kokeissa käytettyjen membraanien permeaattivuot eri paineilla kuusiutteen suodatuksessa. Mittauslämpötila oli 60 °C ja roottorin pyörimisnopeus 921 rpm.

Kuvasta 10 havaitaan kuusiutteen suodatuksessa parhaan suodatuskapasiteetin olevan F membraanilla, jonka vuo kasvaa lähes lineaarisesti paineen kasvaessa. Myös E:n permeaattivuo on kohtalainen, 60–90 kg/(m² h), verrattuna muihin membraaneihin,

joiden vuot jäävät alle $40 \text{ kg}/(\text{m}^2 \text{ h})$. E:llä vuo kuitenkin laskee paineen kasvaessa. Tämä viittaa E:n likaantumiseen, jolloin molekyylit eivät pääse kulkeutumaan membraanin läpi.

Kuvasta 10 havaitaan myös, että F:n lisäksi A:lla, B:llä ja C:llä vuo kasvaa paineen kasvaessa. D:n havaitaan mittausalueella saavuttavan rajoittava vuo, jolloin paineen kasvaessa permeaattivuo ei enää kasva, vaan säilyy melko vakiona. D:llä, kuten myös muilla membraaneilla F:ää lukuun ottamatta havaitaan suuri ero permeaattivuossa samoilla alku- ja loppupaineilla. Tämä viittaa kyseisten membraanien likaantumiseen suodatuksen aikana.

Membraanien keskimääräiset permeaattivuot eri paineilla koivu-uutetta suodatettaessa on esitetty kuvassa 11. Liitteessä II on esitetty keskimääräiset permeaattivuon lukuarvot ja permeaattivuon mitatut massat sekä tarkat lämpötilat ja paineet.



Kuva 11. Kokeissa käytettyjen membraanien permeaattivuot eri paineilla koivu-uutteen suodatuksessa. Mittauslämpötila oli $60 \text{ }^\circ\text{C}$ ja roottorin pyörimisnopeus 921 rpm.

Kuvasta 11 havaitaan, että kuusiutteen tavoin myös koivu-uutteen suodatuksessa F:llä on paras suodatuskapasiteetti ja vuo kasvaa lähes lineaarisesti. Muilla membraaneilla vuon arvot jäävät alle $30 \text{ kg}/(\text{m}^2 \text{ h})$. Kuvista 10 ja 11 havaitaan permeaattivuon arvojen olevan pienempiä koivu-uutteen suodatuksessa verrattuna kuusiutteen suodatukseseen.

Koivu-uutteen suodatuksessa myös C:llä ja D:llä vuo kasvaa lähes lineaarisesti paineen kasvaessa. A:lla, B:llä ja E:llä vuo käyttäytyy samalla tavalla, ensin vuo laskee paineen kasvaessa, mutta suurimmalla paineella kuitenkin vielä kasvaa. Kuusiuutteen suodatuksen tavoin myös koivu-uutteen suodatuksessa havaitaan suuri ero permeaattivuon arvoissa alku- ja loppupaineilla paitsi F membraanilla.

Ennen kuusiuutteen suodatusta sekä suodatuksen jälkeen mitatut keskimääräiset vesivuot ja vesivuon reduktiot kokeissa käytetyille membraaneille on esitetty taulukossa IV. Vesivuon mitatut massat sekä tarkat lämpötilat ja paineet on esitetty liitteessä III.

TAULUKKO IV. Keskimääräiset vesivuot ennen ja jälkeen kuusiuutteen suodatuksen sekä membraanien vesivuon reduktiot. Mittauslämpötila oli 50 °C ja roottorin pyörimisnopeus 921 rpm. A, B, E ja F membraaneilla mittauspaine oli 2 bar ja C ja D membraaneilla 3 bar.

Membraani	Vesivuo ennen, kg/(m ² h)	Vesivuo jälkeen, kg/(m ² h)	Vesivuon reduktio, %
A	103	24	76
B	164	40	76
C	119	55	54
D	83	38	54
E	411	57	86
F	90	72	20

Membraanien järjestys vesivuon reduktion mukaan suurimmasta pienempään on E, A, B, D, C ja F. Eniten likaantuvat siis polysulfonista ja polyeetterisulfonista valmistetut membraanit E, A ja B ja vähiten regeneroidusta selluloosasta valmistettu F. F on ainoa kokeissa käytetyistä membraaneista, jonka vesivuon reduktio on alle 50 % eli sen likaantuminen muihin membraaneihin verrattuna on vähäinen.

Taulukossa V on esitetty vesivuot ennen ja jälkeen koivu-uutteen suodatuksen sekä membraanien vesivuon reduktiot. Liitteessä IV on esitetty vesivuon mitatut massat sekä tarkat lämpötilat ja paineet.

TAULUKKO V. Membraaneille mitatut keskimääräiset vesivuot koivu-uutteen suodatusta ennen ja jälkeen sekä membraanien vesivuon reduktiot. Vesivuon mittauksessa veden lämpötila oli 50 °C ja roottorin pyörimisnopeus 921 rpm. A, B, E ja F membraaneilla vesivuo mitattiin 2 bar:ssa ja C ja D membraaneilla 3 bar:ssa.

Membraani	Vesivuo ennen, kg/(m ² h)	Vesivuo jälkeen, kg/(m ² h)	Vesivuon reduktio, %
A	138	17	88
B	266	36	87
C	113	50	55
D	83	90	-8
E	376	93	75
F	86	70	18

Koivu-uutteen käsittelyssä membraanien järjestys eniten likaantuvasta vähiten likaantuvaan on A, B, E, C, F ja D. Vesivuon reduktio vähiten likaantuvalla, komposiittifluoripolymeeristä valmistetulla D:llä on -8 %, joka tarkoittaa, että kyseinen membraani ei ole likaantunut lainkaan. Vesivuon kasvu suodatuksen jälkeen voi johtua pinnan muuttumisesta hydrofiilisemmäksi.

Membraanit likaantuvat melko saman verran sekä kuusi- että koivu-uutteen suodatuksessa. Eniten likaantuvat kolme membraania molempien uutteen suodatuksessa ovat polyeetterisulfonista valmistetut A ja B sekä polysulfonista valmistettu E. Suurin ero likaantumisprosentissa kuusi- ja koivu-uute suodatuksen välillä on D:llä, jonka likaantumisprosentti kuusi-uutteen suodatuksessa on 54 % ja koivu-uutteen suodatuksessa -8 %.

Taulukoissa VI-VIII on esitetty kuusi-uutteen suodatuksen aikana otettujen näytteiden analyysitulokset. Taulukoissa on esitetty ligniinipitoisuus 205 nm:lla mitattuna. 203 nm:lla mitatut tulokset löytyvät liitteestä V.

TAULUKKO VI. Näytteistä mitatut analyysitulokset kuusiutetta suodatettaessa A ja B membraaneilla. Johtokyky ja pH on mitattu 25 °C:ssa.

Alamembraani	A			
Permeaattinäyte	Johtokyky, μS/cm	pH	TOC, mg/L	Ligniini 205 nm, g/L
2 bar alussa	383,7	4,1	2669	0,9
3 bar	376,1	4,1	2398	0,9
4 bar	354,4	4,1	2198	0,8
6 bar	341,1	4,1	1674	0,7
2 bar lopussa	368,9	4,1	2017	0,8
Ylämembraani	B			
Permeaattinäyte	Johtokyky, μS/cm	pH	TOC, mg/L	Ligniini 205 nm, g/L
2 bar alussa	372,5	4,1	2225	0,9
3 bar	365,7	4,1	2062	0,8
4 bar	333,0	4,1	1810	0,7
6 bar	320,5	4,1	1323	0,6
2 bar lopussa	356,4	4,1	1812	0,7
A ja B				
Konsentraattinäyte	Johtokyky, μS/cm	pH	TOC, mg/L	Ligniini 205 nm, g/L
2 bar alussa*	467,7	4,0	4479	1,3
4 bar*	484,0	4,0	4684	1,3
2 bar lopussa*	489,6	4,0	4965	1,4

*Näyte sentrifugoitu

TAULUKKO VII. Näytteistä mitatut analyysitulokset kuusiutetta suodatettaessa C ja D membraaneilla. Johtokyky ja pH on mitattu 25 °C:ssa.

Alamembraani				
C				
Permeaattinäyte	Johtokyky, μS/cm	pH	TOC, mg/L	Ligniini 205 nm, g/L
3 bar alussa	276,7	4,0	1136	0,4
5 bar	251,3	4,0	958	0,4
7 bar	233,2	4,0	941	0,3
9 bar	231,7	4,0	833	0,3
3 bar lopussa	291,6	4,0	1197	0,5
Ylämembraani				
D				
Permeaattinäyte	Johtokyky, μS/cm	pH	TOC, mg/L	Ligniini 205 nm, g/L
3 bar alussa	443,4	4,1	3768	1,3
5 bar	431,4	4,0	3757	1,3
7 bar	445,1	4,1	3876	1,3
9 bar	436,5	4,1	4179	1,3
3 bar lopussa	465,1	4,0	4255	1,4
C ja D				
Konsentraattinäyte	Johtokyky, μS/cm	pH	TOC, mg/L	Ligniini 205 nm, g/L
3 bar alussa*	460,1	4,0	4575	1,3
7 bar*	482,0	4,0	4945	1,4
3 bar lopussa*	494,1	4,0	5099	1,5

*Näyte sentrifugoitu

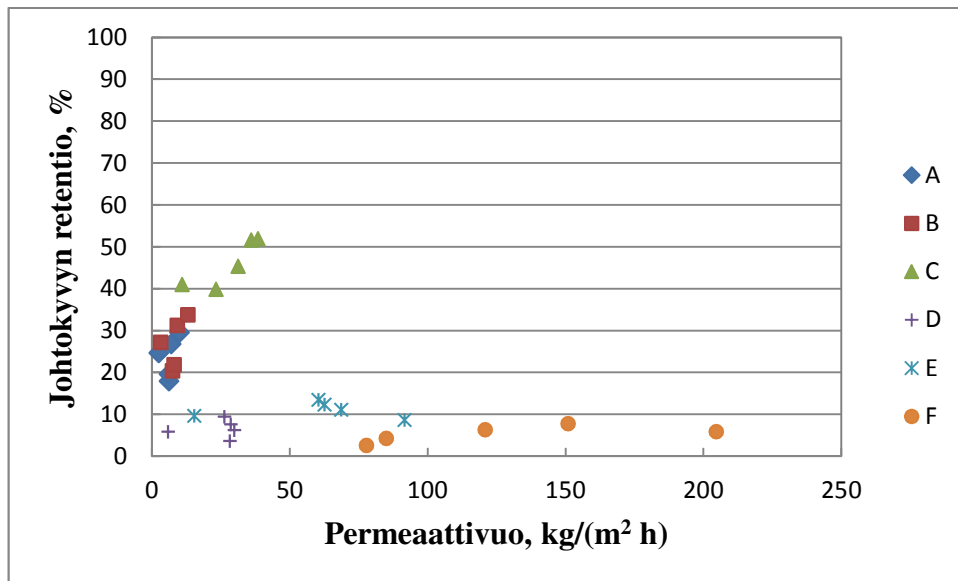
TAULUKKO VIII. Näytteistä mitatut analyysitulokset kuusiutetta suodatettaessa E ja F membraaneilla. Johtokyky ja pH on mitattu 25 °C:ssa.

Alamembraani	E			
Permeaattinäyte	Johtokyky, μS/cm	pH	TOC, mg/L	Ligniini 205 nm, g/L
2 bar alussa	419,8	4,0	3070	1,1
3 bar	408,4	4,0	2946	1,1
4 bar	410,5	4,0	2985	1,1
6 bar	405,2	4,0	2708	1,0
2 bar lopussa*	432,3	4,0	3103	1,1
Ylämembraani	F			
Permeaattinäyte	Johtokyky, μS/cm	pH	TOC, mg/L	Ligniini 205 nm, g/L
2 bar alussa	440,2	4,0	3198	1,1
3 bar	430,8	4,0	3150	1,1
4 bar	431,8	4,0	3050	1,1
6 bar	440,7	4,0	3078	1,1
2 bar lopussa	466,3	4,0	3384	1,2
E ja F				
Konsentraattinäyte	Johtokyky, μS/cm	pH	TOC, mg/L	Ligniini 205 nm, g/L
2 bar alussa*	459,7	3,9	4576	1,3
4 bar*	468,3	3,9	4789	1,3
2 bar lopussa*	478,5	3,9	4896	1,3

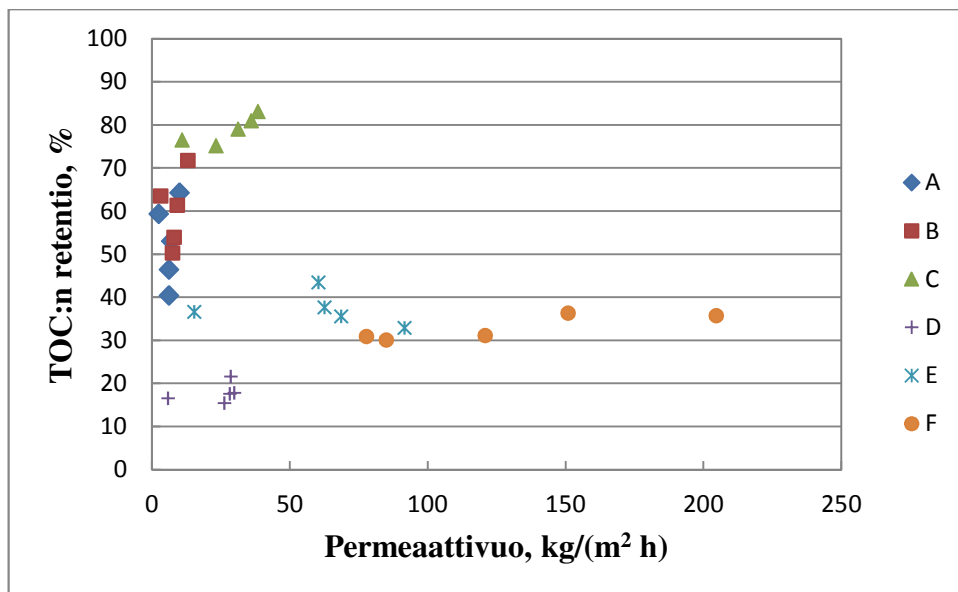
*Näyte sentrifugoitu

pH-arvoista nähdään näytteiden olevan happamia pH-arvon ollessa noin neljä. TOC-pitoisuus syötössä on noin 5000 mg/L ja ligniinipitoisuus noin 1,3 g/L.

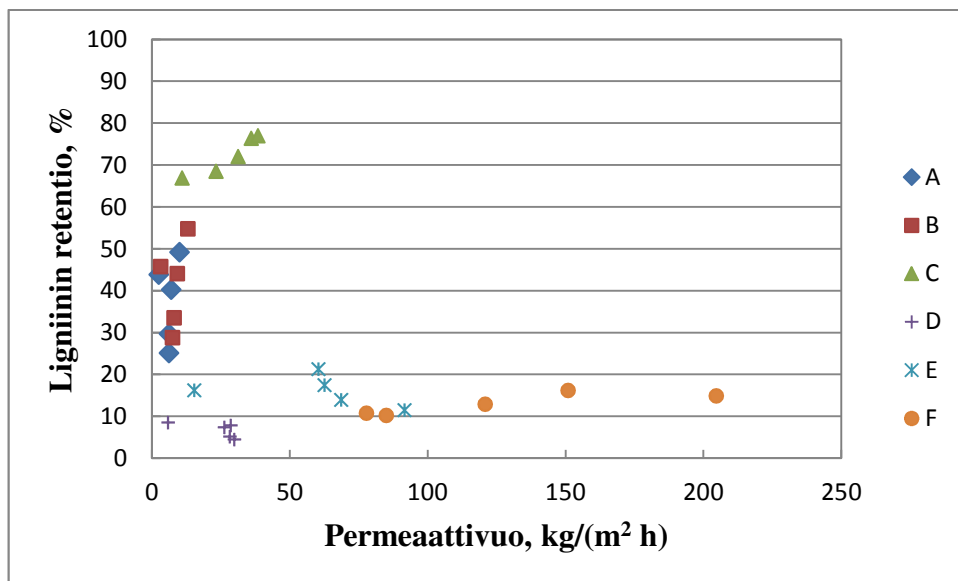
Kuvissa 12, 13 ja 14 on esitetty johtokyvyn, TOC:n sekä ligniinin retentiot permeaattivuon funktiona kuusiutteen suodatuksessa. Ligniinin retentiot on laskettu 205 nm:lla mitatuista arvoista. Retentioiden lukuarvot löytyvät liitteestä V.



Kuva 12. Johtokyvyn retentio eri membraaneilla kuusiutteen suodatuksessa



Kuva 13. TOC:n retentio kokeissa käytetyillä membraaneilla kuusiutteen suodatuksessa.



Kuva 14. Ligniinin retentio kokeissa käytetyillä membraaneilla kuusiuutteen suodatuksessa.

Kuvista havaitaan C:llä olevan parhaat johtokyvyn, TOC:n ja ligniinin retentioarvot. C:llä retentioarvot kasvavat permeaattivuon kasvaessa. Tämä on membraaneille tyypillistä. C:n johtokyvyn retentio on noin 40–50%, TOC:n retentio noin 80 % ja ligniinin retentio noin 75 %. Vertailemalla C:tä ja lähes samansuuruisia permeaattivuon arvoja saanutta D:tä havaitaan, että D:n retentioarvot ovat paljon huonompia. D:n johtokyvyn sekä ligniinin retentiot ovat alle 10 % ja TOC:n retentio noin 20 %. C:n korkeammat retentioarvot johtuvat membraanin pienemmästä katkaisukoosta.

Myös A:n ja B:n permeaattivuot ovat lähellä toisiaan kuusiuutteen suodatuksessa. Kyseisillä membraaneilla myös retentioarvot kasvavat permeaattivuon kasvaessa. Johtokyvyn retentioarvot ovat kummallakin membraanilla samansuuruisia, noin 20–30 %. TOC:n ja ligniinin retentiot ovat kuitenkin hieman parempia B:llä membraanin pienemmän katkaisukoon vuoksi. B:n TOC:n retentio on noin 60 % ja ligniinin retentio noin 45 %, kun taas A:lla TOC:n retentio on noin 50 % ja ligniinin retentio noin 40 %.

Kuvista havaitaan, että F:llä retentioarvot ovat melko vakioita tai hieman kasvavat permeaattivuon kasvaessa. F:llä johtokyvyn retentio on alle 10 %, TOC:n retentio noin 35 % ja ligniinin retentio noin 15 %. E:llä retentioarvojen puolestaan havaitaan laskevan permeaattivuon kasvaessa. E:llä johtokyvyn retentio on noin 10 %, TOC:n retentio noin 40 % ja ligniinin retentio noin 15 %. Kyseisten membraanien retentioarvoja voidaan vertailla vuoalueella n. 70–90 kg/(m² h). Johtokyvyn retention havaitaan olevan hieman

korkeampi E:llä. TOC:n ja ligniinin retentiot ovat lähes samansuuruisia, koska membraanien katkaisuluvut ovat yhtäsuuret.

Koivu-uutteen suodatuksen aikana otettujen näytteiden analyysitulokset on esitetty taulukoissa IX-XI. 203 nm:lla mitatut ligniinipitoisuudet on esitetty liitteessä VI.

TAULUKKO IX. Näytteistä mitatut analyysitulokset koivu-uutetta suodatettaessa A ja B membraaneilla. Johtokyky ja pH on mitattu 25 °C:ssa.

Alempi kalvo	A			
Permeaattinäyte	Johtokyky, $\mu\text{S/cm}$	pH	TOC, mg/L	Ligniini 205 nm, g/L
2 bar alussa	462,2	3,2	5499	2,5
3 bar	411,2	3,3	4421	2,1
4 bar	382,9	3,3	3493	1,8
6 bar	350,7	3,3	2861	1,5
2 bar lopussa	357,8	3,3	2835	1,6
Ylempi kalvo	B			
Permeaattinäyte	Johtokyky, $\mu\text{S/cm}$	pH	TOC, mg/L	Ligniini 205 nm, g/L
2 bar alussa	431,8	3,3	4750	2,3
3 bar	483,7	3,3	3494	2,0
4 bar	349,9	3,3	2800	1,7
6 bar	302,5	3,4	2067	1,3
2 bar lopussa	330,5	3,4	2281	1,4
A ja B				
Konsentraattinäyte	Johtokyky, $\mu\text{S/cm}$	pH	TOC, mg/L	Ligniini 205 nm, g/L
2 bar alussa	535,3	3,2	7487	3,2
4 bar	545,0	3,2	8115	3,3
2 bar lopussa	560,8	3,1	8303	3,5

TAULUKKO X. Näytteistä mitatut analyysitulokset koivu-uutetta suodatettaessa C ja D membraaneilla. Johtokyky ja pH on mitattu 25 °C:ssa.

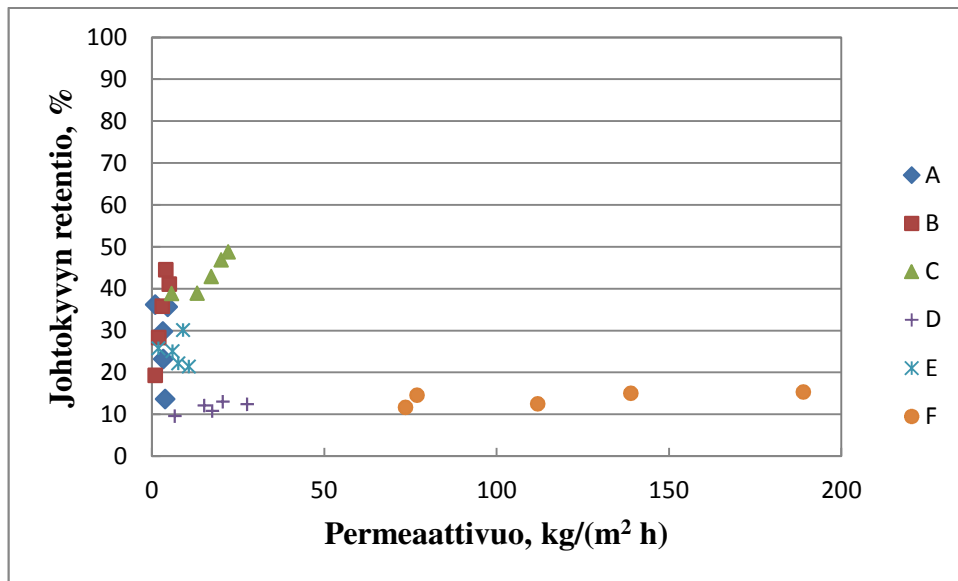
Alempi kalvo	C			
Permeaattinäyte	Johtokyky, μS/cm	pH	TOC, mg/L	Ligniini 205 nm, g/L
3 bar alussa	328,9	3,3	1850	1,1
5 bar	307,4	3,3	1619	1,0
7 bar	292,4	3,3	1477	0,9
9 bar	281,9	3,3	1397	0,8
3 bar lopussa	343,4	3,3	2013	1,2
Ylempi kalvo	D			
Permeaattinäyte	Johtokyky, μS/cm	pH	TOC, mg/L	Ligniini 205 nm, g/L
3 bar alussa	473,3	3,3	5946	2,9
5 bar	480,3	3,3	6226	2,9
7 bar	478,7	3,3	6235	2,9
9 bar	482,3	3,3	6385	2,9
3 bar lopussa	507,8	3,2	6574	3,0
C ja D				
Konsentraattinäyte	Johtokyky, μS/cm	pH	TOC, mg/L	Ligniini 205 nm, g/L
3 bar alussa	538,6	3,1	7541	3,3
7 bar	550,7	3,2	7990	3,4
3 bar lopussa	561,7	3,2	8267	3,5

TAULUKKO XI. Näytteistä mitatut analyysitulokset koivu-uutetta suodatettaessa E ja F membraaneilla. Johtokyky ja pH on mitattu 25 °C:ssa.

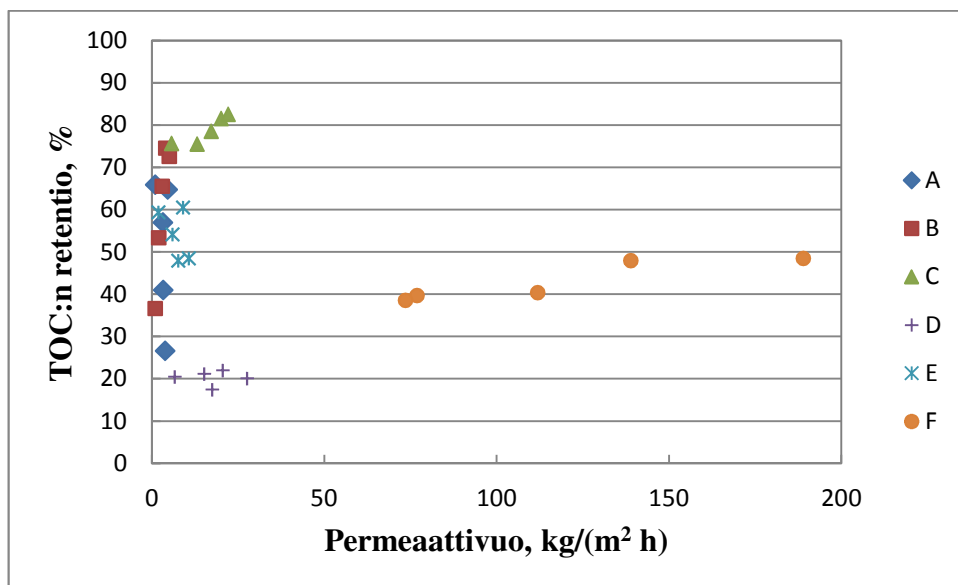
Alempi kalvo				
E				
Permeaattinäyte	Johtokyky, μS/cm	pH	TOC, mg/L	Ligniini 205 nm, g/L
2 bar alussa	425,1	3,3	3707	2,5
3 bar	405,2	3,3	3294	2,3
4 bar	428,0	3,3	3939	2,3
6 bar	384,3	3,3	2991	2,0
2 bar lopussa	416,1	3,3	3155	2,2
Ylempi kalvo				
F				
Permeaattinäyte	Johtokyky, μS/cm	pH	TOC, mg/L	Ligniini 205 nm, g/L
2 bar alussa	462,2	3,2	4337	2,6
3 bar	473,4	3,3	4286	2,6
4 bar	467,7	3,3	3941	2,6
6 bar	466,1	3,3	3901	2,6
2 bar lopussa	495,4	3,2	4767	2,8
E ja F				
Konsentraattinäyte	Johtokyky, μS/cm	pH	TOC, mg/L	Ligniini 205 nm, g/L
2 bar alussa	541,0	3,2	7187	3,2
4 bar	550,4	3,2	7566	3,3
2 bar lopussa	560,8	3,2	7758	3,5

pH-arvojen havaitaan olevan noin 3. Koivu-uute on siis hieman happamampi kuin kuusi-uute. Syötön TOC-pitoisuus on noin 8000 mg/L ja ligniinipitoisuus noin 3.3 g/L. TOC- ja ligniinipitoisuudet ovat korkeampia koivu-uutteessa verrattuna kuusi-uutteeseen.

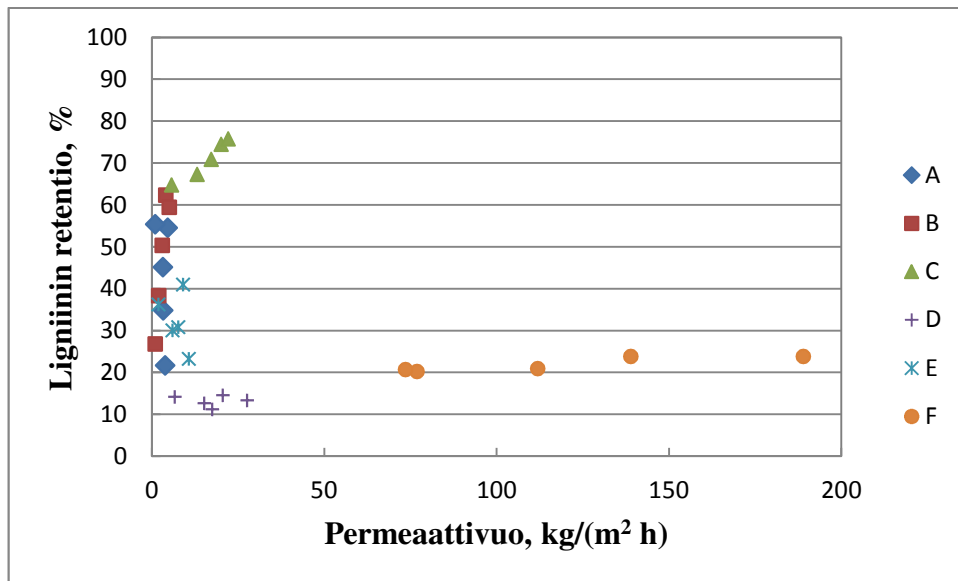
Johtokyvyn, TOC:n ja ligniinin retentiot permeaattivuon funktiona eri membraaneilla koivu-uutetta suodatettaessa on esitetty kuvissa 15, 16 ja 17. Liitteestä VI löytyy retentioiden lukuarvot.



Kuva 15. Johtokyvyn retentio koivu-utteen suodatuksessa.



Kuva 16. TOC:n retentio eri membraaneilla koivu-utteen suodatuksessa.



Kuva 17. Ligniinin retentio eri membraaneilla koivu-uutteen suodatuksessa.

Kuvista havaitaan, että kuusi-uutteen suodatuksen tavoin myös koivu-uutteen suodatuksessa C:llä on suurimmat johtokyvyn, TOC:n sekä ligniinin retentiot. Kyseisellä membraanilla retentioarvot kasvavat permeaattivuon kasvaessa. C:llä johtokyvyn retentio on noin 45 %, TOC:n retentio noin 80 % ja ligniinin retentio noin 70 %. Lähes samansuuruisia permeaattivuon arvoja koivu-uutteen suodatuksessa saanut D:n retentiot jäävät paljon pienemmiksi C:hen verrattuna membraanin suuremman katkaisukoon vuoksi. D:n johtokyvyn retentio on noin 10 %, TOC:n retentio noin 20 % ja ligniinin retentio noin 15 %. D:llä retentiot ovat lähes vakioita permeaattivuon kasvaessa.

Myös A:lla, B:llä ja E:llä permeaattivuot ovat lähes samansuuruisia. Vertailemalla näiden kalvojen retentioita havaitaan johtokyvyn retention olevan lähes yhtä hyvä A:lla ja B:llä, noin 30 %. E:n johtokyvyn retentio jää tästä kuitenkin vain noin 5 %. TOC:n retentio on korkein B:llä, keskimäärin noin 60 %, kun taas A:lla ja E:llä johtokyvyn retentio jää noin 50 %:iin. Kyseisten kolmen membraanin järjestys korkeimman ligniinin retention mukaan on B, A ja E erojen ollessa noin 10 %:n luokkaa. Ligniinin retentio B:llä on noin 50 %, A:lla noin 40 % ja E:llä noin 30 %. B:n korkeammat retentioarvot olivat odotettavissa, koska sillä on pienempi katkaisukoko A:han ja E:hen verrattuna.

F:n suodatuskapasiteetti oli mittausolosuhteissa paljon suurempi, kuin muilla kokeissa tutkituilla membraaneilla. Tämän vuoksi retentioita ei voida suoraan verrata keskenään.

F:n retentioiden havaitaan olevan melko vakioita tai lievästi kasvavia permeaattivuon kasvaessa. F:n johtokyvyn retentio on noin 15 %, TOC:n retentio noin 45 % ja ligniinin retentio noin 20 %.

7. JOHTOPÄÄTÖKSET

Vertailemalla teoriaosassa esitettyjä tutkimustuloksia sekä tässä työssä saatuja tuloksia membraanien likaantumisen puuhydrolysaattien suodatuksessa havaitaan samat materiaalit, polyeetterisulfoni ja polysulfoni, eniten likaantuviksi. Myös tulokset regeneroidun selluloosan osalta ovat samankaltaisia. Regeneroitu selluloosa likaantuu vähän sekä kuusi- että koivu-uutteiden suodatuksessa.

Johtokyvyn retentioarvot jäivät kaikilla membraaneilla alhaisiksi, mikä oli odotettavissa, koska ultrasuodatusmembraaneja ei ole ensisijaisesti tarkoitettu suojojen erotukseen. Millään membraanilla ei myöskään saavutettu hemiselluloosan erotuksen kannalta ideaalisinta tilannetta, jossa TOC:n retentio olisi korkea ja ligniinin retentio matala.

Regeneroidusta selluloosasta valmistetulla F:llä havaittiin olevan korkea suodatuskapasiteetti ja se likaantui kohtalaisen vähän sekä kuusi- että koivu-uutteen suodatuksessa. Tämä johtuu luultavasti membraanin hydrofiilisestä pinnasta. Johtokyvyn, TOC:n ja ligniinin retentiot jäivät sillä kuitenkin mataliksi. Tällöin suodatuksen hyöty hemiselluloosan erotuksen kannalta jää pieneksi.

Komposiittifluoripolymeeristä valmistetulla D:llä oli alhainen kapasiteetti molempien uutteiden suodatuksissa ja kuusiutteen suodatuksessa se likaantui jonkin verran, mutta koivu-uutteen suodatuksessa ei lainkaan. Alhaisten retentioarvojen vuoksi membraanin erotuskyky on kuitenkin heikko.

Molempien uutteiden suodatuksissa eniten likaantuivat polyeetterisulfonista valmistetut A ja B sekä polysulfonista valmistettu E. Koivu-uutteen suodatuksessa kyseisten membraanien permeaattivuot jäivät pieniksi, kuten myös kuusiutteen suodatuksessa, paitsi E:llä, jonka permeaattivuo oli kohtalainen, mutta laski paineen kasvaessa. Kyseiset membraanit kuitenkin saivat parhaimmat retentioarvot C:n jälkeen. Tosin kuusiutteen suodatuksessa E:n retentio laski permeaattivuon kasvaessa. Likaantuneilla membraaneilla retentio kasvaa huokosten pientymisen johdosta. Pienen

suodatuskapasiteetin vuoksi nämä membraanit vaatisivat suuria suodatuspinta-aloja. Myös korkea likaantumisaste kasvattaa kyseisten membraanien kohdalla kustannuksia huoltotöiden ja membraanien pesun tarpeen vuoksi.

Polyvinyylialkoholista valmistettu C likaantui jonkin verran, noin 50 %, molempien uutteen kohdalla ja sen permeaattivuot jäivät melko pieniksi, mutta retentiot olivat sillä korkeimmat johtuen pienimmästä katkaisukoosta. Vaikka C:llä ei saavutettu suurta eroa TOC:n ja ligniinin retentioarvoissa, voidaan sitä kuitenkin pitää tämän tutkimuksen pohjalta parhaimpana membraanina sekä kuusi- että koivu-uutteen suodatuksessa.

LÄHDELUETTELO

- (Alen 2011) Alen, R., (2011), *Biorefining of Forest Resources*, 1. painos, Paper Engineers Association/Paperi ja Puu Oy, s. 30-31, 47.
- (Al Manasrah 2012) Al Manasrah, M., Kallioinen, M., Ilvesniemi, H., Mänttari, M., (2012), Recovery of galactoglucomannan from wood hydrolysate using regenerated cellulose ultrafiltration membranes, *Bioresource Technology*, Vol. 114, s. 375-381.
- (Hafidi 2003) Hafidi, A., Pioch, D., Ajana, H., Adsorptive fouling of inorganic membranes during microfiltration of vegetable oils, *European Journal of Lipid Science and Technology*, Vol. 105:3-4, s. 138-148.
- (Isotalo 1996) Isotalo, K., (1996), *Puu- ja sellukemia*, 2. painos, Opetushallitus, s. 35–38, 41–42, 45, 107.
- (Jääskeläinen 2007) Jääskeläinen, A-S., Sundqvist, H., (2007), *Puun rakenne ja kemia*, 1. painos, Otatieto, s. 84–85, 96–105 .
- (Koivula 2011) Koivula, E., Kallioinen, M., Preis, S., Testova, L., Sixta, H., Mänttari, M., (2011), Evaluation of various pretreatment methods to manage fouling in ultrafiltration of wood hydrolysates, *Separation and Purification Technology*, Vol. 83, s. 50-56.
- (Koivula 2012) Koivula, E., Kallioinen, M., Sainio, T., Luque, S., Mänttari, M., (2012), Adsorption to improve filtration performance in treatment of wood-based hydrolysates, *Procedia Engineering*, Vol. 44, s. 1384-1386.
- (Lohi 2008) Lohi, T., (2008), Biojalostamo sellutehtaan näkökulmasta, Lappeenrannan teknillinen yliopisto, s. 24–26, 30.
- (Pearce 2007) Pearce, G., (2007), Introduction to membranes: Fouling control, *Filtration + Separation*, Vol. 44:6, s. 30-32.

- (Persson 2010) Persson, T., Jönsson, A.-S., (2010), Isolation of hemicelluloses by ultrafiltration of thermomechanical pulp mill process water-Influence of operating conditions, *Chemical engineering research and design*, Vol. 88:12, s. 1548-1554.
- (Pirhonen 2013) Pirhonen, A.-L., Tutkittu juttu: Puusta biopolttoainetta, <http://developmentcentre.lut.fi/artikkelit.asp?id=14>, 22.2.2013.
- (Puro 2010) Puro, L., Kallioinen, M., Mänttari, M., Natarajan, G., Cameron, D. C., Nyström, M., (2010), Performance of RC and PES ultrafiltration membranes in filtration of pulp mill process waters, *Desalination*, Vol. 264:3, s. 249-255.
- (Puro 2011) Puro, L., (2011), Identification of extractives and polysaccharides as foulants in membrane filtration of pulp and paper mill effluents, Doctoral Thesis, Lappeenranta University of Technology, s. 18-19.
- (Schäfer 2005) Schäfer, A. I., Fane, A.G., Waite, T.D., (2005), *Nanofiltration-Principles and Applications*, 1. painos, Elsevier Ltd., s. 170.
- (Sjöström1989) Sjöström, E., (1989), *Puukemia-Teoreettiset perusteet ja sovellutukset*, 4. painos, Otakustantamo, s. 92-97.
- (Ulbricht 2009) Ulbricht, M., Ansorge, W., Danielzik, I., König, M., Schuster, O., (2009), Fouling in microfiltration of wine: The influence of the membrane polymer on adsorption of polyphenols and polysaccharides, *Separation and Purification Technology*, Vol. 68:3, s. 335-342.
- (Volama 2012) Volama, J., (2012), Teknologiaselvitys-Ligniini teollisessa valmistuksessa ja sen kaupalliset mahdollisuudet, Miktech Oy, s. 6-7, <http://www.miktech.fi/media/getfile.php?file=191>, 4.2.2013.

- (Wallberg 2003a) Wallberg, O., Jönsson, A.-S., Wimmerstedt, R., (2003), Fractionation and concentration of kraft black liquor lignin with ultrafiltration, *Desalination*, Vol. 154:2, s. 187-199.
- (Wallberg 2003b) Wallberg, O., Jönsson, A.-S., Wimmerstedt, R., (2003), Ultrafiltration of kraft black liquor with a ceramic membrane, *Desalination*, Vol. 156:1-3, s. 145-153.

Liite I. Permeaattivuot kuusiutteen
suodatuksessa 1(6)

TAULUKKO I. A:lle mitatut permeaatin massat ja lasketut permeaattivuot sekä mittauspisteiden lämpötilat ja paineet kuusiutteen suodatuksessa. Sekä paineella 2 bar alussa että paineella 2 bar lopussa paine pidettiin vakiona yli tunnin ajan A:n pienen permeaattivuon vuoksi. 2 bar alussa lopetettiin ajassa 1 h 27 min ja 2 bar lopussa ajassa 1 h 18 min.

Permeaatti, g/min	T, °C	p, bar
4,7	60,2	2,0
2,9	59,5	2,0
3,9	60,1	2,0
4,6	59,7	2,0
7,0	60,1	2,0
Keskiarvo 4,6 g/min		
6 kg/(m ² h)		
Permeaatti, g/min	T, °C	p, bar
4,9	60,1	3,0
5,0	60,2	3,1
4,2	60,0	3,0
4,4	60,0	3,0
Keskiarvo 4,6 g/min		
6 kg/(m ² h)		
Permeaatti, g/min	T, °C	p, bar
5,9	59,9	4,0
6,5	60,0	4,0
4,7	60,2	4,0
5,2	60,0	4,0
4,0	60,0	4,1
Keskiarvo 5,3 g/min		
7 kg/(m ² h)		
Permeaatti, g/min	T, °C	p, bar
6,9	59,9	6,0
7,0	60,1	6,0
8,1	60,1	6,0
7,9	60,1	6,0
7,6	60,1	6,0
Keskiarvo 7,5 g/min		
10 kg/(m ² h)		
Permeaatti, g/min	T, °C	p, bar
2,0	60,1	2,0
2,0	60,1	2,0
2,0	60,1	2,0
1,4	60,0	2,1
Keskiarvo 1,8 g/min		
2 kg/(m ² h)		

Liite I. Permeaattivuot kuusiuutteen
suodatuksessa 2(6)

TAULUKKO II. B:lle mitatut permeaatin massat ja lasketut permeaattivuot sekä mittauspisteiden lämpötilat ja paineet kuusiuutteen suodatuksessa. Sekä paineella 2 bar alussa että paineella 2 bar lopussa paine pidettiin vakiona yli tunnin ajan samaan aikaan suodattimessa olleen A:n pienen permeaattivuon vuoksi. 2 bar alussa lopetettiin ajassa 1 h 27 min ja 2 bar lopussa ajassa 1 h 18 min.

Permeaatti, g/min	T, °C	p, bar
6,9	60,0	2,1
4,4	59,9	2,0
4,7	60,2	2,0
7,0	59,6	2,0
5,1	60,0	2,0
Keskiarvo 5,6 g/min		
8 kg/(m ² h)		
Permeaatti, g/min	T, °C	p, bar
6,9	60,1	3,0
6,0	60,2	3,1
5,7	60,0	3,0
5,5	59,9	3,0
Keskiarvo 6,1 g/min		
8 kg/(m ² h)		
Permeaatti, g/min	T, °C	p, bar
6,4	59,8	4,1
7,8	60,0	4,0
7,0	60,2	4,1
6,8	59,9	4,0
6,6	60,0	4,1
Keskiarvo 6,9 g/min		
9 kg/(m ² h)		
Permeaatti, g/min	T, °C	p, bar
8,8	59,8	6,0
11,4	59,9	6,0
9,7	60,1	6,0
9,6	60,1	6,0
9,5	60,1	6,0
Keskiarvo 9,8 g/min		
13 kg/(m ² h)		
Permeaatti, g/min	T, °C	p, bar
2,3	60,1	2,1
2,4	60,1	2,0
2,5	60,1	2,1
2,5	60,1	2,0
Keskiarvo 2,4 g/min		
3 kg/(m ² h)		

Liite I. Permeaattivuot kuusiutteen
suodatuksessa 3(6)

TAULUKKO III. C:lle mitatut permeaatin massat ja lasketut permeaattivuot sekä mittauspisteiden lämpötilat ja paineet kuusiutteen suodatuksessa.

Permeaatti, g/min	T, °C	p, bar
19,1	59,8	3,0
17,5	60,1	3,0
17,7	60,1	3,0
17,1	60,3	3,0
15,6	59,9	3,0
Keskiarvo 17,4 g/min		
23 kg/(m ² h)		
Permeaatti, g/min	T, °C	p, bar
25,4	60,1	5,0
24,3	60,0	5,1
23,2	60,1	5,0
22,7	60,2	5,1
21,5	60,1	5,0
Keskiarvo 23,4 g/min		
31 kg/(m ² h)		
Permeaatti, g/min	T, °C	p, bar
28,6	60,0	6,9
27,6	60,1	7,0
26,6	60,0	7,0
26,6	60,1	7,0
25,8	60,2	7,0
Keskiarvo 27,1 g/min		
36 kg/(m ² h)		
Permeaatti, g/min	T, °C	p, bar
30,0	59,8	8,9
29,7	60,0	9,0
29,0	60,0	9,0
27,9	59,9	9,0
27,7	60,1	9,0
Keskiarvo 28,9 g/min		
38 kg/(m ² h)		
Permeaatti, g/min	T, °C	p, bar
8,2	60,0	3,0
8,2	60,0	3,0
8,5	60,1	3,1
8,2	60,1	3,0
8,0	60,0	3,0
Keskiarvo 8,2 g/min		
11 kg/(m ² h)		

Liite I. Permeaattivuot kuusiutteen
suodatuksessa 4(6)

TAULUKKO IV. D:lle mitatut permeaatin massat ja lasketut permeaattivuot sekä mittauspisteiden lämpötilat ja paineet kuusiutteen suodatuksessa.

Permeaatti, g/min	T, °C	p, bar
26,5	59,9	3,1
23,0	60,0	3,0
20,0	60,0	3,0
19,9	60,1	3,1
16,5	60,0	3,0
Keskiarvo 21,2 g/min		
28 kg/(m ² h)		
Permeaatti, g/min	T, °C	p, bar
26,7	60,0	5,0
24,2	60,0	5,0
22,6	60,0	5,0
20,3	60,0	5,0
18,1	60,0	5,0
Keskiarvo 22,4 g/min		
30 kg/(m ² h)		
Permeaatti, g/min	T, °C	p, bar
25,7	59,8	7,0
21,9	60,0	7,0
20,6	60,0	7,0
20,3	60,0	7,0
18,7	60,0	7,0
Keskiarvo 21,5 g/min		
29 kg/(m ² h)		
Permeaatti, g/min	T, °C	p, bar
22,1	60,1	9,0
20,7	60,1	9,0
19,9	59,9	9,0
17,5	60,0	9,0
18,2	59,9	9,0
Keskiarvo 19,67 g/min		
26 kg/(m ² h)		
Permeaatti, g/min	T, °C	p, bar
3,8	59,9	3,0
4,6	59,7	3,0
4,8	60,2	3,0
4,5	60,0	3,0
4,3	60,0	3,0
Keskiarvo 4,4 g/min		
6 kg/(m ² h)		

Liite I. Permeaattivuot kuusiutteen
suodatuksessa 5(6)

TAULUKKO V. E:lle mitatut permeaatin massat ja lasketut permeaattivuot sekä mittauspisteiden lämpötilat ja paineet kuusiutteen suodatuksessa.

Permeaatti, g/min	T, °C	p, bar
90,7	59,9	2,0
78,3	60,1	2,1
66,4	60,2	2,0
57,0	60,1	2,0
51,0	60,1	2,0
Keskiarvo 68,7 g/min		
92 kg/(m ² h)		
Permeaatti, g/min	T, °C	p, bar
60,0	59,9	3,0
55,4	60,1	3,0
50,5	60,1	3,0
47,5	60,1	3,0
43,9	60,0	3,0
Keskiarvo 51,5 g/min		
69 kg/(m ² h)		
Permeaatti, g/min	T, °C	p, bar
54,4	60,0	4,0
50,5	60,0	4,0
46,5	60,0	4,0
43,2	60,0	4,0
40,3	60,1	4,0
Keskiarvo 47,0 g/min		
63 kg/(m ² h)		
Permeaatti, g/min	T, °C	p, bar
52,3	60,0	6,0
46,5	59,7	6,0
45,4	60,1	6,1
42,6	60,0	6,0
39,8	59,9	6,0
Keskiarvo 45,3 g/min		
60 kg/(m ² h)		
Permeaatti, g/min	T, °C	p, bar
12,7	59,9	2,0
12,4	60,1	2,0
11,7	60,0	2,0
10,1	60,0	2,0
10,6	60,1	2,0
Keskiarvo 11,5 g/min		
15 kg/(m ² h)		

Liite I. Permeaattivuot kuusiutteen
suodatuksessa 6(6)

TAULUKKO VI. F:lle mitatut permeaatin massat ja lasketut permeaattivuot sekä mittauspisteiden lämpötilat ja paineet kuusiutteen suodatuksessa.

Permeaatti, g/min	T, °C	p, bar
62,3	60,0	2,0
65,2	60,0	2,1
64,7	60,0	2,0
62,7	60,0	2,0
63,8	60,1	2,0
Keskiarvo 63,8 g/min		
85 kg/(m ² h)		
Permeaatti, g/min	T, °C	p, bar
92,7	59,8	3,0
92,8	59,9	3,0
90,9	60,0	3,0
86,8	60,0	3,0
90,0	60,1	3,1
Keskiarvo 90,6 g/min		
121 kg/(m ² h)		
Permeaatti, g/min	T, °C	p, bar
113,4	59,9	4,0
114,5	60,0	4,0
112,4	60,0	4,0
113,1	59,9	4,0
112,4	60,0	4,0
Keskiarvo 113,2 g/min		
151 kg/(m ² h)		
Permeaatti, g/min	T, °C	p, bar
153,8	59,9	6,0
154,0	60,0	6,0
153,3	60,0	6,0
153,6	59,9	6,0
152,8	60,1	6,0
Keskiarvo 153,5 g/min		
205 kg/(m ² h)		
Permeaatti, g/min	T, °C	p, bar
57,5	59,9	2,0
59,5	60,1	2,0
58,6	60,0	2,0
57,9	60,0	2,0
58,2	60,0	2,0
Keskiarvo 58,4 g/min		
78 kg/(m ² h)		

Liite II. Permeaattivuot koivu-uutteen
suodatuksessa 1(6)

TAULUKKO VII. A:lle mitatut permeaatin massat ja lasketut permeaattivuot sekä mittauspisteiden lämpötilat ja paineet koivu-uutteen suodatuksessa. 2 bar lopussa pidettiin vakiona 2 h 22 min, kunnes 100 mL permeaattinäytettä oli saatu kerättyä.

Permeaatti, g/min	T, °C	p, bar
3,7	60,2	2,0
3,2	60,1	2,0
2,8	60,1	2,0
2,5	60,1	2,0
2,3	60,0	2,0
Keskiarvo 2,9 g/min		
4 kg/(m ² h)		
Permeaatti, g/min	T, °C	p, bar
3,2	59,9	3,0
2,4	60,1	3,0
2,4	60,1	3,0
2,2	60,0	3,0
2,0	60,0	3,0
Keskiarvo 2,4 g/min		
3 kg/(m ² h)		
Permeaatti, g/min	T, °C	p, bar
2,7	60,1	4,0
2,6	60,0	4,0
2,4	60,0	4,0
2,3	60,0	4,0
2,2	60,0	4,0
Keskiarvo 2,4 g/min		
3 kg/(m ² h)		
Permeaatti, g/min	T, °C	p, bar
3,6	60,1	6,0
3,5	60,1	6,0
3,5	60,0	6,0
3,3	60,1	6,1
3,2	60,0	6,0
Keskiarvo 3,4 g/min		
5 kg/(m ² h)		
Permeaatti, g/min	T, °C	p, bar
0,8	60,0	2,0
0,8	60,0	2,1
0,8	60,0	2,0
0,7	60,0	2,0
0,7	60,0	2,0
Keskiarvo 0,8 g/min		
1 kg/(m ² h)		

Liite II. Permeaattivuot koivu-uutteen
suodatuksessa 2(6)

TAULUKKO VIII, B:lle mitatut permeaatin massat ja lasketut permeaattivuot sekä mittauspisteiden lämpötilat ja paineet koivu-uutteen suodatuksessa. 2 bar lopussa pidettiin vakiona 2 h 22 min, kunnes 100 mL permeaattinäytettä oli saatu kerättyä samaan aikaan suodattimessa olleelta A:lta.

Permeaatti, g/min	T, °C	p, bar
4,0	60,1	2,0
3,8	60,1	2,0
3,5	60,1	2,0
3,3	60,1	2,0
3,1	60,0	2,0
Keskiarvo 3,5 g/min		
5 kg/(m ² h)		
Permeaatti, g/min	T, °C	p, bar
3,9	60,0	3,0
3,6	60,1	3,1
3,3	60,0	3,0
3,1	60,0	3,0
2,9	60,0	3,0
Keskiarvo 3,4 g/min		
5 kg/(m ² h)		
Permeaatti, g/min	T, °C	p, bar
3,8	60,1	4,0
3,6	60,0	4,0
3,5	60,0	4,0
3,3	60,0	4,0
3,2	60,0	4,0
Keskiarvo 3,5 g/min		
5 kg/(m ² h)		
Permeaatti, g/min	T, °C	p, bar
4,9	60,0	6,0
4,8	60,1	6,0
4,7	60,1	6,0
4,6	60,0	6,0
4,5	60,0	6,0
Keskiarvo 4,7 g/min		
6 kg/(m ² h)		
Permeaatti, g/min	T, °C	p, bar
1,1	60,0	2,0
1,2	60,0	2,1
1,0	60,0	2,0
1,2	60,0	2,0
1,0	60,0	2,0
Keskiarvo 1,1 g/min		
1 kg/(m ² h)		

Liite II. Permeaattivuot koivu-uutteen
suodatuksessa 3(6)

TAULUKKO IX. C:lle mitatut permeaatin massat ja lasketut permeaattivuot sekä mittauspisteiden lämpötilat ja paineet koivu-uutteen suodatuksessa.

Permeaatti, g/min	T, °C	p, bar
11,8	60,1	3,0
9,2	60,0	3,0
10,0	60,1	3,0
9,5	60,1	3,0
8,9	60,1	3,0
Keskiarvo 9,9 g/min		
13 kg/(m ² h)		
Permeaatti, g/min	T, °C	p, bar
13,7	60,0	5,0
13,5	60,1	5,0
12,7	60,1	5,0
12,4	60,0	5,0
12,0	60,1	5,1
Keskiarvo 12,9 g/min		
17 kg/(m ² h)		
Permeaatti, g/min	T, °C	p, bar
16,2	60,0	7,0
15,3	60,0	7,0
15,1	60,1	7,0
14,7	60,0	7,0
14,0	60,1	7,0
Keskiarvo 15,0 g/min		
20 kg/(m ² h)		
Permeaatti, g/min	T, °C	p, bar
17,3	60,0	9,0
17,0	60,1	9,0
15,4	59,9	9,0
Keskiarvo 16,6 g/min		
22 kg/(m ² h)		
Permeaatti, g/min	T, °C	p, bar
4,7	60,1	3,1
4,5	60,1	3,0
4,4	60,0	3,0
3,8	60,0	3,0
4,2	60,0	3,0
Keskiarvo 4,3 g/min		
6 kg/(m ² h)		

Liite II. Permeaattivuot koivu-uutteen
suodatuksessa 4(6)

TAULUKKO X. D:lle mitatut permeaatin massat ja lasketut permeaattivuot sekä mittauspisteiden lämpötilat ja paineet koivu-uutteen suodatuksessa.

Permeaatti, g/min	T, °C	p, bar
13,6	60,0	3,0
12,6	60,0	3,1
11,6	59,9	3,0
9,3	60,0	3,0
9,7	60,0	3,0
Keskiarvo 11,4 g/min		
15 kg/(m ² h)		
Permeaatti, g/min	T, °C	p, bar
14,0	60,0	5,0
14,0	59,9	5,0
13,6	60,1	5,0
12,3	60,0	5,0
11,8	60,1	5,0
Keskiarvo 13,1 g/min		
17 kg/(m ² h)		
Permeaatti, g/min	T, °C	p, bar
16,9	60,0	7,0
15,5	60,0	7,0
14,9	60,1	7,0
15,1	60,1	7,0
14,5	60,0	7,0
Keskiarvo 15,4 g/min		
21 kg/(m ² h)		
Permeaatti, g/min	T, °C	p, bar
22,1	59,9	8,9
21,2	60,0	9,0
18,9	59,9	9,0
Keskiarvo 20,7 g/min		
28 kg/(m ² h)		
Permeaatti, g/min	T, °C	p, bar
5,9	59,9	3,0
5,1	60,1	3,0
4,7	60,0	3,0
4,5	60,0	3,0
4,6	60,0	3,0
Keskiarvo 5,0 g/min		
7 kg/(m ² h)		

Liite II. Permeaattivuot koivu-uutteen
suodatuksessa 5(6)

TAULUKKO XI. E:lle mitatut permeaatin massat ja lasketut permeaattivuot sekä mittauspisteiden lämpötilat ja paineet koivu-uutteen suodatuksessa. Mittauspisteessä 2 bar lopussa suodatusta jatkettiin 1 h 22 min, jotta permeaattinäytettä saatiin 100 mL.

Permeaatti, g/min	T, °C	p, bar
14,3	60,1	2,0
8,9	60,0	2,0
6,8	60,1	2,0
5,5	60,1	2,0
4,6	60,1	2,0
Keskiarvo 8,0 g/min		
11 kg/(m ² h)		
Permeaatti, g/min	T, °C	p, bar
5,0	60,0	3,0
5,0	60,1	3,0
4,4	60,1	3,0
4,1	60,1	3,0
3,7	60,1	3,0
Keskiarvo 4,5 g/min		
6 kg/(m ² h)		
Permeaatti, g/min	T, °C	p, bar
6,9	60,0	4,0
6,2	60,0	4,0
5,6	60,1	4,0
5,2	60,1	4,0
4,8	60,2	4,0
Keskiarvo 5,7 g/min		
8 kg/(m ² h)		
Permeaatti, g/min	T, °C	p, bar
7,1	60,0	6,0
7,1	60,1	6,0
6,6	60,1	6,0
6,6	60,1	6,0
6,6	60,2	6,0
Keskiarvo 6,8 g/min		
9 kg/(m ² h)		
Permeaatti, g/min	T, °C	p, bar
1,5	60,1	2,0
1,5	60,1	2,0
1,4	60,1	2,0
1,3	60,2	2,0
1,3	60,1	2,0
Keskiarvo 1,4 g/min		
2 kg/(m ² h)		

Liite II. Permeaattivuot koivu-uutteen
suodatuksessa 6(6)

TAULUKKO XII. F:lle mitatut permeaatin massat ja lasketut permeaattivuot sekä mittauspisteiden lämpötilat ja paineet koivu-uutteen suodatuksessa. Mittauspisteessä 2 bar lopussa suodatusta jatkettiin 1 h 22 min, jotta permeaattinäytettä saatiin 100 mL E membraanilta.

Permeaatti, g/min	T, °C	p, bar
58,6	60,1	2,0
58,6	60,0	2,0
56,5	60,0	2,0
57,8	60,1	2,0
56,8	60,0	2,0
Keskiarvo 57,7 g/min		
77 kg/(m ² h)		
Permeaatti, g/min	T, °C	p, bar
86,0	60,0	3,1
85,0	60,0	3,0
84,1	60,1	3,0
83,3	60,0	3,0
81,5	60,0	3,0
Keskiarvo 84,0 g/min		
112 kg/(m ² h)		
Permeaatti, g/min	T, °C	p, bar
104,0	60,0	4,0
104,9	60,0	4,0
104,6	60,1	4,0
104,5	60,0	4,0
103,1	60,1	4,0
Keskiarvo 104,2 g/min		
139 kg/(m ² h)		
Permeaatti, g/min	T, °C	p, bar
143,1	60,0	6,0
141,6	60,0	6,0
140,7	60,0	6,0
143,6	60,0	6,1
139,8	60,1	6,0
Keskiarvo 141,7 g/min		
189 kg/(m ² h)		
Permeaatti, g/min	T, °C	p, bar
54,4	60,0	2,0
55,0	60,1	2,0
54,6	60,0	2,0
56,7	60,1	2,0
55,1	60,0	2,0
Keskiarvo 55,2 g/min		
74 kg/(m ² h)		

Liite III. Vesivuot kuusiutteen
suodatuksessa 1(6)

TAULUKKO XIII. A:lle mitatut vesivuon massat ennen ja jälkeen kuusiutteen suodatuksen.

Vesivuo ennen uutteen suodatusta		
Permeaattivuo, g/min	T, °C	p, bar
90,2	50,0	2,1
82,1	50,0	2,0
80,5	50,0	2,0
78,1	50,1	2,0
77,1	50,0	2,0
74,6	50,0	2,0
72,5	50,0	2,0
72,5	50,0	2,0
71,7	49,9	2,1
71,1	50,0	2,0
Keskiarvo 77,0 g/min		
Vesivuo uutteen suodatuksen jälkeen		
Permeaattivuo, g/min	T, °C	p, bar
19,7	49,9	2,0
19,6	50,0	2,0
18,9	50,0	2,0
18,5	50,1	2,0
18,2	50,0	2,0
17,7	50,0	2,0
17,8	50,0	2,0
17,5	50,0	2,1
17,2	50,1	2,0
16,9	50,0	2,0
Keskiarvo 18,2 g/min		

Liite III. Vesivuot kuusiutteen
suodatuksessa 2(6)

TAULUKKO XIV. B:lle mitatut vesivuon massat ennen ja jälkeen kuusiutteen suodatuksen.

Vesivuo ennen uutteen suodatusta		
Permeaattivuo, g/min	T, °C	p, bar
139,0	50,0	2,1
130,6	49,9	2,0
129,0	50,0	2,0
124,7	50,1	2,0
122,4	50,0	2,0
120,4	50,0	2,0
116,6	50,0	2,0
116,7	50,0	2,0
114,3	50,0	2,0
114,2	50,0	2,0
Keskiarvo 122,8 g/min		
Vesivuo uutteen suodatuksen jälkeen		
Permeaattivuo, g/min	T, °C	p, bar
32,0	49,9	2,0
31,0	50,0	2,0
30,7	50,0	2,0
30,3	50,1	2,0
29,2	49,9	2,0
29,3	50,0	2,0
29,1	50,1	2,0
29,0	50,0	2,1
27,9	50,0	2,0
28,0	50,0	2,0
Keskiarvo 29,7 g/min		

Liite III. Vesivuot kuusiutteen
suodatuksessa 3(6)

TAULUKKO XV. C:lle mitatut vesivuon massat ennen ja jälkeen kuusiutteen suodatuksen.

Vesivuo ennen uutteen suodatusta		
Permeaattivuo, g/min	T, °C	p, bar
90,5	50,1	3,0
88,9	50,0	3,0
90,3	50,1	3,1
89,7	50,1	3,0
89,4	50,0	3,0
90,1	50,1	3,0
88,3	50,1	3,0
88,2	50,1	3,0
88,0	50,0	3,0
87,8	50,0	3,0
Keskiarvo 89,0 g/min		
Vesivuo uutteen suodatuksen jälkeen		
Permeaattivuo, g/min	T, °C	p, bar
39,2	50,4	3,0
40,0	50,1	3,0
40,3	50,1	3,0
41,2	50,1	3,0
41,5	50,1	3,0
41,6	50,1	3,0
41,9	50,0	3,0
41,7	50,0	3,0
41,8	50,1	3,0
42,0	50,0	3,0
Keskiarvo 41,1 g/min		

Liite III. Vesivuot kuusiutteen
suodatuksessa 4(6)

TAULUKKO XVI. D:lle mitatut vesivuon massat ennen ja jälkeen kuusiutteen suodatuksen.

Vesivuo ennen uutteen suodatusta		
Permeaattivuo, g/min	T, °C	p, bar
65,9	50,1	3,1
64,4	50,0	3,0
62,7	50,0	3,0
63,5	50,1	3,0
63,1	50,0	3,0
63,2	50,1	3,0
61,9	50,1	3,0
61,4	50,1	3,0
61,8	50,0	3,0
61,5	50,0	3,0
Keskiarvo 62,6 g/min		
Vesivuo uutteen suodatuksen jälkeen		
Permeaattivuo, g/min	T, °C	p, bar
37,6	50,3	3,0
33,1	50,0	3,0
30,9	50,1	3,0
29,4	50,1	3,0
27,2	50,1	3,0
26,6	50,1	3,0
26,1	50,0	3,0
25,6	50,0	3,0
25,2	50,0	3,0
24,9	50,0	3,0
Keskiarvo 28,7 g/min		

Liite III. Vesivuot kuusiutteen
suodatuksessa 5(6)

TAULUKKO XVII. E:lle mitatut vesivuon massat ennen ja jälkeen kuusiutteen suodatuksen.

Vesivuo ennen uutteen suodatusta		
Permeaattivuo, g/min	T, °C	p, bar
315,3	50,2	2,0
305,4	50,2	2,0
308,4	50,0	2,0
309,3	50,0	2,0
310,5	50,0	2,0
307,3	49,9	2,0
305,4	50,0	2,0
308,2	50,0	2,0
308,0	50,1	2,0
310,0	50,1	2,0
Keskiarvo 308,1 g/min		
Vesivuo uutteen suodatuksen jälkeen		
Permeaattivuo, g/min	T, °C	p, bar
38,8	50,0	2,0
40,0	50,2	2,0
40,7	50,0	2,0
41,9	50,0	2,0
42,5	50,0	2,0
43,3	50,0	2,0
44,8	50,0	2,0
45,5	50,0	2,0
46,0	50,0	2,0
46,6	50,0	2,0
Keskiarvo 43,2 g/min		

Liite III. Vesivuot kuusiutteen
suodatuksessa 6(6)

TAULUKKO XVIII. F:lle mitatut vesivuon massat ennen ja jälkeen kuusiutteen suodatuksen.

Vesivuo ennen uutteen suodatusta		
Permeaattivuo, g/min	T, °C	p, bar
69,5	50,2	2,0
67,7	50,1	2,0
67,4	50,0	2,0
67,5	50,0	2,0
67,8	50,1	2,0
67,6	49,9	2,0
67,0	50,1	2,0
67,4	50,1	2,0
67,4	50,1	2,0
67,2	50,0	2,0
Keskiarvo 67,4 g/min		
Vesivuo uutteen suodatuksen jälkeen		
Permeaattivuo, g/min	T, °C	p, bar
53,0	50,3	2,0
53,9	50,1	2,0
54,1	50,0	2,0
54,2	50,0	2,0
53,9	50,0	2,0
53,6	50,0	2,0
53,9	50,0	2,0
53,8	50,0	2,0
53,8	50,0	2,0
54,0	50,0	2,0
Keskiarvo 53,8 g/min		

Liite IV. Vesivuot koivu-utteen
suodatuksessa 1(6)

TAULUKKO XIX. A:lle mitatut vesivuon massat ennen ja jälkeen koivu-utteen suodatuksen.

Vesivuo ennen uutteen suodatusta		
Permeaattivuo, g/min	T, °C	p, bar
104,0	49,9	2,0
105,3	50,0	2,0
105,6	50,2	2,1
103,8	50,1	2,0
103,3	50,1	2,0
102,5	50,0	2,0
102,7	50,1	2,0
102,5	50,1	2,0
102,8	50,2	2,0
101,9	49,9	2,0
Keskiarvo 103,4 g/min		
Vesivuo uutteen suodatuksen jälkeen		
Permeaattivuo, g/min	T, °C	p, bar
10,6	49,9	2,1
11,1	49,9	2,0
12,0	50,1	2,0
12,3	50,1	2,0
12,7	50,0	2,0
12,9	50,0	2,0
13,1	50,0	2,0
13,0	50,0	2,0
13,2	50,1	2,0
12,9	50,0	2,0
Keskiarvo 12,4 g/min		

Liite IV. Vesivuot koivu-utteen
suodatuksessa 2(6)

TAULUKKO XX. B:lle mitatut vesivuon massat ennen ja jälkeen koivu-utteen suodatuksen.

Vesivuo ennen uutteen suodatusta		
Permeaattivuo, g/min	T, °C	p, bar
202,8	49,9	2,0
202,8	50,1	2,0
202,1	50,1	2,0
201,3	50,1	2,0
198,5	50,1	2,0
198,7	50,0	2,0
199,1	50,0	2,0
197,6	50,1	2,0
198,6	49,8	2,0
196,1	50,0	2,0
Keskiarvo 199,8		
Vesivuo uutteen suodatuksen jälkeen		
Permeaattivuo, g/min	T, °C	p, bar
24,5	49,9	2,1
25,5	50,0	2,0
26,4	50,1	2,0
26,8	50,1	2,0
27,0	50,0	2,0
27,2	50,0	2,0
27,1	50,0	2,0
27,3	50,0	2,0
27,6	50,1	2,0
27,1	50,0	2,0
Keskiarvo 26,7 g/min		

Liite IV. Vesivuot koivu-utteen
suodatuksessa 3(6)

TAULUKKO XXI. C:lle mitatut vesivuon massat ennen ja jälkeen koivu-utteen suodatuksen.

Vesivuo ennen uutteen suodatusta		
Permeaattivuo, g/min	T, °C	p, bar
84,4	50,0	3,0
85,0	50,0	3,0
85,3	50,1	3,0
84,6	50,0	3,0
84,2	50,1	3,0
84,7	50,1	3,0
83,9	50,0	3,0
84,1	50,0	3,0
83,8	50,0	3,0
84,0	50,0	3,0
Keskiarvo 84,4 g/min		
Vesivuo uutteen suodatuksen jälkeen		
Permeaattivuo, g/min	T, °C	p, bar
35,0	50,0	3,1
35,1	49,9	3,0
36,5	50,0	3,0
37,5	50,0	3,0
38,5	50,1	3,0
38,6	50,0	3,0
40,0	50,1	3,0
38,4	50,1	3,0
39,2	49,9	3,0
39,8	50,0	3,0
Keskiarvo 37,9 g/min		

Liite IV. Vesivuot koivu-uutteen
suodatuksessa 4(6)

TAULUKKO XXII. D:lle mitatut vesivuon massat ennen ja jälkeen koivu-uutteen suodatuksen.

Vesivuo ennen uutteen suodatusta		
Permeaattivuo, g/min	T, °C	p, bar
65,3	50,0	3,0
64,7	50,0	3,0
63,5	50,0	3,0
63,2	50,0	3,0
62,1	50,2	3,0
61,7	50,0	3,0
61,6	50,0	3,0
60,8	50,0	3,0
60,2	50,0	3,0
60,3	50,0	3,0
Keskiarvo 62,4 g/min		
Vesivuo uutteen suodatuksen jälkeen		
Permeaattivuo, g/min	T, °C	p, bar
77,4	50,2	3,0
74,6	50,1	3,0
70,8	49,7	3,0
68,9	50,2	3,0
66,9	50,1	3,1
65,0	50,1	3,0
63,7	50,0	3,0
62,3	50,0	3,0
61,4	50,0	3,0
60,9	50,0	3,0
Keskiarvo 67,2 g/min		

Liite IV. Vesivuot koivu-utteen
suodatuksessa 5(6)

TAULUKKO XXIII. E:lle mitatut vesivuon massat ennen ja jälkeen koivu-utteen suodatuksen.

Vesivuo ennen uutteen suodatusta		
Permeaattivuo, g/min	T, °C	p, bar
286,3	50,0	2,1
285,1	50,0	2,0
284,8	50,0	2,1
281,9	50,0	2,0
284,1	50,0	2,0
281,2	50,0	2,0
281,1	50,0	2,0
280,4	50,0	2,0
280,5	50,0	2,0
278,0	50,0	2,0
Keskiarvo 282,3 g/min		
Vesivuo uutteen suodatuksen jälkeen		
Permeaattivuo, g/min	T, °C	p, bar
57,9	49,9	2,1
61,3	50,1	2,0
64,8	50,1	2,0
66,9	50,0	2,0
69,2	50,0	2,0
72,9	50,0	2,0
74,7	50,0	2,0
75,2	50,1	2,0
76,2	50,0	2,0
77,6	50,0	2,0
Keskiarvo 69,7 g/min		

Liite IV. Vesivuot koivu-utteen
suodatuksessa 6(6)

TAULUKKO XXIV. F:lle mitatut vesivuon massat ennen ja jälkeen koivu-utteen suodatuksen.

Vesivuo ennen uutteen suodatusta		
Permeaattivuo, g/min	T, °C	p, bar
64,8	50,0	2,1
64,7	50,0	2,0
65,4	50,0	2,0
63,9	50,0	2,0
64,0	50,0	2,0
63,1	50,0	2,0
63,8	50,0	2,0
63,9	50,1	2,0
63,9	50,0	2,0
64,0	50,0	2,0
Keskiarvo 64,1 g/min		
Vesivuo uutteen suodatuksen jälkeen		
Permeaattivuo, g/min	T, °C	p, bar
52,6	50,0	2,0
52,6	50,1	2,0
53,5	50,0	2,0
52,0	50,0	2,0
52,3	50,0	2,0
52,7	50,0	2,0
52,5	50,0	2,0
52,4	50,0	2,0
52,7	50,0	2,0
52,5	50,0	2,0
Keskiarvo 52,6 g/min		

Liite V. Ligniini ja retentiot kuusiutteen suodatuksessa 1(5)

TAULUKKO XXV. Mitatut absorbanssit kuusiuttenäytteille ligniinin määritystä varten.

Näytteen nimi	Absorbanssi 1 203 nm	Absorbanssi 2 203 nm	Absorbanssi 203 nm (keskiarvo)	Absorbanssi 1 205 nm	Absorbanssi 2 205 nm	Absorbanssi 205 nm (keskiarvo)
Permeaatti ala A 2 bar alussa	2,68	2,66	2,67	2,40	2,38	2,39
Permeaatti ala A 3 bar	2,51	2,50	2,50	2,25	2,25	2,25
Permeaatti ala A 4 bar	2,25	2,23	2,24	2,02	2,00	2,01
Permeaatti ala A 6 bar	1,90	1,91	1,90	1,70	1,71	1,71
Permeaatti ala A 2 bar lopussa	2,22	2,18	2,20	1,99	1,95	1,97
Permeaatti ylä B 2 bar alussa	2,53	2,55	2,54	2,27	2,29	2,28
Permeaatti ylä B 3 bar	2,36	2,38	2,37	2,11	2,14	2,13
Permeaatti ylä B 4 bar	2,09	2,10	2,09	1,88	1,88	1,88
Permeaatti ylä B 6 bar	1,69	1,69	1,69	1,52	1,52	1,52
Permeaatti ylä B 2 bar lopussa	2,14	2,11	2,13	1,92	1,89	1,90
Permeaatti ala C 3 bar alussa	1,19	1,19	1,19	1,08	1,08	1,08
Permeaatti ala C 5 bar	1,06	1,06	1,06	0,96	0,96	0,96
Permeaatti ala C 7 bar	0,94	0,93	0,93	0,85	0,84	0,85
Permeaatti ala C 9 bar	0,91	0,91	0,91	0,82	0,83	0,83
Permeaatti ala C 3 bar lopussa	1,37	1,39	1,38	1,24	1,25	1,25
Permeaatti ylä D 3 bar alussa	3,50	3,51	3,51	3,25	3,26	3,26
Permeaatti ylä D 5 bar	3,53	3,53	3,53	3,28	3,28	3,28
Permeaatti ylä D 7 bar	3,54	3,55	3,55	3,31	3,31	3,31
Permeaatti ylä D 9 bar	3,56	3,57	3,56	3,32	3,33	3,32
Permeaatti ylä D 3 bar lopussa	3,66	3,65	3,65	3,45	3,45	3,45

Liite V. Ligniini ja retentiot kuusiutteen suodatuksessa 2(5)

Näytteen nimi	Absorbanssi 1 203 nm	Absorbanssi 2 203 nm	Absorbanssi 203 nm (keskiarvo)	Absorbanssi 1 205 nm	Absorbanssi 2 205 nm	Absorbanssi 205 nm (keskiarvo)
Permeaatti ala E 2 bar alussa	3,17	3,16	3,17	2,89	2,87	2,88
Permeaatti ala E 3 bar	3,10	3,07	3,09	2,82	2,79	2,80
Permeaatti ala E 4 bar	3,08	3,07	3,08	2,79	2,79	2,79
Permeaatti ala E 6 bar	2,95	2,94	2,94	2,66	2,65	2,66
Permeaatti ala E 2 bar lopussa	3,16	3,17	3,16	2,86	2,87	2,86
Permeaatti ylä F 2 bar alussa	3,22	3,20	3,21	2,94	2,91	2,92
Permeaatti ylä F 3 bar	3,13	3,13	3,13	2,84	2,84	2,84
Permeaatti ylä F 4 bar	3,12	3,13	3,13	2,83	2,84	2,83
Permeaatti ylä F 6 bar	3,18	3,14	3,16	2,89	2,86	2,88
Permeaatti ylä F 2 bar lopussa	3,33	3,33	3,33	3,05	3,05	3,05
Konsentraatti ylä B, ala A 2 bar alussa	1,79	1,79	1,79	1,60	1,60	1,60
Konsentraatti ylä B, ala A 4 bar	1,88	1,88	1,88	1,68	1,68	1,68
Konsentraatti ylä B, ala A 2 bar lopussa	1,96	1,97	1,96	1,75	1,76	1,75
Konsentraatti ylä D, ala C 3 bar alussa	1,92	1,92	1,92	1,72	1,72	1,72
Konsentraatti ylä D, ala C 7 bar	2,01	2,00	2,01	1,80	1,79	1,79
Konsentraatti ylä D, ala C 3 bar lopussa	2,10	2,11	2,11	1,88	1,89	1,88
Konsentraatti ylä F, ala E 2 bar alussa	1,82	1,82	1,82	1,63	1,63	1,63
Konsentraatti ylä F, ala E 4 bar	1,89	1,89	1,89	1,69	1,69	1,69
Konsentraatti ylä F, ala E 2 bar lopussa	1,91	1,92	1,92	1,70	1,72	1,71

Liite V. Ligniini ja retentiot kuusiutteen
suodatuksessa 3(5)

TAULUKKO XXVI. Ligniiniipitoisuus 203 nm:lla mitattuna sekä johtokyvyn, TOC:n ja ligniinin retentioiden arvot A ja B membraaneille kuusiutteen suodatuksessa.

Alamembraani				
A				
Permeaattinäyte	Ligniini 203 nm, g/L	Johtokyvyn retentio, %	TOC:n retentio, %	Ligniinin retentio, %
2 bar alussa	1,0	18	40	25
3 bar	1,0	20	46	30
4 bar	0,9	27	53	40
6 bar	0,7	30	64	49
2 bar lopussa	0,9	25	59	44
Ylämembraani				
B				
Permeaattinäyte	Ligniini 203 nm, g/L	Johtokyvyn retentio, %	TOC:n retentio, %	Ligniinin retentio, %
2 bar alussa	1,0	20	50	29
3 bar	0,9	22	54	34
4 bar	0,8	31	61	44
6 bar	0,7	34	72	55
2 bar lopussa	0,8	27	64	46
A ja B				
Konsentraattinäyte	Ligniini 203 nm, g/L	Johtokyvyn retentio, %	TOC:n retentio, %	Ligniinin retentio, %
2 bar alussa	1,4	-	-	-
4 bar	1,5	-	-	-
2 bar lopussa	1,5	-	-	-

Liite V. Ligniini ja retentiot kuusiuutteen
suodatuksessa 4(5)

TAULUKKO XXVII. Ligniinipitoisuus 203 nm:lla mitattuna sekä johtokyvyn, TOC:n ja ligniinin retentioiden arvot C ja D membraaneille kuusiuutteen suodatuksessa.

Alamembraani				
	C			
Permeaattinäyte	Ligniini 203 nm, g/L	Johtokyvyn retentio, %	TOC:n retentio, %	Ligniinin retentio, %
3 bar alussa	0,5	40	75	68
5 bar	0,4	45	79	72
7 bar	0,4	52	81	76
9 bar	0,4	52	83	77
3 bar lopussa	0,5	41	77	67
Ylämembraani				
	D			
Permeaattinäyte	Ligniini 203 nm, g/L	Johtokyvyn retentio, %	TOC:n retentio, %	Ligniinin retentio, %
3 bar alussa	1,4	4	18	5
5 bar	1,4	6	18	4
7 bar	1,4	8	22	8
9 bar	1,4	9	15	7
3 bar lopussa	1,4	6	17	9
C ja D				
Konsentraattinäyte	Ligniini 203 nm, g/L	Johtokyvyn retentio, %	TOC:n retentio, %	Ligniinin retentio, %
3 bar alussa	1,5	-	-	-
7 bar	1,6	-	-	-
3 bar lopussa	1,7	-	-	-

Liite V. Ligniini ja retentiot kuusiutteen
suodatuksessa 5(5)

TAULUKKO XXVIII. Ligniinipitoisuus 203 nm:lla mitattuna sekä johtokyvyn, TOC:n ja ligniinin retentioiden arvot E ja F membraaneille kuusiutteen suodatuksessa.

Alamembraani				
	E			
Permeaattinäyte	Ligniini 203 nm, g/L	Johtokyvyn retentio, %	TOC:n retentio, %	Ligniinin retentio, %
2 bar alussa	1,2	9	33	12
3 bar	1,2	11	36	14
4 bar	1,2	12	38	17
6 bar	1,2	13	43	21
2 bar lopussa	1,2	10	37	16
Ylämembraani				
	F			
Permeaattinäyte	Ligniini 203 nm, g/L	Johtokyvyn retentio, %	TOC:n retentio, %	Ligniinin retentio, %
2 bar alussa	1,3	4	30	10
3 bar	1,2	6	31	13
4 bar	1,2	8	36	16
6 bar	1,2	6	36	15
2 bar lopussa	1,3	3	31	11
E ja F				
Konsentraattinäyte	Ligniini 203 nm, g/L	Johtokyvyn retentio, %	TOC:n retentio, %	Ligniinin retentio, %
2 bar alussa	1,4	-	-	-
4 bar	1,5	-	-	-
2 bar lopussa	1,5	-	-	-

Liite VI. Ligniini ja retentiot koivu-uutteen suodatuksessa 1(5)

TAULUKKO XXIX. Mitatut absorbanssit koivu-uutenäytteille ligniinin määrittystä varten.

Näytteen nimi	Absorbanssi 1 203 nm	Absorbanssi 2 203 nm	Absorbanssi 203 nm (keskiarvo)	Absorbanssi 1 205 nm	Absorbanssi 2 205 nm	Absorbanssi 205 nm (keskiarvo)
Permeaatti ala A 2 bar alussa	2,82	2,78	2,80	2,76	2,73	2,74
Permeaatti ala A 3 bar	2,34	2,33	2,33	2,29	2,28	2,28
Permeaatti ala A 4 bar	2,05	2,04	2,04	2,00	2,00	2,00
Permeaatti ala A 6 bar	1,68	1,70	1,69	1,65	1,67	1,66
Permeaatti ala A 2 bar lopussa	1,74	1,75	1,75	1,71	1,72	1,71
Permeaatti ylä B 2 bar alussa	2,62	2,61	2,61	2,57	2,56	2,57
Permeaatti ylä B 3 bar	2,20	2,21	2,20	2,16	2,17	2,16
Permeaatti ylä B 4 bar	1,86	1,83	1,84	1,83	1,80	1,81
Permeaatti ylä B 6 bar	1,39	1,39	1,39	1,38	1,38	1,38
Permeaatti ylä B 2 bar lopussa	1,57	1,58	1,58	1,56	1,56	1,56
Permeaatti ala C 3 bar alussa	1,20	1,20	1,20	1,17	1,17	1,17
Permeaatti ala C 5 bar	1,07	1,07	1,07	1,04	1,04	1,04
Permeaatti ala C 7 bar	0,98	0,98	0,98	0,96	0,96	0,96
Permeaatti ala C 9 bar	0,92	0,93	0,93	0,90	0,91	0,91
Permeaatti ala C 3 bar lopussa	1,38	1,38	1,38	1,35	1,35	1,35
Permeaatti ylä D 3 bar alussa	3,17	3,17	3,17	3,13	3,13	3,13
Permeaatti ylä D 5 bar	3,22	3,22	3,22	3,18	3,19	3,19
Permeaatti ylä D 7 bar	3,23	3,22	3,23	3,20	3,19	3,20
Permeaatti ylä D 9 bar	3,26	3,27	3,27	3,23	3,25	3,24
Permeaatti ylä D 3 bar lopussa	3,32	3,31	3,32	3,31	3,29	3,30

Liite VI. Ligniini ja retentiot koivu-uutteen suodatuksessa 2(5)

Näytteen nimi	Absorbanssi 1 203 nm	Absorbanssi 2 203 nm	Absorbanssi 203 nm (keskiarvo)	Absorbanssi 1 205 nm	Absorbanssi 2 205 nm	Absorbanssi 205 nm (keskiarvo)
Konsentraatti ylä B, ala A 2 bar alussa	1,78	1,80	1,79	1,74	1,76	1,75
Konsentraatti ylä B, ala A 4 bar	1,86	1,87	1,87	1,82	1,83	1,83
Konsentraatti ylä B, ala A 2 bar lopussa	1,95	1,96	1,96	1,91	1,92	1,92
Konsentraatti ylä D, ala C 3 bar alussa	1,82	1,84	1,83	1,78	1,81	1,79
Konsentraatti ylä D, ala C 7 bar	1,90	1,91	1,91	1,86	1,88	1,87
Konsentraatti ylä D, ala C 3 bar lopussa	1,95	1,97	1,96	1,91	1,93	1,92
Permeaatti ala E 2 bar alussa	2,77	2,76	2,77	2,73	2,72	2,72
Permeaatti ala E 3 bar	2,52	2,52	2,52	2,48	2,48	2,48
Permeaatti ala E 4 bar	2,59	2,58	2,58	2,55	2,54	2,54
Permeaatti ala E 6 bar	2,20	2,21	2,20	2,17	2,17	2,17
Permeaatti ala E 2 bar lopussa	2,49	2,47	2,48	2,45	2,43	2,44
Permeaatti ylä F 2 bar alussa	2,88	2,87	2,88	2,83	2,83	2,83
Permeaatti ylä F 3 bar	2,85	2,84	2,85	2,81	2,80	2,81
Permeaatti ylä F 4 bar	2,85	2,84	2,84	2,81	2,79	2,80
Permeaatti ylä F 6 bar	2,84	2,84	2,84	2,80	2,80	2,80
Permeaatti ylä F 2 bar lopussa	3,07	3,07	3,07	3,03	3,03	3,03
Konsentraatti ylä F, ala E 2 bar alussa	1,81	1,81	1,81	1,78	1,77	1,77
Konsentraatti ylä F, ala E 4 bar	1,87	1,88	1,88	1,83	1,84	1,84
Konsentraatti ylä F, ala E 2 bar lopussa	1,95	1,96	1,95	1,91	1,92	1,91

Liite VI. Ligniini ja retentiot koivu-uutteen
suodatuksessa 3(5)

TAULUKKO XXX. Ligniinipitoisuus 203 nm:lla mitattuna sekä johtokyvyn, TOC:n ja ligniinin retentioiden arvot A ja B membraaneille koivu-uutteen suodatuksessa.

Alempi kalvo				
	A			
Permeaattinäyte	Ligniini 203 nm, g/L	Johtokyvyn retentio, %	TOC:n retentio, %	Ligniinin retentio, %
2 bar alussa	2,5	14	27	22
3 bar	2,1	23	41	35
4 bar	1,9	30	57	45
6 bar	1,5	36	65	55
2 bar lopussa	1,6	36	66	55
Ylempi kalvo				
	B			
Permeaattinäyte	Ligniini 203 nm, g/L	Johtokyvyn retentio, %	TOC:n retentio, %	Ligniinin retentio, %
2 bar alussa	2,4	19	37	27
3 bar	2,0	28	53	38
4 bar	1,7	36	65	50
6 bar	1,3	44	75	62
2 bar lopussa	1,4	41	73	59
A ja B				
Konsentraattinäyte	Ligniini 203 nm, g/L	Johtokyvyn retentio, %	TOC:n retentio, %	Ligniinin retentio, %
2 bar alussa	3,3	-	-	-
4 bar	3,4	-	-	-
2 bar lopussa	3,6	-	-	-

Liite VI. Ligniini ja retentiot koivu-uutteen
suodatuksessa 4(5)

TAULUKKO XXXI. Ligniiniipitoisuus 203 nm:lla mitattuna sekä johtokyvyn, TOC:n ja ligniinin retentioiden arvot C ja D membraaneille koivu-uutteen suodatuksessa.

Alempi kalvo				
	C			
Permeaattinäyte	Ligniini 203 nm, g/L	Johtokyvyn retentio, %	TOC:n retentio, %	Ligniinin retentio, %
3 bar alussa	1,1	39	75	67
5 bar	1,0	43	79	71
7 bar	0,9	47	82	74
9 bar	0,8	49	83	76
3 bar lopussa	1,3	39	76	65
Ylempi kalvo				
	D			
Permeaattinäyte	Ligniini 203 nm, g/L	Johtokyvyn retentio, %	TOC:n retentio, %	Ligniinin retentio, %
3 bar alussa	2,9	12	21	13
5 bar	2,9	11	17	11
7 bar	2,9	13	22	15
9 bar	3,0	12	20	13
3 bar lopussa	3,0	10	20	14
C ja D				
Konsentraattinäyte	Ligniini 203 nm, g/L	Johtokyvyn retentio, %	TOC:n retentio, %	Ligniinin retentio, %
3 bar alussa	3,3	-	-	-
7 bar	3,5	-	-	-
3 bar lopussa	3,6	-	-	-

Liite VI. Ligniini ja retentiot koivu-uutteen
suodatuksessa 5(5)

TAULUKKO XXXII. Ligniinipitoisuus 203 nm:lla mitattuna sekä johtokyvyn, TOC:n ja ligniinin retentioiden arvot E ja F membraaneille koivu-uutteen suodatuksessa.

Alempi kalvo				
E				
Permeaattinäyte	Ligniini 203 nm, g/L	Johtokyvyn retentio, %	TOC:n retentio, %	Ligniinin retentio, %
2 bar alussa	2,5	21	48	23
3 bar	2,3	25	54	30
4 bar	2,4	22	48	31
6 bar	2,0	30	60	41
2 bar lopussa	2,3	26	59	36
Ylempi kalvo				
F				
Permeaattinäyte	Ligniini 203 nm, g/L	Johtokyvyn retentio, %	TOC:n retentio, %	Ligniinin retentio, %
2 bar alussa	2,6	15	40	20
3 bar	2,6	12	40	21
4 bar	2,6	15	48	24
6 bar	2,6	15	48	24
2 bar lopussa	2,9	12	39	21
E ja F				
Konsentraattinäyte	Ligniini 203 nm, g/L	Johtokyvyn retentio, %	TOC:n retentio, %	Ligniinin retentio, %
2 bar alussa	3,3	-	-	-
4 bar	3,4	-	-	-
2 bar lopussa	3,6	-	-	-

Esimerkkilaskelmat on esitetty A membraanille kuusiuutteen suodatuksessa paineelle 2 bar alussa.

Permeaattivuo laskettiin kaavalla (2).

$$P = \frac{P_{ka}}{1000 \frac{\text{g}}{\text{kg}} \cdot A} \cdot 60 \frac{\text{min}}{\text{h}} = \frac{4,60 \frac{\text{g}}{\text{min}}}{1000 \frac{\text{g}}{\text{kg}} \cdot 0,045 \text{ m}^2} \cdot 60 \frac{\text{min}}{\text{h}} = 6 \frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \text{ h}}$$

Membraanin likaantuminen laskettiin vesivuon arvoista kaavalla (1).

$$F = \frac{J_{ennen} - J_{jälkeen}}{J_{ennen}} \cdot 100 = \frac{(103 - 24) \frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \text{ h}}}{103 \frac{\text{kg}}{\text{m}^2 \text{ h}}} \cdot 100 = 76 \%$$

Näytteen ligniinipitoisuus laskettiin kaavalla (3). Esimerkissä on käytetty 205 nm:llä mitattua arvoa.

$$c = \frac{A_{abs}}{a_{abs} \cdot b} \cdot K = \frac{2,3945}{128 \frac{\text{L}}{\text{g cm}} \cdot 1 \text{ cm}} \cdot 50 = 0,94 \frac{\text{g}}{\text{L}}$$

Johtokyvyn, TOC:n ja ligniinin retentiot laskettiin kaavalla (4).

$$R(\text{johtokyky}) = \left(1 - \frac{c_p}{c_f}\right) \cdot 100 = \left(1 - \frac{383,7 \frac{\mu\text{S}}{\text{cm}}}{467,7 \frac{\mu\text{S}}{\text{cm}}}\right) \cdot 100 = 18 \%$$

$$R(\text{TOC}) = \left(1 - \frac{c_p}{c_f}\right) \cdot 100 = \left(1 - \frac{2669 \frac{\text{mg}}{\text{L}}}{4479 \frac{\text{mg}}{\text{L}}}\right) \cdot 100 = 40 \%$$

$$R(\text{lignini}) = \left(1 - \frac{c_p}{c_f}\right) \cdot 100 = \left(1 - \frac{0,94 \frac{\text{g}}{\text{L}}}{1,25 \frac{\text{g}}{\text{L}}}\right) \cdot 100 = 25 \%$$