

LAPPEENRANNAN TEKNILLINEN YLIOPISTO  
Teknillinen tiedekunta  
Kemiantekniikan koulutusohjelma  
Teknillisen kemian laboratorio  
Kandidaatintyö

## **Hartsin likaantuminen ja kestävyys mustalipeän fraktioinnissa kokoekskluusiokromatografialla**

Tekijä:

Teemu Puustinen

0340769

18.9.2013

## Tiivistelmä

Tekijä: Teemu Puustinen  
Nimi: Hartsin likaantuminen ja kestävyys mustalipeän fraktioinnissa kokoekskluusiokromatografialla  
Osasto: LUT Kemia  
Vuosi: 2013

Kandidaatintyö, Lappeenrannan teknillinen yliopisto, 45 sivua, 16 kuvaa, 6 taulukkoa, 6 liitettä

Hakusanat: Mustalipeä, hydroksihapot, kokoekskluusiokromatografia, likaantuminen

Sellunkeiton sivutuotteena syntyvä mustalipeä sisältää arvokkaita orgaanisia yhdisteitä, kuten hydroksihappoja. Toistaiseksi hydroksihapot on käytetty muun mustalipeän tavoin sellutehtaan lämmöntuotantoon. Hydroksihappojen merkitys lämmöntuotannon kannalta on kuitenkin pieni verrattuna mustalipeän sisältämään ligniiniin. Viime vuosina kiinnostus hydroksihappoja kohtaan on kasvanut sillä ne voisivat toimia lähtöaineena monille kemikaaleille, joiden valmistukseen käytetään perinteisesti fossiilisia polttoaineita.

Hydroksihappoja voidaan erottaa mustalipeästä useilla eri menetelmillä. Erotukseen soveltuvia menetelmiä ovat esimerkiksi ioniekskluusiokromatografia, kalvosuodatus ja kiteytys sekä kokoekskluusiokromatografia. Kromatografisissa menetelmissä käytetyt hartsit ja kalvosuodatuksessa käytettävät kalvot ovat kuitenkin alttiita eri yhdisteiden aiheuttamalle likaantumiselle.

Tämän työn kirjallisuusosassa käsitellään mustalipeän koostumusta sekä mustalipeän sisältämiä hydroksihappoja ja niiden käyttökohteita. Lisäksi kirjallisessa osassa on kuvattu aikaisemmin tutkittuja menetelmiä hydroksihappojen erottamiseksi mustalipeästä. Viimeisin menetelmä mustalipeän fraktioimiseksi on kokoekskluusiokromatografia. Työssä on kuvattu kokoekskluusiokromatografian periaate ja selvitetty menetelmän soveltuvuutta mustalipeän fraktiointiin. Lisäksi on käsitelty kromatografisissa menetelmissä käytettyjen hartsien likaantumista, likaantumisen vaikutusta erotustehokkuuteen ja likaantumisen ehkäisyä.

Kokeellisessa osassa käsitellään hydroksihappojen erotusta mustalipeästä kokoekskluusiokromatografialla sekä kokoekskluusiokromatografiassa käytettävän hartsin likaantumista ja kestävyyttä. Työssä selvitettiin toistokokein likaantumisen vaikutusta hartsin erotuskykyyn käsitellyn mustalipeän määrän kasvaessa. Malliaineena käytettiin ultrasuodatettua soodakeitettyä mustalipeää. Tulosten perusteella hartsin likaantuminen ei vaikuttanut hydroksihappojen erotukseen mustalipeästä. Kestävyyskokeissa hartsin vesiretentiossa ei havaittu mittausten perusteella johdonmukaista muutosta. HPLC-analyyysien perusteella huomattiin liuoksista kuitenkin mahdollisia hartsin hajoamistuotteita, joita ei kuitenkaan pystytty tunnistamaan.

## **Abstract**

Author: Teemu Puustinen  
Title: Fouling and durability of the resin in fractionation of black liquor using size-exclusion chromatography  
Department: LUT Chemistry  
Year: 2013

Bachelor's thesis, Lappeenranta University of Technology, 45 pages, 16 figures, 6 tables, 6 attachments

Key words: Black liquor, hydroxy acids, size-exclusion chromatography, fouling

Black liquors from alkaline pulping processes contain various valuable organic compounds like hydroxy acids. Thus far these compounds have been burned with the black liquor in order to produce energy. However the heat value of the hydroxy acids is very low. During the recent years the interest towards hydroxy acids has increased because they could be used as feedstocks for various chemicals that have been traditionally produced from fossil fuels.

Hydroxy acids can be separated from black liquor using various methods like ion-exclusion chromatography, combination of membrane separation and crystallization, and size-exclusion chromatography. Used separation mediums like membranes and resins are however susceptible to fouling caused by various compounds.

In the literature part of this paper the composition of black liquor, hydroxy acids and their usage and the methods of separating them from black liquor are discussed. Latest method to separate hydroxy acids from black liquor is size-exclusion chromatography. The principles of size-exclusion chromatography and its aptitude to fractionate black liquor are also examined. Furthermore the fouling of the resins used in chromatographic separations, the effects of the fouling to the separation and possibilities to avoid fouling are studied.

In the experimental part of the paper the separation of hydroxy acids from black liquor using size-exclusion chromatography, and fouling and durability of the used resin are studied. The effect of fouling to the separation efficiency was studied in repetition experiments. Ultra filtrated soda black liquor was used as model solution in the experiments. Fouling did not have effect on the separation efficiency during experiments. Either consistent change in water retention of the resin was not observed during durability experiments. However possible degradation products of the resin were found in HPLC-analysis of the alkaline solutions used in the experiments. Unfortunately compounds found in the HPLC-analysis could not be identified.

## Symboliluettelo

$A$	Absorbanssi
$c$	Konsentraatio, mol/L
$g$	Putoamiskiihtyvyyys, m/s <sup>2</sup>
$h$	Korkeus, m
$m_{\text{H}_2\text{O}}$	Hartsiin sitoutuneen veden massa, g
$m_{\text{K,H}}$	Kuivan hartsin massa, g
$P$	Paine, Pa
$q_m$	Massavirta, g/min
$R$	Vesiretentio
$t$	Aika, min
$V$	Tilavuus, BV, petitilavuus
$V_{\text{void}}$	Tyhjättilavuus, ml
$w$	Virtausnopeus, m/s
$\kappa$	Johtokyky, $\mu\text{S}/\text{cm}$
$n$	Taitekerroin
$\rho$	Tiheys, Kg/m <sup>3</sup>
$\Delta P$	Painehäviö, Pa

## Sisällys

1	Johdanto.....	2
I	Kirjallinen osa .....	3
2	Mustalipeä sellunkeitossa.....	3
2.1	Keittoprosessit.....	3
2.1.1	Sulfaattiprosessi .....	3
2.1.2	Soodaprosessi .....	4
2.2	Mustalipeän koostumus.....	5
2.2.1	Sulfaattimustalipeä.....	5
2.2.2	Soodamustalipeä.....	7
3	Hydroksihapot ja niiden käyttö .....	9
4	Hydroksihappojen erotus mustalipeästä.....	10
4.1	Kalvosuodatus ja kiteytys .....	13
4.2	Kromatografinen erotus .....	14
4.2.1	Ioniexklusiokromatografia.....	15
4.2.2	Kokoexklusiokromatografia .....	16
5	Hartsien kestävyys ja likaantuminen kromatografisessa erotuksessa .....	17
5.1	Orgaaninen likaantuminen .....	18
5.2	Epäorgaaninen likaantuminen.....	20
5.3	Hartsin pesu.....	21
5.4	Likaantumisen ehkäisy.....	22
II	Kokeellinen osa .....	23
6	Koejärjestely.....	23
6.1	Syötön koostumustiedot.....	23
6.2	Likaantumiskoe .....	24
6.3	Hartsin kestävyys .....	25
6.4	Analyysit .....	25
7	Tulokset.....	26
7.1	Laitteiston tyhjätilavuus .....	26
7.2	Likaantumiskoe .....	27
7.2.1	Pulssit .....	27
7.2.2	Pedin huokoisuus.....	35
7.2.3	Pedin painehäviö .....	35
7.3	Hartsin kestävyys .....	36
8	Johtopäätökset .....	38
	Lähteet.....	41
	Liitteet .....	45

## 1 Johdanto

Selluteollisuuden sivutuotteena syntyy miljoonia tonneja arvokkaita yhdisteitä, kuten hydroksihappoja, joita olisi mahdollista hyödyntää nykyistä paremmin. Normaalisti ne poltetaan mustalipeän mukana soodakattilassa energian tuottamiseksi. Teollisuudessa ollaan kuitenkin nykyään yhä kiinnostuneempia hydroksihappojen ja muiden sivutuotteiden uusista tehokkaammista käyttömahdollisuuksista. Tämän takia pyritään kehittämään menetelmiä niiden erottamiseksi sellutehtaiden sivutuotevirroista.

Tämän työn kirjallisessa osassa käydään läpi mustalipeän koostumus, hydroksihapot sekä niiden mahdolliset käyttökohteet. Lisäksi tarkastellaan mustalipeän fraktiointia eri menetelmillä hydroksihappojen erottamiseksi. Käsiteltävät menetelmät ovat kalvosuodatus ja kiteytys, ionieksklusiokromatografia ja kokoeksklusiokromatografia. Lopuksi käsitellään kromatografiassa käytettävien hartsien likaantumista ja pyritään selvittämään yleisimmät likaantumista aiheuttavat komponentit ja likaantumismekanismit.

Työn kokeellisessa osassa tutkitaan kokoeksklusiokromatografiassa käytettävän hartsin likaantumista ja kestävyyttä. Tarkoituksena on selvittää, miten hartsin likaantuminen vaikuttaa sen erotuskykyyn ja saatavan tuotteen laatuun. Hartsin likaantumista tutkitaan ajamalla peräkkäisiä pulsseja mustalipeää erotuskolonnin läpi. Lisäksi pyritään selvittämään mahdolliset likaavat yhdisteet ja likaantumismekanismi. Kokeissa malliaineena käytetään ultrasuodatettua soodakeitettyä mustalipeää. Hartsin kestävyyttä alkalisissa olosuhteissa tutkitaan altistamalla hartsia eriväkevyisille natriumhydroksidiliuoksille. Kokeissa pyritään selvittämään hartsin kestävyys ja mahdolliset hajoamistuotteet.

## **I Kirjallinen osa**

### **2 Mustalipeä sellunkeitossa**

Mustalipeää saadaan sivutuotteena sellunvalmistusprosessin massanpesuvaiheesta, jossa keitetty massa pestään käytetyn keittolipeän erottamiseksi sellusta [1]. Pesusta saatava jäteliemi eli mustalipeä on keittoprosessissa reagoinutta valkolipeää. Siihen on keitossa liennut puun orgaanisia yhdisteitä, kuten ligniiniä, uuteaineita, hemiselluloosaa ja pieniä määriä selluloosaa [1]. Musta väri johtuu lipeään liuenneista, alkalien värjäämistä ligniiniyhdisteistä [2]. Mustalipeä johdetaan haihduttamon kautta soodakattilalle, jossa se käytetään lämmöntuottoon sekä keittokemikaalien regenerointiin. Mustalipeän sisältämät arvokkaat orgaaniset yhdisteet, kuten hydroksihapot, jäävät tällöin hyödyntämättä [3].

#### **2.1 Keittoprosessit**

Kemiallisen keiton tarkoituksena on poistaa keitettävästä hakkeesta lämmön ja kemikaalien avulla kuituja sitovaa ligniiniä [2]. Lisäksi puusta pyritään poistamaan puun uuteaineita, jotka saattavat aiheuttaa ongelmia muualla prosessissa [2]. Massanvalmistusmenetelmistä sulfaattimenetelmä on nykyisin yleisimmin käytetty [2]. Muita massanvalmistusmenetelmiä ovat sulfiitti- ja soodamenetelmät.

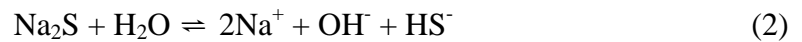
##### **2.1.1 Sulfaattiprosessi**

Sulfaattikeitto on nykyisin yleisin massanvalmistusmuoto paperiteollisuudessa. Tähän on vaikuttanut menetelmän sopivuus erilaisille puu- ja kuitu- raaka-aineille, erinomaiset tuotteena saatavan selluloosan lujuusominaisuudet ja tehokas keittokemikaalien talteenotto [4].

Keittokemikaalina sulfaattikeitossa käytetään valkolipeää eli natriumhydroksidin (NaOH) ja natriumsulfidin ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) seosta. Seos sisältää myös muita natriumsuoloja, kuten natriumsulfaattia ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) ja natriumkarbonaattia

( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) sekä pieniä pitoisuuksia sulfiitteja, klorideja ja kalsiumyhdisteitä. Keitossa käytettävän valkolipeän väkevyys vaihtelee välillä 140–170 g/l vaikuttavaa alkalia natriumhydroksidina [2]. Keittolämpötila vaihtelee välillä 150–170 °C [2].

Keitossa natriumhydroksidi pilkkoo ligniiniä ja natriumsulfidi nopeuttaa keittoreaktiota sekä vähentää selluloosan liukenemistä lipeään. Sulfaatti- ja karbonaattiyhdisteet eivät osallistu suuressa määrin keittoreaktioihin [2]. Natriumhydroksidin ja natriumsulfidin keittoreaktiot on esitetty alla.



### 2.1.2 Soodaprosessi

Soodaprosessissa käytetään keittokemikaalina emäksistä lipeää kuten sulfaattiprosessissakin. Prosessit eroavat toisistaan siinä, että soodaprosessissa käytetään keittokemikaalien regenerointiin natriumkarbonaattia sulfaattiprosessissa käytettävän natriumsulfaatin sijaan [5]. Soodakeitossa keittolipeä koostuu natriumhydroksidista ja pienestä määrästä natriumkarbonaattia ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Rikkiyhdisteitä keitossa ei käytetä [5]. Joissain tapauksissa soodaprosessissa käytetään lisäaineena antrakinonia (AQ). Nykyisin soodaprosessia käytetään pääasiassa puuvapaiden raaka-aineiden keittoon.

Koska keittolipeässä ei ole natriumsulfidia vähentämässä selluloosan liukoisuutta, soodakeitossa puuyhdisteitä liukenee lipeään huomattavasti enemmän kuin sulfaattiprosessissa. Soodakeitossa ligniini ei myöskään pilkkoudu yhtä pienimolekyyliseksi ainejakeeksi kuin vastaavassa sulfaattikeitossa. Tämä johtuu siitä, että sulfaattikeitossa vaikuttavaa vahvaa vetysulfidinukleofilia ei soodakeitossa pääse syntymään [4].



## 2.2 Mustalipeän koostumus

Mustalipeä sisältää pääasiassa keittokemikaaleista peräisin olevia epäorgaanisia yhdisteitä, kuten natriumsuoloja ja rikkiyhdisteitä [2]. Lisäksi mustalipeä sisältää pieniä määriä puusta peräisin olevaa ainesta, kuten typpeä, kalsiumia, fluoria, rautaa, alumiinia ja silikaa. Prosessiin kuulumattoman aineen osuus mustalipeän kuiva-aineesta on tyypillisesti noin 0,1–0,3 % [6].

Mustalipeän kuiva-ainepitoisuus massan pesun jälkeen on normaalisti 14–18 %. Puusta liunneen orgaanisen aineksen osuus on noin 60 % mustalipeän kuiva-aineesta [1]. Mustalipeän koostumus voi kuitenkin vaihdella huomattavasti keittoprosessin olosuhteista, prosessissa käytetyistä raaka-aineista ja keittokemikaaleista sekä laitteista ja lipeän keiton jälkeisestä käsittelystä riippuen [6].

Keiton aikana noin puolet puun kuiva-aineesta liukenee keittoliemeen. Koska keittovaiheessa tapahtuva puun delignifioituminen ei ole selektiivistä, myös osa selluloosasta sekä suuri osa puun muista hiilihydraateista hajoaa alifaattisiksi karboksyylihapoiksi. Syntyvät karboksyylihapot ovat pääasiassa hydroksimonokarboksyylihappoja sekä muurahais- ja etikkahappoa [4]. Mustalipeän korkean pH:n takia orgaaniset hapot esiintyvät täysin liunneina natriumsuoloina [7].

### 2.2.1 Sulfaattimustalipeä

Sulfaattiprosessissa keittokemikaalina käytettävästä natriumsulfidista johtuen mustalipeä sisältää rikkiyhdisteitä, jotka ovat pääasiassa natriumin ja rikin yhdisteitä, kuten NaHS,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  ja  $\text{Na}_2\text{S}_x$ . Mustalipeän kuiva-aine sisältää näitä yhdisteitä noin 9 massaprosenttia [6]. Taulukossa I on esitetty eräs esimerkki mänty- ja koivusulfaattimustalipeän suhteellisista koostumuksista. Rikkiyhdisteitä ei tässä taulukossa ole mainittu vaan ne on taulukkoa laskettaessa otettu huomioon eri yhdisteinä.

Taulukko I Mänty- ja koivusulfaattimustalipeän suhteellinen koostumus [8].

Yhdiste	Mäntysulfaatti- mustalipeä	Koivusulfaatti- mustalipeä
Ligniini	43,2	31,8
Alifaattiset karboksyylihapot	30,7	35,2
Muut orgaaniset yhdisteet	3,0	5,3
Natriumyhdisteet	17,3	16,4

Taulukon I esimerkin mukaan sulfaattikeitetty mäntylipeä sisältää koivulipeää enemmän ligniiniä. Lehtipuuligniinin on todettu pilkkoutuvan sekä sulfaatti-, että soodakeitoissa havupuuligniiniä pienemmäksi [4]. Ero mustalipeiden ligniinipitoisuuksissa johtuu raaka-ainepuiden erilaisista ligniinipitoisuuksista [3]. Alifaattisia karboksyylihappoja on koivulipeässä taulukon I perusteella enemmän kuin mäntylipeässä. Koivu-sulfaattimustalipeä sisältää myös muita puusta liuenneita orgaanisia yhdisteitä mäntylipeää enemmän. Esimerkiksi glukomannaanit pilkkoutuvat keitossa ksylaaneja nopeammin [4]. Lehti- ja havupuiden erilaisten hemiselluloosakoostumuksen takia lehtipuista liukenee keitossa yleensä enemmän polysakkarideja kuin vastaavassa havukeitossa [4].

Taulukossa II on esitetty esimerkki mänty- ja koivusulfaattimustalipeän sisältämän alifaattisten karboksyylihappojen muodostaman jakeen suhteellisesta koostumuksesta. Sekä mänty-, että koivumustalipeässä esiintyvät alifaattiset karboksyylihapot ovat pääasiassa monokarboksyylihappoja. Kummassakin tapauksessa noin 90 % happo-osuudesta on monokarboksyylihappoja, jolloin vastaavasti dikarboksyylihappoja esiintyy vain vähän [4].

Taulukko II Mänty- ja koivu-sulfaattimustalipeän alifaattisen karboksyylihappojakeen suhteellinen koostumus [8].

Yhdiste	Mäntysulfaatti- mustalipeä	Koivusulfaatti- mustalipeä
Monokarboksyylihapot	89,1	89,7
Muurahaishappo	23,0	15,5
Etikkahappo	15,3	33,7
Glykolihappo	7,7	3,1
Maitohappo	8,9	6,0
Hydroksibutaanihappo	2,8	11,4
Deoksitetraanihappo	0,2	0,9
Dideoksipentaanihappo	6,6	2,1
Deoksipentaanihappo	1,6	0,9
Xyloisosakkariinihappo	0,9	8,7
Dideoksiheksaanihappo	0,7	0,2
Anhydroglukoisosakkariinihappo	0,9	0,2
Glukoisosakkariinihappo	20,5	7,0
Dikarboksyylihapot	5,4	5,7
Tunnistamattomat yhdisteet	5,5	4,6

Taulukon II mukaan eri raaka-aineesta keitettyjen sulfaattimustalipeöiden välillä suurimmat erot happojakeen koostumuksessa ovat muurahais-, etikka-, hydroksibutaani-, xyloisosakkariini- (XISA) ja glukoisosakkariinihappojen (GISA) kohdalla. Erot happofraktion koostumuksissa johtuvat raaka-ainepuiden erilaisista hiilihydraattikoostumuksista [4].

### 2.2.2 Soodamustalipeä

Soodamustalipeää saadaan soodaprosessin massanpesuvaiheen sivutuotteena. Soodaprosessissa voidaan käyttää lisäaineena antrakinia. Sen on todettu kasvattavan pienimolekyylisten alifaattisten happojen määrää ja vastaavasti vähentävän suurimolekyylisten happojen määrää [4]. Antrakinin on huomattu auttavan ligniinin depolymeroitumista vain vähän [4].

Soodamustalipeän ominaisuudet ja koostumus eroavat hieman sulfaattimustalipeästä. Taulukossa III on esitetty eräs esimerkki mänty- ja koivu-sooda-AQ-mustalipeän suhteellisesta koostumuksesta.

Taulukko III Mänty- ja koivusooda-AQ-mustalipeän suhteellinen koostumus [8].

Yhdiste	Mäntysooda- AQ-mustalipeä	Koivusooda- AQ-mustalipeä
Ligniini	36,8	32,6
Alifaattiset karboksyylihapot	31,7	34,8
Muut orgaaniset yhdisteet	9,0	12,9
Natriumyhdisteet	17,0	16,5

Taulukon III perusteella mäntysoodamustalipeässä on hieman enemmän ligniiniä kuin koivusoodamustalipeässä. Kuten sulfaattikeitossa, myös tämän soodakeittoesimerkin tapauksessa alifaattisia karboksyylihappoja on koivulipeässä hieman enemmän. Lisäksi myös muita orgaanisia yhdisteitä on koivumustalipeässä havulipeää enemmän.

Taulukossa IV on esitetty esimerkki mänty- ja koivusooda-AQ-mustalipeän sisältämän alifaattisten karboksyylihappojen muodostaman ainejakeen suhteellisesta koostumuksesta.

Taulukko IV Mänty- ja koivusooda-AQ- mustalipeän alifaattisten karboksyylihappojen suhteellinen koostumus [8].

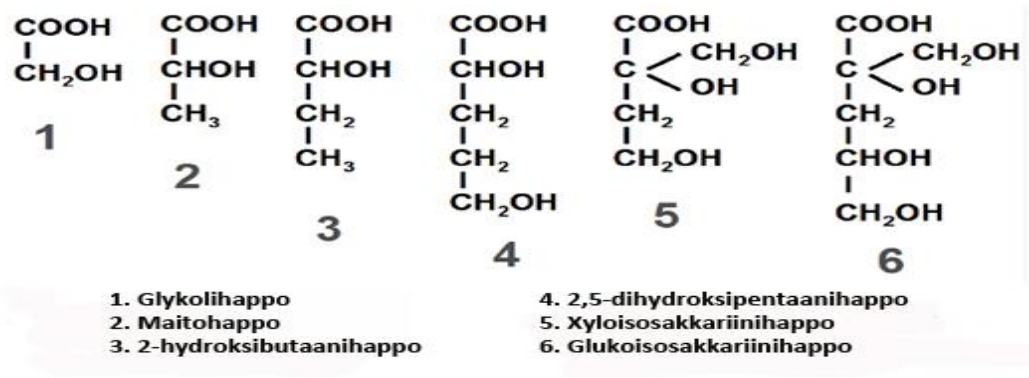
Yhdiste	Mäntysooda-AQ- mustalipeä	Koivusooda-AQ- mustalipeä
Monokarboksyylihapot	87,6	88,2
Muurahaishappo	15,5	14,7
Etikkahappo	14,8	36,2
Glykoli happo	6,9	4,0
Maitohappo	9,6	5,6
Hydroksibutaanihappo	2,8	7,3
Deoksitetraanihappo	1,0	2,0
Dideoksipentaanihappo	5,4	1,7
Deoksipentaanihappo	4,4	1,9
Xyloisosakkariinihappo	1,1	7,4
Dideoksiheksaanihappo	1,7	0,4
Anhydroglukoisosakkariinihappo	1,4	0,2
Glukoisosakkariinihappo	23,0	6,8
Dikarboksyylihapot	7,4	7,9
Tunnistamattomat yhdisteet	5,0	3,9

Taulukon IV mukaan suurimmat erot happojakeen koostumuksessa ovat etikka-, hydroksibutaani-, dideoksipentaani-, xyloisosakkariini- ja glukoisosakkariinihappojen määrissä. Koivusoodalipeä sisältää näistä etikkahappoa,

hydroksibutaanihappoa ja xyloisosakkariinihappoa mäntylipeää enemmän. Verrattaessa taulukkoja II ja IV keskenään huomataan soodalipeässä olevan monokarboksyylihappoja sulfaattilipeää vähemmän. Dikarboksyylihappoja on puolestaan soodalipeässä enemmän.

### 3 Hydroksihapot ja niiden käyttö

Mustalipeän sisältämät alifaattiset karboksyylihapot voidaan jakaa haihtuviin happoihin sekä hydroksihappoihin [3]. Mustalipeä sisältää kuitenkin myös heikommin haihtuvia happoja kuten esimerkiksi oksaalihappoa [9], jonka kiehumispiste on noin 150-160 °C. Haihtuvia happoja ovat muurahais- ja etikkahappo. Hydroksihapot ovat yhden tai useamman hydroksyyli ryhmän sisältävistä mono- ja dikarboksyylihappoja [3]. Hydroksihapot syntyvät peeling-reaktion seurauksena. Reaktiossa hiilihydraattiketjun päästä lohkeaa monosakkaridisyksikkö kerrallaan. Tuloksena syntyy ensisijaisesti alifaattisia karboksyylihappoja [9]. Hydroksihapoista 70–80 % syntyy keitossa jo keittolämpötilan nostovaiheen aikana [3]. Tärkeimmät mustalipeän sisältämät hydroksihapot ja niiden molekyylikaavat on esitetty kuvassa 1.



Kuva 1. Tärkeimmät mustalipeän sisältämät hydroksihapot ja niiden molekyylikaavat [10].

Viime vuosien aikana kiinnostus mustalipeän sisältämiä hydroksihappoja kohtaan on kasvanut. Aikaisemmin hydroksihapot on käytetty muun mustalipeän tavoin lämmöntuottamiseen [7]. Korkean happipitoisuuden takia hydroksihappojen lämpöarvo on kuitenkin vain neljännes mustalipeän orgaanisen aineksen tehollisesta lämpöarvosta [3]. Nykyaikaisten sulfaattiselutehtaiden ollessa

energian kannalta enemmän kuin omavaraisia olisi mahdollista ottaa hydroksihapot talteen ainakin osittain ja hyödyntää muuten kuin polttoainekäytössä [3].

Hydroksihappoja voitaisiin käyttää yksittäisinä komponentteina tai seoksina monissa eri sovelluksissa. Hydroksihappojen hyödyntämisen etuina olisivat esimerkiksi riippumattomuus fossiilisista raaka-aineista sekä biohajoavuus. Hydroksihappoja pelkistämällä voitaisiin valmistaa polyalkoholeja, hapettamalla polykarboksyylihappoja, ja esteröimällä emulgointiaineita [11]. Hydroksihappoja käytetään jo kosmetiikassa erilaisissa ihonhoitotuotteissa [12].

Glykoli- ja maitohappoa käytetään sellaisenaan tai johdannaisinaan tekstiili-, nahka-, elintarvike- ja rehuteollisuudessa. Esimerkiksi maitohappo on elintarviketeollisuudessa tärkeä säilöntäaine. Maitohappoa käytetään myös polymeerien raaka-aineena. Kompleksinmuodostamiskykynsä takia glykoli- ja maitohappo soveltuvat myös metallien käsittelyyn liittyviin käyttökohteisiin joihin myös näitä happoja suurimolekyyliisemmät hapot, kuten isosakkariinihapot, saattaisivat soveltua. Lisäksi glykoli- ja maitohapon esterit soveltuvat liuottimiksi, pehmentimiksi tai synteettisiksi hajusteiksi. [3]

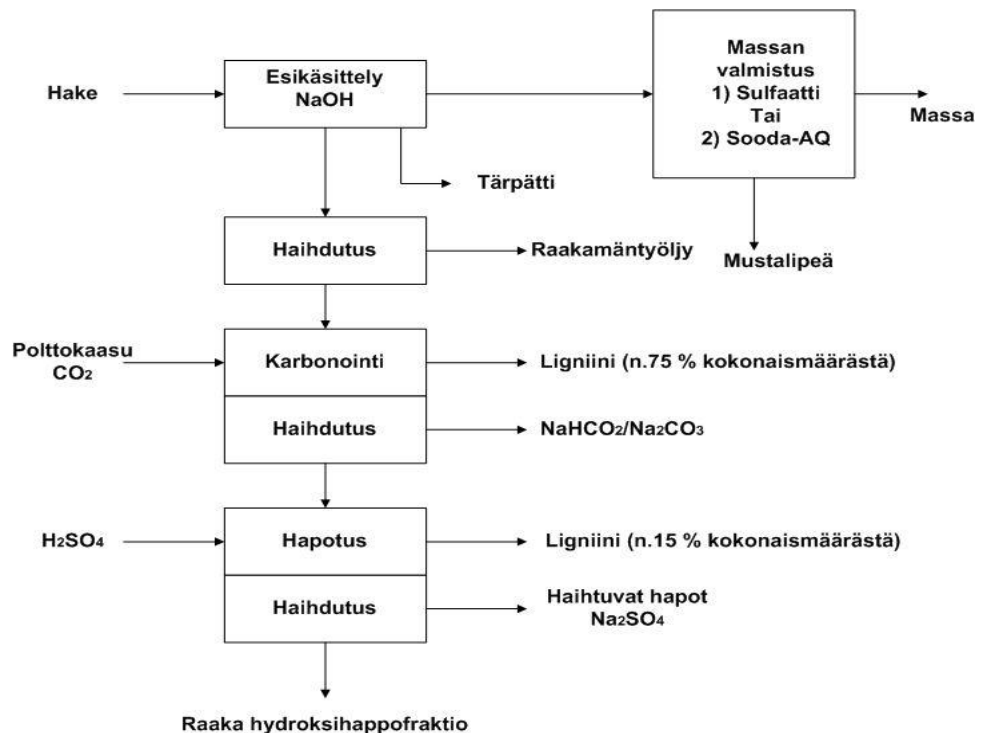
#### **4 Hydroksihappojen erotus mustalipeästä**

Hydroksihappojen erotusta mustalipeästä on tutkittu 1980-luvulta lähtien. Selektiivisen menetelmän puuttuessa hydroksihappojen natriumsuolojen erottamiseksi suoraan mustalipeästä, perustuvat toistaiseksi kehitetyt prosessit happorikasteen valmistamiseen erottamalla mustalipeästä ensin ligniini sekä epäorgaaniset suolat [3]. Näin syntyvä epäpuhdas happojae on mahdollista puhdistaa kromatografisin menetelmin, tai uuttamalla ja tislaamalla [3]. Eräs uusi lähestymistapa hydroksihappojen erotukseen mustalipeästä on kalvosuodatuksen ja kiteytyksen yhdistelmä [13]. Hydroksihappojen vapauttaminen natriumista ja niiden erottaminen voi olla mahdollista myös elektrodialyysillä [11].

Kehitettäessä prosessia hydroksihappojen erottamiseksi mustalipeästä on kuitenkin huomioitava, että sellunkeiton varsinaisen päätuotteen, selluloosan,

laatu ja lujuusominaisuudet eivät heikkene [11]. Erotusprosessi ei myöskään saa haitata tehtaan kemikaalikiertoa, joten voi olla, että vain osittainen hydroksihappojen talteenotto on mahdollista [3]. Kemikaalikiertoa voisi haitata esimerkiksi liiallinen rikkihapon käyttö mustalipeän hapotuksessa, jolloin keittoprosessin sulfiditeetti muuttuisi. Prosessiin lisättävän rikkimäärän tulisi vastata keittokemikaalikierron rikkihäviön määrää [3].

Hydroksihappojen erotus mustalipeästä on haastavaa pienten konsentraatioiden ja muiden mustalipeän sisältämien orgaanisten sekä epäorgaanisten yhdisteiden takia [13]. Hydroksihappoja onkin toistaiseksi saatu erotettua mustalipeästä vain laboratoriomittakaavassa [11]. Kuvassa 2 on esitetty esimerkki eräästä teoreettisesta prosessivaihtoehdosta, jolla hydroksihapot voitaisiin erottaa mustalipeästä sellunkeiton yhteydessä.



Kuva 2. Teoreettinen esimerkki mustalipeän fraktiointiprosessista [11].

Kuvan 2 prosessissa hake esikäsitellään 150 °C lämpötilassa alkalisessa liuoksessa puolen tunnin ajan. Esikäsitelystä saatava lipeä haihdutetaan 25–30 % kiintoainepitoisuuteen. Samalla lipeästä poistetaan mäntysuopaa. Tämän jälkeen lipeästä voidaan poistaa 75–80 % rikittömästä ligniinistä kaksivaiheisella

karbonointiprosessilla, jossa käytetään ensin polttokaasua ja sen jälkeen puhdasta hiilidioksidia. Ligniinin poiston jälkeen lipeä haihdutetaan  $\text{Na}_2\text{HCO}_3$ :a ja  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :a sisältävän fraktion kiteyttämiseksi. Tämän jälkeen voidaan hapottamalla poistaa suuri osa jäljellä olevasta ligniinistä sekä vapauttaa alifaattiset hapot natrium-muodostaan. Vesiliukoista ligniinifraktioita, joka sisältää pääasiassa ligniinimonomeerejä, ei kuitenkaan saada poistettua. Tämä fraktio käsittää noin 10 % kaikesta sulfaattiprosessin ligniinistä. Lopuksi poistetaan haihduttamalla muurahais- ja etikkahappo sekä syntynyt  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -fraktio. Jäljelle jää raaka hydroksihappofraktio. Esikäsitelty hake keitetään selluksi ja keitosta saatava mustalipeä käytetään lämmön tuottoon ja keittokemikaalien regenerointiin. [11]

Edellä kuvatussa prosessissa syntyy hydroksihappofraktion lisäksi suuria määriä sivutuotteita. Näistä sivutuotteista tärpättiä ja raakamäntyöljyä voidaan jatkojalostaa ja hyödyntää muualla. Karbonoinnin jälkeisestä haihdutusvaiheesta saatava  $\text{Na}_2\text{HCO}_3$ :a ja  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :a sisältävä fraktio on käyttökelpoista sellutehtaan kaustisointiprosessia varten [11]. Lisäksi haihtuvat hapot saadaan hyvin talteen ja niiden erottaminen toisistaan on mahdollista atseotrooppisella tislauksella [11].

Prosessissa syntyvä suuri  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -fraktio kuitenkin tuottaa ongelmia. Se on halpa materiaali ja kemiallisesti hyvin stabiili, joten sopivaa hyödyntämistapaa on vaikea löytää [11]. Elektrokemialliset kalvosuodatusprosessit, kuten elektrodialyysi saattaisivat kuitenkin tarjota mahdollisuuden  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -fraktion kierrättämiseen [11]. Ylimääräisen natriumsulfaatin syntyminen voitaisiin välttää tasapainottamalla esikäsitelystä kerättävän lipeän määrän tehtaalla tarvittavaan rikin määrään. Toisaalta samalla myös hydroksihappotuotannon kapasiteetti kärsisi huomattavan paljon [14].

Myös tuotteena saatavan hydroksihappofraktion puhdistaminen on haastavaa. Todennäköisesti hydroksihapot saataisiin erotettua vain muutamaa karkeaa fraktioon moolimassojen perusteella joko tislaamalla paineessa 0,067-0,173 kPa, tai ioniekskluusiokromatografisilla menetelmillä [11]. Prosessi ei vaikuttaisi keittokemikaalien regenerointiin ja keitosta saatavan mustalipeän lämpöarvo laskisi vain noin 2,5–3,5 % raaka-aineesta riippuen [14].



#### 4.1 Kalvosuodatus ja kiteytys

Ultrasuodatusta on jo pitkään käytetty sulfiittisellutehtailla lignosulfonaatin erottamiseksi mustalipeästä [15]. Lisäksi ligniiniä on saostettu mustalipeästä hiilidioksidin, rikkihapon tai klooridioksidin valmistuksesta peräisin olevan jätehapon avulla [15]. Viime aikoina kiinnostus hyödyntää ligniiniä biojalostusprosesseissa on kasvanut ja useita ultra- ja nanosuodatukseen perustuvia ligniinin talteenottomenetelmiä on kehitetty [15].

Kalvosuodatuksen soveltumista myös hydroksihappojen talteenottamiseksi on tutkittu. Niemi *et al.* [13] ovat kehittäneet hydroksihappojen erottamiseksi nelivaiheisen prosessin, joka perustuu kalvosuodatuksen ja kiteytyksen yhdistämiseen. Mustalipeän sisältämä ligniini tekee hydroksihappojen erottamisesta kiteyttämällä todella vaikeaa [13]. Kalvosuodatus ja kiteytys -menetelmän ensimmäisessä vaiheessa mustalipeä suodatetaan ultra- tai nanosuodatuskalvon läpi ligniinin erottamiseksi. Toisessa vaiheessa liuoksesta saostetaan ligniiniä happamissa olosuhteissa, jonka jälkeen sakka suodatetaan liuoksesta. Kolmannessa vaiheessa epäorgaaniset yhdisteet kiteytetään suodatetusta liuoksesta niiden erottamiseksi. Lopuksi seos suodatetaan nanosuodatuskalvolla hydroksihappofraktion erottamiseksi. Myöhempi erotus ja konsentroidi on mahdollista tehdä myös kromatografisesti. [13]

Kalvosuodatus ja kiteytys -menetelmässä ligniini erotetaan mustalipeästä ultra- tai nanosuodatuskalvojen avulla. Kalvojen avulla ligniini saadaan jaettua moolimassan mukaan määriteltyihin fraktioihin. Nämä ligniinifraktiot ovat puhtaampia kuin saostusmenetelmillä saadut fraktiot [13]. Ligniinin saostuksessa muodostuu kolloideja, jotka aiheuttavat ongelmia myöhemmissä prosessointivaiheissa. Muodostuneiden kolloidien takia mustalipeästä saostamalla poistettu ligniinifraktio sisältää epäpuhtauksia. Tässä tapauksessa epäpuhtaudet saattavat sisältää hydroksihappoja, jolloin erotusprosessiin syntyisi saantohäviöitä. Näiltä ongelmilta vältetään kalvoja käytettäessä. Kalvoilla saadaan poistettua suuri osa, jopa 78 %, mustalipeän sisältämästä ligniinistä [13]. Koska kalvoja käyttämällä ei saada kuitenkaan poistettua lipeästä kaikkea ligniiniä, suodatetusta lipeästä poistetaan loppu ligniini happamissa olosuhteissa saostamalla.

Tutkimuksen perusteella suurin osa epäorgaanisista keittokemikaaleista läpäisi kalvon ligniiniä erotettaessa [13]. Epäorgaanisten aineiden suuret pitoisuudet lipeässä kuitenkin haittaavat arvokkaiden yhdisteiden erottamista. Kiteyttämällä mustalipeää, josta on poistettu ligniini suodattamalla ja saostamalla, voidaan poistaa huomattava osuus epäorgaanisista suoloista. Kiteytyksen ja suodatuksen jälkeen tuloksena saadaan liuosta, jonka ligniinipitoisuutta on vähennetty 90–95 % ja epäorgaanisten yhdisteiden pitoisuutta 70–75 %. Tutkimuksen mukaan prosessista saatu tuote on seos muutamia karboksyylihappoja. Seos sisälsi eniten glukoisosakkariinihappoa, jota myös syöttöliuoksessa oli eniten [13]. Kalvosuodatuksen ja kiteytyksen yhdistäminen on tehokas menetelmä hydroksihappojen talteenottamiseksi mustalipeästä [13].

Kalvosuodatus prosesseissa saattaa kuitenkin ilmetä myös ongelmia. Kalvojen likaantumisen lisäksi esimerkiksi liuoksen pH-arvo saattaa aiheuttaa ongelmia kalvosuodatusprosesseissa. Kalvosuodatuksessa nanosuodatuskalvojen ominaisuuksien on huomattu muuttuvan pH:n muuttuessa. pH:lla on selvä vaikutus ionien retentioon suodatuskalvoilla [16]. pH:n kasvaessa kalvon sisäiset elektrostaattiset hylkimisvoimat kasvavat, jolloin sen huokoskoko kasvaa hieman. Siksi myös vuo kalvon läpi kasvaa pH:n kasvaessa. pH vaikuttaa myös kalvon hydrofobisuuteen ja varaukseen. [16] Muutokset kalvon ja erotettavien aineiden ominaisuuksissa voivat vaikuttaa erotuskykyyn jolloin esimerkiksi käsiteltävän liuoksen pH on valittava tarkasti.

## **4.2 Kromatografinen erotus**

Hydroksihappoja voidaan erottaa mustalipeästä ionieksklusiokromatografialla sekä kokoeksklusiokromatografialla. Käytettäessä ionieksklusiokromatografisia menetelmiä, on hydroksihapot ensin vapautettava natrium-muodostaan esimerkiksi rikkihapolla [7]. Preparatiivisesta kokoeksklusiokromatografiasta mustalipeän fraktioimiseksi on toistaiseksi vasta vähän julkaisuja. Mustalipeän koostumusta ja molekyyli-massajakaumia on kuitenkin tutkittu analyttisellä kokoeksklusiokromatografialla muiden tutkimusten yhteydessä [17,18]. Lisäksi

mustalipeistä erotettuja ligniininäytteitä on tutkittu kokoekskluusiokromatografialla [19-21].

#### 4.2.1 Ioniekskluusiokromatografia

Ioniekskluusiokromatografiassa yhdisteiden erottuminen perustuu Donnanin lakiin, jonka vaikutuksesta ionit jäävät hartsin ulkopuolelle, toisin kuin varauksettomat yhdisteet [7]. Donnanin tasapaino syntyy kahden faasin välille tilanteessa, jossa faasien välillä on yhtä tai useampaa läsnä olevaa ionista yhdistettä läpäisemätön rajapinta, yleensä erotuskalvo. Varaukselliset yhdisteet jakautuvat epätasaisesti faasien ja rajapinnan välille. Samalla rajapinnan molemmin puolin syntyy ero osmoottisissa paineissa ja potentiaaleissa [22]. Aineiden erottumiseen ioniekskluusiokromatografiassa voi vaikuttaa kuitenkin myös adsorptio [7]. Ioniekskluusiokromatografiassa yhdisteiden erotukseen käytetään usein vahvasti happamia polystyreenisiä kationinvaihtajia, jotka ovat ristisilloitettu di-vinyylibentseenillä [7]. Teollisuudessa ioniekskluusioprosesseja käytetään esimerkiksi sokerien tuotannossa [7].

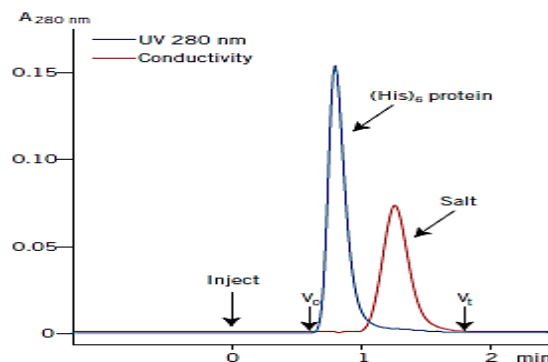
Koeolosuhteet vaikuttavat ioniekskluusiokromatografiseen erotukseen ja saattavat aiheuttaa ongelmia. Ioniekskluusiokromatografiassa molekyylien vuorovaikutus varatun hartsin kanssa riippuu niiden kokonaisvarauksesta, varaustiheydestä sekä pintavarauksjakaumasta [23]. Molekyylien pintavarauks riippuu ympäristön pH:sta. Näin ollen halutun tuloksen saamiseksi eluentin pH-arvo ja ionivahvuus on valittava tarkasti. Menetelmän selektiivisyys riippuu hartsin funktionaalisten ryhmien lukumäärästä ja luonteesta, sekä koeolosuhteista, kuten pH:sta, ionivahvuudesta ja virtausolosuhteista. Vahvojen ioninvaihtajien ioninvaihtokapasiteettiin pH:n muutos ei vaikuta [23].

Hydroksihappoja on erotettu soodamustalipeästä pilot-mittakaavassa ioniekskluusiokromatografialla [7]. Erotus tehtiin käyttäen vahvasti hapanta  $H^+$  -muotoista polystyreenikationinvaihtohartsia kahdessa vaiheessa eri kolonneilla, joiden tilavuudet olivat 1 ja 0,2 m<sup>3</sup> [7]. Esikäsitteilynä mustalipeä oli ensin haihdutettu 30–35 massaprosenttiin ja happamoitu rikkihapolla ligniinin saostamiseksi sekä hydroksihappojen vapauttamiseksi [7]. Lipeänäytteet saatiin

erotettua kahdeksi eri fraktioksi, jotka sisälsivät pääasiassa hydroksihappoja ja natriumsulfaattia [7]. Tutkimuksen mukaan ionieksklusiokromatografia on varteenotettava menetelmä hydroksihappojen erottamiseksi mustalipeästä. Samaa ioninvaihtohartsia pystyttiin käyttämään useampaan erotukseen ilman hartsin regenerointia syöttöliuoksen pH:n ja ligniinipitoisuuden ollessa alhaiset [7].

#### 4.2.2 Kokoeksklusiokromatografia

Kokoeksklusiokromatografia sopii hyvin pH:n, metalli-ioni konsentraatioiden, yhteisvaikutustekijöiden tai olosuhteiden muutoksille herkkien biomolekyylien erotukseen [24]. Sen on todettu toimivan myös vedellä kyllästetyn kuusen höyrykäsittelystä saatavan liuoksen fraktiointiin ja ligniinipitoisuuden vähentämiseen [25]. Kokoeksklusiokromatografialla molekyylit saadaan erotettua toisistaan kokonsa perusteella kahteen tai useampaan fraktioon. Kuvassa 3 on esitetty tyypillinen kokoeksklusiokromatogrammi.

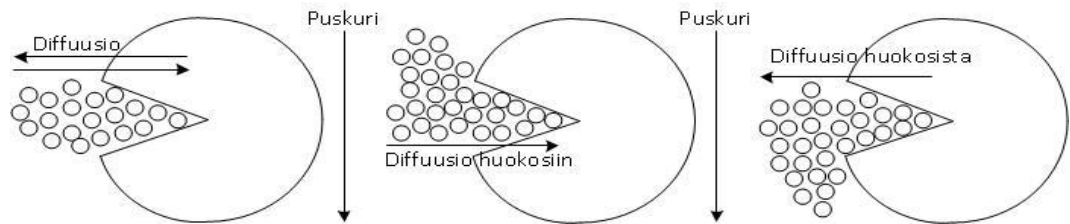


Kuva 3. Tyypillinen kromatogrammi kokoeksklusiokromatografiassa [24].

Kuvassa 3 on kaksi toisistaan erottunutta piikkiä. Piikit syntyvät eri yhdisteiden kulkeutuessa kolonnin läpi detektoreille eri ajassa. Yhdisteillä on siis erilainen retentioaika. Ensimmäinen piikki syntyy suurimolekyylisen proteiinin kulkeutuessa UV-detektorille. Toinen piikki aiheutuu pienempimolekyylisen suolan kulkeutuessa johtokykydetektorille suuremman yhdisteen jälkeen.

Kokoeksklusiokromatografiassa yhdisteiden erottuminen toisistaan perustuu molekyylien kulkeutumiseen hartsipartikkelien huokosiin. Huokosia suuremmat molekyylit jäävät niiden ulkopuolelle pienempien kulkeutuessa huokosiin [24].

Tämän takia pienemmät molekyylit viipyvät kolonnissa kauemmin, suurempien kulkeutuessa eluentin mukana nopeammin kolonnin läpi. Kuvassa 4 on esitetty molekyylien kulkeutuminen hartsin huokosiin. Kuvasta nähdään, kuinka osa molekyyleistä tunkeutuu huokosiin osan kulkeutuessa eluentin (kuvassa puskuriliuos) mukana hartsiartikkelin ohi.



Kuva 4. Molekyylien kulkeutuminen hartsiartikkelin huokosiin [24].

Mustalipeää fraktioitaessa hydroksihapot pyritään erottamaan natriumhydroksidista. Suuremman kokonsa takia hydroksihappojen natrium-suolat eivät mahdu hartsiartikkelien pienimpiin huokosiin. Tämän takia niillä on natriumhydroksidia lyhyempi retentioaika ja ne eluoituvat kolonnista aiemmin.

Hydroksihappojen erottaminen mustalipeästä kokoeksklusiokromatografialla on yksinkertaisempi prosessi kuin kalvosuodatuksen ja kiteytyksen yhdistelmä tai ionieksklusiokromatografia. Mustalipeästä ei esimerkiksi tarvitse poistaa ligniiniä saostamalla, koska kalvoerotuksella tehtävällä syöttöliuoksen esikäsitteilyllä saadaan ligniinipitoisuutta vähennettyä tarpeeksi. Hydroksihappoja ei myöskään tarvitse vapauttaa lisäämällä happoa, vaan ne voidaan ottaa talteen emäksisestä mustalipeästä natrium-suoloina. Erotuksessa saatava NaOH-fraktio voitaisiin käyttää uudestaan keittoprosessissa ilman regenerointia.

## 5 Hartsien kestävyys ja likaantuminen kromatografisessa erotuksessa

Erotusprosessissa hartsit saattavat altistua yhdisteille, jotka haittaavat hartsien erotuskykyä ja lyhentävät niiden käyttöikä. Mustalipeän tapauksessa todennäköisesti hartsin erotuskykyä eniten haittaava yhdiste on ligniini. Myös altistuminen vahvasti alkalisille liuoksille saattaa vaikuttaa hartsin toimintaan. Hartsien likaantumisesta on vain vähän julkaisuja, mutta kalvojen likaantumista

kalvotekniikan sovelluksissa on tutkittu ja niiden likaantumista voidaan verrata hartsien likaantumiseen.

Käytössä hartsit saattavat altistua yhdisteille, jotka voivat toimia likaavina tai hapettavina yhdisteinä tai likaantumista edistävinä katalyytteinä [26]. Nämä yhdisteet voivat olla peräisin käsiteltävästä liuksesta tai ioninvaihtohartsin regenerointiin käytettävästä huonolaatuisesta kemikaalista [26]. Joissain tapauksissa hartsi saattaa likaantua niin pahasti, että ainoa vaihtoehto on vaihtaa se uuteen. Usein kuitenkin pelkkä hartsin pesu sopivalla puhdistuskemikaalilla riittää palauttamaan hartsin erotuskyvyn [26]. Hartsia likaavat yhdisteet voivat olla joko orgaanisia tai epäorgaanisia [26].

Likaantuminen on suuri ongelma myös nanosuodatus- ja käänteisosmoosiprosesseissa, ja kalvojen likaantumista on tutkittu enemmän kuin hartsien likaantumista. Kalvotekniikassa likaantumiseen vaikuttavat tekijät ovat syötön sisältämien yhdisteiden ominaisuudet, kuten yhdisteiden koko, hydrofobisuus, varaustiheys ja isoelektrinen piste sekä liuosfaasin ominaisuudet, kuten pH, ionivahvuus ja metallien konsentraatio. Lisäksi likaantumiseen vaikuttavat kalvon ominaisuudet, kuten hydrofobisuus, varaustiheys, pinnan karheus ja huokoisuus [27]. Samojen tekijöiden voidaan olettaa aiheuttavan myös hartsien likaantumista.

## **5.1 Orgaaninen likaantuminen**

Orgaaninen likaantuminen on orgaanisen aineen kiinnittymistä esimerkiksi hartsiin, niin että hartsin toimintakyky heikkenee. Erityisesti anioninvaihtohartsit ovat herkkiä orgaaniselle likaantumiselle. Likaantumismekanismit orgaanisessa likaantumisessa hartseilla ovat adsorptio ja ioninvaihto [26]. Suurimolekyyliset orgaaniset yhdisteet tarttuvat hartsin aktiivisiin paikkoihin ja estävät muiden yhdisteiden pääsyn huokosiin. Ioninvaihtohartseista styreenipohjaiset hartsit likaantuvat akryylipohjaisia hartseja helpommin [28]. Akryylipohjaisilla hartseilla on suurempi hydrofiilinen rakenne jonka lisäksi suurimolekyylisten orgaanisten yhdisteiden on helpompi kulkea hartsin läpi sen alifaattisen rakenteen takia.

Lisäksi orgaaninen materiaali saadaan tehokkaasti irti akryylipohjaisista hartseista regeneroinnin yhteydessä [28].

Esimerkiksi luonnonvesiä prosessoitaessa anioninvaihtohartsin orgaaninen likaantuminen johtuu pääasiassa humushappojen ja kationinvaihtajien hajoamistuotteista. Luonnon vesien orgaaninen materiaali on pääasiassa puiden ja lehtien tai teollisuus- ja kotitalousjätteiden hajoamistuotteita [28]. Teollisuudesta peräisin olevat orgaaniset yhdisteet, kuten anioniset polymeerit, pesuaineet ja lignosulfonihapot voivat myös aiheuttaa hartsin likaantumisongelmia. Monet orgaaniset yhdisteet voivat myös muodostaa hartsia likaavia komplekseja useiden raskasmetallien, kuten raudan, kuparin ja mangaanin, kanssa [26].

Likaavat yhdisteet eivät kulje hartsin läpi, vaan kerääntyvät hartsin pinnalle estäen ionien pääsyn huokosiin. Likaantuminen johtaa hartsipedin kapasiteetin alenemiseen, ja halutun tuotteen laatu laskee. Lisäksi likaantuneen hartsin pesussa ja regeneroinnissa tarvittavan veden ja kemikaalien määrä kasvaa [28]. Orgaaninen materiaali tekee ioninvaihtohartsista hydrofobisen, jolloin hartsin vedensitomiskapasiteetti laskee. Tätä tulisi välttää, koska samalla myös huokostilavuus pienenee [28].

Hartsien likaantumista puuperäisiä liuoksia kuten mustalipeää käsiteltäessä ei ole tutkittu paljon. Palm ja Zacchi havaitsivat joidenkin käsiteltävän liuoksen yhdisteistä jäävän erotuskolonnein käsitellessään puuperäisiä liuoksia kokoeksklusiokromatografiolla [25]. Tässä tapauksessa kerätyn pesuliuoksen ruskean värin perusteella on oletettu, että kolonnein on jäänyt erotusvaiheessa ligniiniä. Tutkimuksen mukaan on jopa mahdollista, että käytetty hartsi olisi saturoitunut ligniinistä, jolloin suurempi osa jälkimmäisten ajojien ligniinistä olisi päässyt kolonnin läpi [25]. Hartsin likaantumiseen viittaa mahdollisesti myös pesuliuoksen kuiva-ainepitoisuuden kasvu pesun aikana. Tutkimuksen perusteella pesuliuoksen kuiva-ainepitoisuus nousi pesun aikana siitä huolimatta, että syöttöliuoksen ja kerättyjen fraktioiden välillä ei havaittu muutosta kuiva-ainepitoisuudessa. Pesuun on käytetty 2-painoprosenttista NaOH-liuosta [25]. Kuiva-ainepitoisuuden nousu voisi siis johtua myös hartsin hajoamisesta.

Kalvojen likaantumisen puuperäisiä hydrolysaatteja suodatettaessa on julkaistu tutkimuksia [29,30]. Puuperäiset hydrolysaatit sisältävät hemiselluloosaa, ligniiniä ja uuteaineita [29]. Puuperäisiä hydrolysaatteja suodatettaessa ligniinin sekä uuteaineiden hajoamistuotteilla on taipumusta muodostaa reaktiivisia liukenemattomia partikkeleita tai kolloideja, jotka saattavat aiheuttaa kalvojen likaantumista tukkimalla kalvon huokosia [29,30]. Huokosten tukkeutumista seuraa kakun tai geeli-kerroksen muodostuminen kalvon pinnalle [29]. Muodostunut kerros saattaa toimia ylimääräisenä kalvona aiheuttaen myös haluttujen tuotteiden suurempaa pidättäytymistä kalvoon tai likakerrokseen [29]. Puuperäisiä hydrolysaatteja suodatettaessa on huomattu likaantumisen johtuvia suuria muutoksia permeaattivuon arvoissa [29].

Hydrofobiset kalvot likaantuvat hydrofiilisiä kalvoja enemmän. Joidenkin kalvoja likaavien yhdisteiden on huomattu tekevän kalvosta hydrofiilisempiä. Nämä likaavat yhdisteet saattavat olla uuteaineita, joiden hydrofobisten ja hydrofiilisten osien kiinnittyessä kalvon pintaan, sen ominaisuudet muuttuvat [30]. Ilmiön takana voivat olla myös kalvoon tarttuneet fenoliset yhdisteet [30]. Kalvojen likaavista komponenteista on kuitenkin vaikea saada yksityiskohtaista tietoa, koska hydrolysaattien koostumus on mustalipeän tavoin hyvin monimutkainen [30].

## **5.2 Epäorgaaninen likaantuminen**

Hartsia likaavia epäorgaanisia aineita ovat esimerkiksi rauta-, mangaani-, alumiini-, magnesium- ja barium- ja pii-yhdisteet. Lisäksi myös kalsiumsulfaatti ja -karbonaatti voivat aiheuttaa epäorgaanista likaantumista [26].

Mustalipeä sisältää tyypillisesti 0,1–0,3 % niin sanottua prosessiin kuulumatonta ainesta [6]. Tämä ainejake sisältää pieniä määriä hartsien likaantumista aiheuttavia epäorgaanisia aineita. Tyypillisen mustalipeälle tehdyn alkuaineanalyysin mukaan mustalipeä sisältää muun muassa silikaa, kalsiumia, rautaa, alumiinia, magnesiumia ja mangaania [6]. Näiden aineiden kulkeutumista prosessiin pyritään estämään, koska ne aiheuttavat ongelmia sellunvalmistusprosessissa. Esimerkiksi sellunvalmistusprosessissa käytettävästä vedestä pyritään poistamaan rauta,



mangaani ja alumiini. Käytettävän veden suositeltu jäännösalmiiniipitoisuus on alle 0,1 mg/l [2].

Hartsien likaantumista aiheuttavien epäorgaanisten aineiden osuus mustalipeässä on hyvin pieni, tyypillisesti noin 0,1–0,3 % [6]. Tämän takia mustalipeää fraktioitaessa epäorgaanisten aineiden aiheuttamaa hartsin likaantumista ei todennäköisesti tapahdu huomattavan paljon.

### 5.3 Hartsin pesu

Käytössä ollut hartsi saattaa tarvita puhdistamista. Puhdistamisen tarve voi ilmetä pedin värjäytymisenä, tyhjänä tilana pedin pinnan ja ylemmän adapterin välillä, erotuskyvyn alenemisena tai paineen nousuna [24]. Paineen nousu saattaa ilmetä pedin painumisena kasaan. Yleensä eri käyttökohteisiin tarkoitettulla hartseille on yksilöidyt pesuohjeet. Hartseja voidaan pestä useilla eri menetelmillä likaavan aineen luonteesta riippuen. Pesumenetelmän valinta on kuitenkin tehtävä huolella. Esimerkiksi kalvotekniikan sovelluksissa ligniinin on huomattu likaavan kalvoja myös pesun aikana. Wallbergin *et al.* [31] mukaan käytettäessä vettä pesuliuksena kalvoihin jäänyt ligniini saostuu ja likaa kalvoja pahemmin pH:n laskemisen vaikutuksesta. Tältä vältyttiin suorittamalla pesu alkalisissa olosuhteissa [31].

Joillekin hartseille suositellaan tehtäväksi säännöllistä pesua noin 10–20 ajon välein. Näissä tapauksissa riittää, kun kolonnin läpi ajetaan aluksi noin 1 petitilavuus laimeaa NaOH-liuosta. Tämän jälkeen hartsi huuhdellaan ensin vedellä ja sen jälkeen ajettaessa eluenttina käytettävällä liuksella, kunnes kolonnin ulostuloprofiili on tasainen. [24]

Likaannuttuaan pahasti hartsi tarvitsee huomattavasti enemmän pesua. Tällöin tarvittava pesuliuksen määrä saattaa olla jopa 4 petitilavuutta. Joissain tapauksissa pesuun tarvitaan useampaa eri liuosta tai orgaanista liuotinta. Kasvaneen pesuliuksen määrän myötä myös huuhtelun tarve lisääntyy. Joissain tapauksissa hartsi pestään vastavirtapesulla, jolloin kolonnin virtaussuunta muutetaan pesun ajaksi päinvastaiseksi. Joillakin hartseilla tämä saattaa aiheuttaa

pedin kanavoitumista, joka heikentää sen erotuskykyä huomattavasti. Tällöin kolonni joudutaan pesun jälkeen pakkaamaan uudestaan. [24]

Puuperäisien hydrolysaattien käsittelyssä käytettyjen kalvojen pesemiseksi niiden päälle kertynyt kakku huuhdellaan ensin pois ionivaihdetulla vedellä suurta virtausnopeutta käyttäen. Tämän jälkeen kalvoja liotetaan yön yli 0,2 M NaOH liuoksessa huoneen lämmössä. Samaa alkaliliuosta käytetään vielä kalvojen pesuun kierrättämällä sitä 2–3 tunnin ajan suodattimen läpi. Lopuksi kalvot huuhdellaan ionivaihdetulla vedellä. Menettelyllä vuo saadaan palautettua 80 %:n tilanteesta, jossa kalvon läpäisevä vuo on likaantumisen johdosta laskenut 90 % puhtaan kalvon vuosta. [29] Natriumhydroksidipesua on käytetty myös kokoekskluusiokromatografiassa käytetyn hartsin pesuun puuperäisten likaavien yhdisteiden poistamiseksi [25].

#### **5.4 Likaantumisen ehkäisy**

Yleensä on suositeltavampaa pyrkiä ehkäisemään hartsien likaantuminen kuin pestä jo pahasti likaantunut hartsi. Likaantumista voidaan ehkäistä esimerkiksi hartsin säännöllisellä pesemisellä [24]. Lisäksi syöttöliuoksesta voidaan poistaa likaavia yhdisteitä esikäsittelyn avulla. Esimerkiksi koagulaatio–flokku-laatio-, adsorptio-, kalvosuodatus- ja hapetus–biosuodatusprosesseja käytetään orgaanisen materiaalin poistamiseen syöttöliuoksesta ennen ioninvaihtoprosessia [28].

Kalvosuodatussovelluksissa kalvojen likaantumista on vähennetty poistamalla puuperäisistä hydrolysaateista esikäsittelyllä mahdollisesti likaantumista aiheuttavia hajoavia tai aktiivisuutta vähentäviä yhdisteitä kuten ligniiniä ja uuteaineita [30]. Toimiviksi menetelmiksi on todettu esimerkiksi sähköpurkausmenetelmä (Pulsed Corona Discharge, PCD) sekä aktiivihii-lisuodatus. Esikäsittelymenetelmä on kuitenkin optimoitava tapauskohtaisesti, muuten likaantuminen voi jopa kasvaa esimerkiksi PCD-käsittelyllä [30].

## II Kokeellinen osa

### 6 Koejärjestely

Kokeellisessa osassa hartsille tehtiin likaantumiskoe ja alkalikestävyyskoe. Likaantumiskokeen tarkoituksena oli seurata hartsin likaantumisen vaikutusta sen erotuskykyyn. Likaantumiskoe suoritettiin laitteistossa, joka koostui Degassex-kaasunpoistopumpusta (DG-4400), syöttö- sekä eluenttipumpuista (Waters 515 HPLC Pump), kolonnista, johtokykydetektorista (Pharmacia Biotech Conductivity monitor), UV-detektorista (Waters 2487 Dual  $\lambda$  absorbance detector), taitekerroindetektorista (Schambeck SFD GmbH), fraktionkerääjästä (Pharmacia LKB Frac-100), lämpöhauteesta (S Lauda C6) ja tietokoneesta. Lisäksi laitteistoon kuului vaaka (Precisa 4200CSCS), jolla seurattiin eluentin virtausnopeutta.

Hartsin petitilavuus kolonnissa oli  $20,3 \text{ cm}^3$ . Kolonnin sisähalkaisija oli 1,5 cm ja pedin korkeus 11,5 cm. Hartsipedin lämpötila pidettiin lämpötilassa  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  lämpöhauteen avulla. Kolonnin läpi kulkevan liuoksen johtokykyä, taitekerrointa sekä UV-absorbanssia aallonpituuksilla 280 ja 350 nm seurattiin detektoreilla. Detektoreilta saadut lukemat tulostuivat tietokoneelle LabVIEW-ohjelmiston (National Instruments) avulla.

Alkalikestävyys kokeen tarkoituksena oli seurata hartsin kestävyttä eri vahvuisissa alkalisissa liuoksissa. Alkalikestävyyskoe suoritettiin liottamalla hartsia eri vahvuisissa NaOH-liuoksissa  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  lämpötilassa. Hartsin kestävyttä arvioitiin vesiretention muutoksen ja liuosten sisältämien mahdollisten hajoamistuotteiden perusteella.

#### 6.1 Syötön koostumustiedot

Syöttöliuokseksi likaantumiskokeeseen valittiin ultrasuodatettu koivusoodamustalipeä. Käyttämällä soodalipeää välttyttiin sulfaattilipeän sisältämien rikkiyhdisteiden aiheuttamilta haitoilta. Taulukoiden I ja III perusteella ligniinin, hydroksihappojen ja natriumyhdisteiden pitoisuuksissa ei

koivusooda- ja koivusulfaatti-mustalipeöiden välillä olisi suurta eroa. Koivusoodamustalipeässä olisi kuitenkin muita orgaanisia yhdisteitä, kuten uuteaineita, polysakkarideja ja hemiselluloosaa koivusulfaattimustalipeää enemmän.

Likaantumiskokeessa syöttöliuoksena käytetty koivusoodamustalipeä sisälsi 14,1 % ligniiniä. Sen kuiva-ainepitoisuus oli 10,1 massaprosenttia. Syötön sisältämät hapot on analysoitu kapillaarielektroforeesilla (CE). Analyysin tulokset on esitetty taulukossa V.

Taulukko V Syötön happopitoisuudet [g/L]. Analysoitu CE:llä.

Oksaali- happo	Muurahais- happo	Etikka- happo	Glykoli- happo	Maito- happo	2-OH- butaani- happo	XISA	GISA
0,00	3,50	11,5	1,02	1,98	4,08	3,50	2,97

## 6.2 Likaantumiskoe

Likaantumiskokeessa seurattiin hartsin likaantumisen vaikutusta sen erotuskykyyn. Kokeen aikana kolonnin läpi ajettiin 44 pulssia ultrasuodatettua koivusoodamustalipeää. Pulssien tilavuus oli 1,63 ml ja virtausnopeus 0,36 ml/min. Injektioiden väli oli noin 90 minuuttia. Noin joka viidennestä pulssista kerättiin 3 minuutin fraktiot. Fraktioiden keräys aloitettiin 25 minuuttia injektion jälkeen. Petitilavuuksina tämä on noin 0,44.

Hartsipedin muutosta kokeiden aikana arvioitiin mittaamalla sen huokoisuus. Puhtaan sekä liatun hartsipedin huokoisuus mitattiin ajamalla pedin läpi 0,1 mL:n BlueDextran 2000 pulsseja. Virtausnopeus oli 0,36 mL/min. Lisäksi laitteiston tyhjätilavuus mitattiin ajamalla kolonnin läpi BlueDextran 2000 pulsseja. Pulsseja ajettiin yhteensä viisi. Pulssien koko oli 0,1 ml ja virtausnopeus 0,36 ml/min.

Pedin likaantumista arvioitiin myös mittaamalla sen painehäviö. Hartsipedin painehäviöt mitattiin hydrostaattisen paineen avulla sekä puhtaalle, että liatulle pedille. Mittaus suoritettiin laskemalla ultrapuhdasta vettä hydrostaattisen paineen avulla kolonnin läpi. Virtausnopeutta mitattiin punnitsemalla ulostulleen veden massaa.

### 6.3 Hartsin kestävyys

Hartsin kestävyttä alkalisessa liuoksessa tutkittiin liottamalla hartsia eri vahvuisissa NaOH-liuoksissa 60 °C lämpötilassa. Vastaavanlaista hartsia on käytetty ligniinin fraktioimiseen käyttäen eluenttina vahvuudeltaan 0,1 M NaOH-liuosta [21]. Tässä työssä kestävyyskoetta varten tehtiin koesarjoja siten, että liotusajat olivat 2, 3 ja 4 viikkoa. NaOH-liuosten vahvuudet olivat 0,5 M, 1 M ja 2 M. Lisäksi 1 M liuoksella tehtiin myös pidempi koesarja, jossa pisin liotusaika oli 12 viikkoa. Referenssinä yhtä hartsinäytettä liotettiin myös ultrapuhtaassa vedessä. Liotetut hartsit jaettiin pienemmiksi näytteiksi ja pestiin huolellisesti ultrapuhtaalla vedellä sentrifugoimalla. Sentrifugia käytettiin 10 minuutin ajan nopeudella 2000 rpm. Pestyn ja sentrifugoidun hartsin märkätaino punnittiin, jonka jälkeen näyte kuivattiin lämpökaapissa 60 °C lämpötilassa. Kuivauksen jälkeen näyte jäähdytettiin eksikkaattorissa. Tämän jälkeen punnittiin näytteiden kuivapaino. Kuiva- ja märkätainojen avulla laskettiin näytteen vesiretentio yhtälöllä

$$R = \frac{m_{H_2O}}{m_{k,H}}, \quad (3)$$

jossa  $R$  on vesiretentio,  $m_{H_2O}$  on hartsin sitoman veden massa ja  $m_{k,H}$  on kuivan hartsin massa.

### 6.4 Analyysit

Likauskokeen aikana pulsseista kerätyistä fraktioista mitattiin pH hartsin erotuskyvyn seuraamiseksi fraktioiden emäksisyyden avulla. Tämän jälkeen näytteet laimennettiin ionivaihdetulla vedellä ja ne analysoitiin UV-vis spektrofotometrillä absorbanssin määrittämiseksi aallonpituusvälillä 190–1100 nm. UV-vis -tuloksista voidaan arvioida fraktioiden sisältämän ligniinin määrää. Alkalikestävyyskokeiden liuosnäytteet analysoitiin antron-menetelmällä UV-vis -spektrofotometrillä sekä nestekromatografialla (HPLC) mahdollisten hartsin hajoamistuotteiden tutkimiseksi.

## 7 Tulokset

### 7.1 Laitteiston tyhjätilavuus

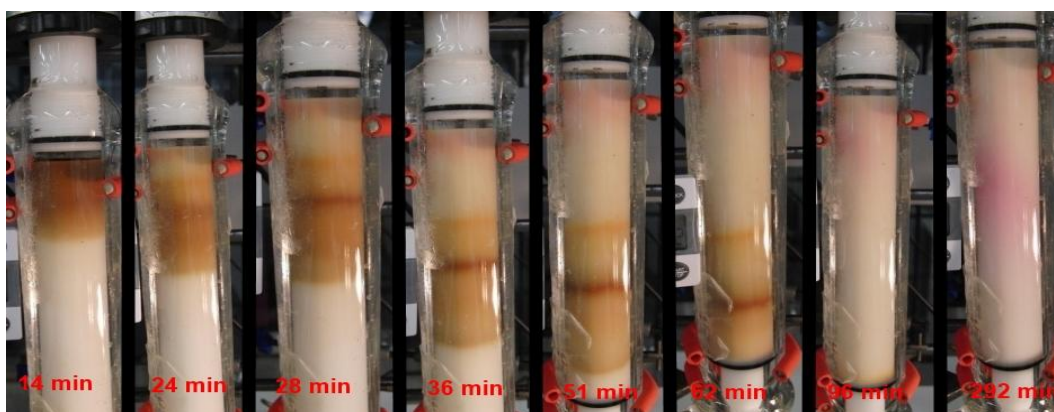
Kokeissa käytetyn laitteiston tyhjätilavuudet laskettiin jokaiselle detektorille, sekä fraktion kerääjälle. RI-detektorin signaalista laskettiin Matlab-ohjelmalla tyhjätilavuus kyseiselle detektorille. Tyhjätilavuus muille detektoreille ja fraktionkerääjälle laskettiin RI-detektorin tyhjätilavuuden, sekä aiemmin käytettyjen laitteistojen tyhjätilavuuksien avulla. Tyhjätilavuuksien avulla eri detektorien signaalit ja kerätyistä fraktioista mitatut tulokset pystytään suhteuttamaan toisiinsa. Tässä työssä käytetylle laitteistolle lasketut tyhjätilavuudet on esitetty taulukossa VI.

Taulukko VI Koelaitteiston tyhjätilavuudet.

Laite	$V_{\text{void}}$ [mL]
RI-detektori	1,8593
Johtokykydetektori	1,2763
UV-detektori	2,8914
Fraktionkerääjä	3,7333

## 7.2 Likaantumiskoe

Likaantumiskokeessa fraktioitiin 44 pulssia koivusoodamustalipeää kokoekskluusiokromatografiakolonnissa. Mustalipeän fraktioitumista kolonnissa kuvaa hyvin kuvasarja, jossa näkyy samasta pulssista ajon eri vaiheissa otetut kuvat. Erään pulssin fraktioituminen kolonnissa on esitetty kuvassa 5. Kuvasarja on otettu eräästä hieman suuremmassa mittakaavassa tehdystä kokeesta.



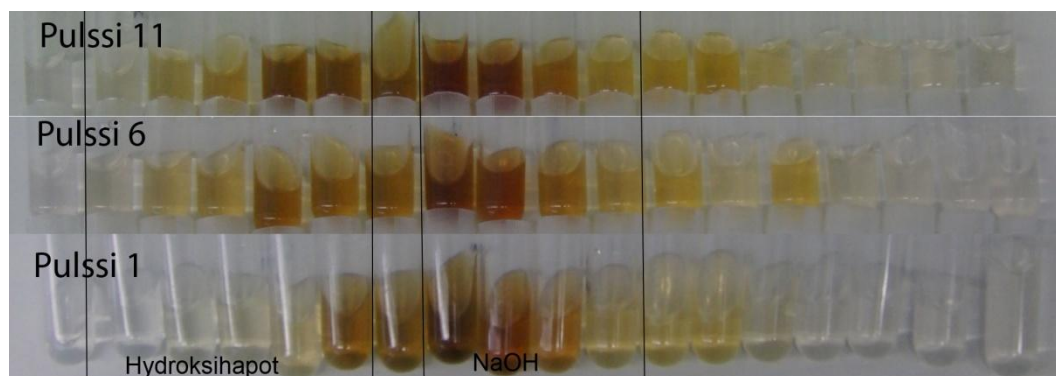
Kuva 5. Mustalipeän fraktioituminen kolonnissa ja kuvien otto ajat minutteina injektiosta.

Kuvasta 5 nähdään, kuinka mustalipeäpulssi etenee kolonnissa. Mustalipeäpulssin huomataan erottuvan kolonnissa useammaksi eriväriseksi fraktioksi. Sarjan viimeisissä kuvissa on havaittavissa punertava fraktio, joka kokeiden perusteella viipyi pitkään kolonnissa. Yhdiste saatiin pestyä kolonnista etanolilla. VTT:n tekemän GC/MS-analyysin perusteella väriltään punertavat fraktiot sisälsivät 2,6-dimetoksihydrokinonia eli 2,6-dimetoksi-1,4-bentseenidiolia. Todennäköisesti fraktioiden punaisen värin aiheutti tämä yhdiste, tai vastaava bentsokinoni, joka on tunnettu voimakkaasta punaisesta väristään. Punertava väri ei ollut pysyvä, vaan sen huomattiin häviävän, todennäköisesti yhdisteen hajoamisen takia.

### 7.2.1 Pulssit

Kuvassa 6 näkyy likauskokeen pulsseista 1, 6 ja 11 kerätyt fraktiot. Fraktiot on järjestetty niin, että samasta kohtaa pulssia kerätyt fraktiot ovat päällekkäin. Kuvaan on merkitty pystyviivoja, missä fraktioissa on hydroksihappoja ja missä

natriumhydroksidia. Kuvan perusteella voidaan vertailla fraktioiden väriä. Ruskea ja keltainen väri aiheutuu fraktioiden sisältämästä ligniinistä.

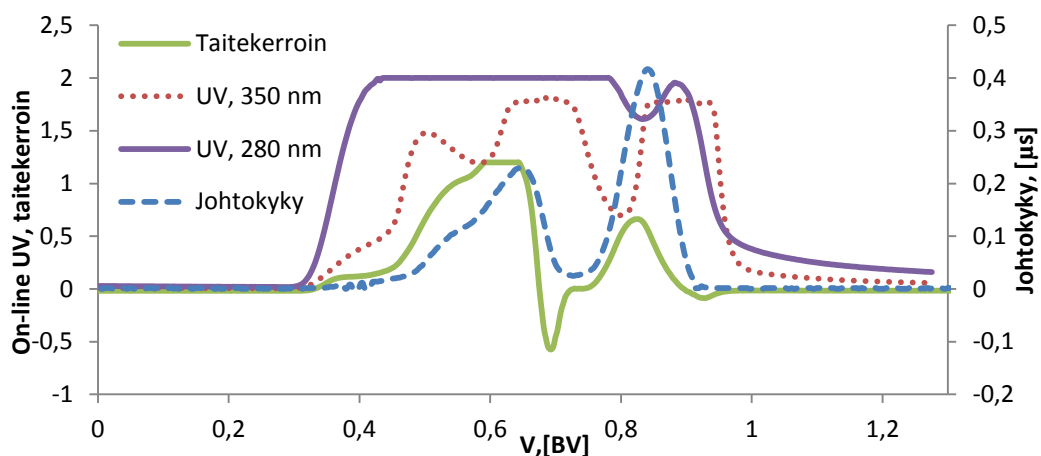


Kuva 6. Pulsseista 1, 6 ja 11 kerätyt fraktiot.

Kuvasta 6 huomataan pulssin 1 fraktioiden eroavan väriltään hieman pulssien 6 ja 11 fraktioista. Pulssi 1 on todennäköisesti sisältänyt muita pulsseja vähemmän ligniiniä. Näin ollen se olisi joko ollut muita pulsseja pienempi tai jostain syystä päässyt laimenemaan. Pulssit 6 ja 11 ovat silmämääräisesti lähes samanlaisia. Myös pulssin 1 detektorisignaalit sekä fraktioiden pH-data eroavat hieman muista pulsseista. Detektorisignaalien voimakkuudet ovat muita pulsseja matalammat, joskin piikit ovat kuitenkin samoissa kohdissa muiden pulssien kanssa. pH-datassa pulssin 1 fraktiot 3-5 ovat huomattavasti muiden pulssien vastaavia fraktioita happamampia. Tämän takia tuloksia tarkasteltaessa pulssi 2 on valittu vertailukohdaksi myöhemmin ajetuille pulsseille.

Detektorisignaalien perusteella saadaan tietoa pulssien fraktioitumisesta. Lisäksi signaalien avulla voidaan tehdä vertailua eri pulssien välillä. Kuvassa 7 on esitetty pulssin 2 detektorisignaalit petitilavuuden funktiona. Laitteiston tyhjätilavuudet eri detektoreille on huomioitu. Kuvassa esitetyt pulssin 2 detektorisignaalit edustavat tyypillisiä kokeen aikana saatuja tuloksia. Pedin likaantumista arvioitaessa myöhempien pulssien signaaleja verrataan pulssiin 2.

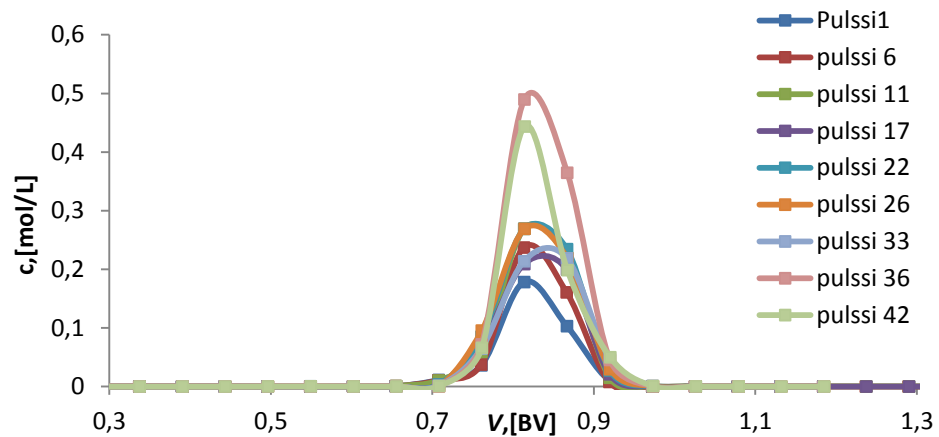




Kuva 7. Pulssin 2 detektorisignaalit pettilavuuden funktiona. Johtokykysignaali on piirretty erilliselle y-akselille.

Kuvasta 7 nähdään, että UV-detektorin signaali saturoituu ja absorbanssin piikit ovat todellisuudessa korkeammat. Pelkkien on-line detektorien signaalit eivät riitä absorbanssin tarkastelemiseksi. Myös taitekerroinsignaalista havaitaan sama ongelma ensimmäisen piikin kohdalla. Lisäksi taitekerroin signaalissa havaitaan negatiivinen piikki. Taitekerroindetektorilla vertaamalla liuosten taitekerrointa tässä tapauksessa eluenttina käytetyn ultrapuhtaan veden taitekertoimeen. Detektorille eluoituneen komponentin taitekertoimen ollessa veden taitekerrointa pienempi, näkyy signaalissa negatiivinen piikki.

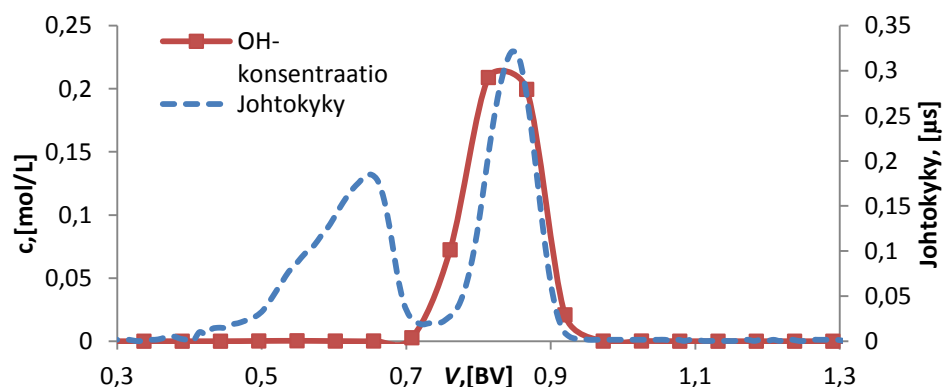
Mustalipeän fraktioitumista voidaan seurata myös fraktioiden pH:n avulla vertaamalla sitä on-line-signaaleihin. pH-datasta on laskettu  $\text{OH}^-$ -ionikonsentraatio, joka on esitetty kuvassa 8 pettilavuuden funktiona.  $\text{OH}^-$ -ionikonsentraation kuvaajasta nähdään hyvin, missä vaiheessa NaOH eluoituu kolonnista.



Kuva 8. Pulseista kerättyjen fraktioiden  $\text{OH}^-$ -ionikonsentraatio petitilavuuden funktiona.

Kuvasta nähdään, että kaikkien pulssien tapauksessa NaOH eluoituu kolonnista samassa kohdassa.  $\text{OH}^-$ -ionikonsentraatio käyttäytyy kaikissa pulsseissa lähes samalla tavalla. Pulseissa 36 ja 42 konsentraatio on hieman muita pulsseja suurempi. Aikaisempien pulssien  $\text{OH}^-$ -ionikonsentraation maksimi on välillä 0,2–0,3 mol/L, kun pulsseilla 36 ja 42 se on välillä 0,4–0,5 mol/L. Erot  $\text{OH}^-$ -ionikonsentraatioissa muiden pulssien välillä ovat pieniä.

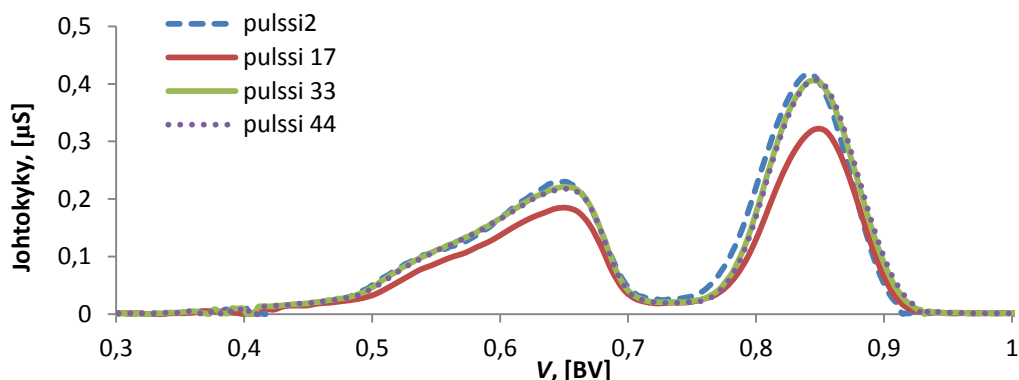
Kun piirretään pulssin johtokyky ja  $\text{OH}^-$ -ionikonsentraatio samaan kuvaajaan, nähdään kuinka konsentraatioprofiili käyttäytyy suhteessa mustalipeän fraktioitumiseen. Kuvassa 9 on esitetty pulssin 17  $\text{OH}^-$ -ionikonsentraatio ja johtokyky samassa kuvaajassa petitilavuuden funktiona.



Kuva 9. Pulssin 17 johtokyky ja  $\text{OH}^-$ -ionikonsentraatio petitilavuuden funktiona.

Kuvasta nähdään johtokyksignaalin jälkimmäisen piikin, sekä OH<sup>-</sup>-konsentraation piikkien olevan samassa kohdassa. Konsentraatio on maksimissaan noin 0,85 petitilavuuden kohdalla. Tästä voidaan päätellä johtokyksignaalin jälkimmäisen piikin aiheutuvan detektorille eluoituvasta NaOH-fraktiosta. Näin ollen ensimmäinen piikki johtokyksignaalissa aiheutuu hydroksihappofraktiosta. Myös teorian mukaan kokoeksklusiokromatografiassa kooltaan hydroksihappoja pienemmät NaOH-molekyylit viipyvät kolonnissa kauemmin ja eluoituvat myöhemmin.

Kun piirretään samaan kuvaajaan detektorisignaalit eri pulsseista, nähdään kuinka ajettujen pulssien määrä ja mahdollinen hartsipedin likaantuminen vaikuttaa retentioon. Kuvassa 10 on esitetty pulssien 2, 17, 33 ja 44 johtokyky petitilavuuden funktiona.

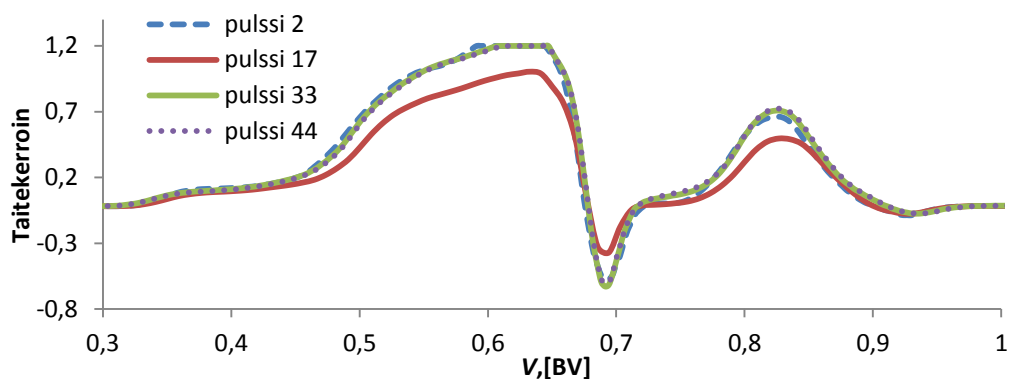


Kuva 10. Pulssien 2, 17, 33 ja 44 johtokyky petitilavuuden funktiona.

Kuvassa esitettyjen tulosten perusteella nähdään eri pulssien välillä pientä eroa retentiossa erityisesti natriumhydroksidin aiheuttaman piikin kohdalla. Tulosten perusteella pulssin 2 ja 44 retentiossa on noin 0,26 ml:n eli noin 44 sekunnin verran eroa siten, että pulssi 44 eluoituu myöhemmin. Myös muiden pulssien retentiossa havaitaan samanlaista muutosta verrattuna pulssiin 2. Ajettujen 44 pulssin perusteella ero erityisesti natriumhydroksidin retentiossa kasvaa ajettujen pulssien määrän kasvaessa. Hartsin erotuskyky näyttäisi siis hieman paranevan. Kalvosuodatuksessa on huomattu ilmiö, jossa kalvon pinnalle kertyvä likakerros toimii ylimääräisenä kalvona, jolloin joidenkin yhdisteiden pidättäytyminen

kalvoon kasvaa [29]. Samantapainen ilmiö voisi selittää natriumhydroksidin kasvaneen retention.

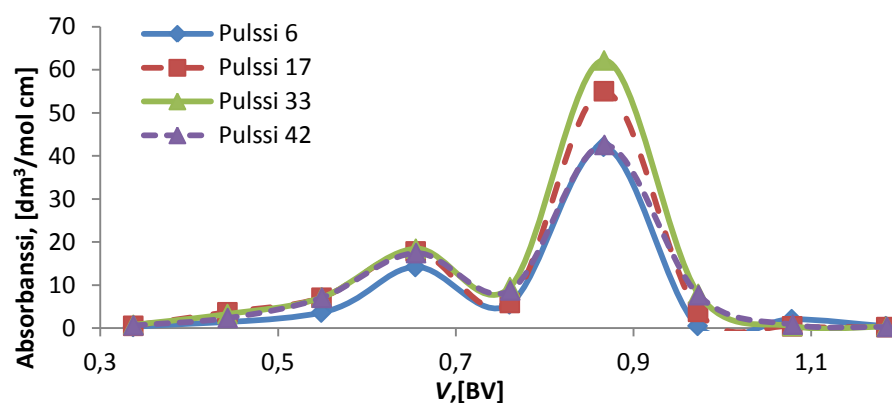
Samanlainen vertailu voidaan tehdä myös muiden detektorien signaaleista. Kuvassa 11 on esitetty pulssien 2, 17, 33 ja 44 taitekerroin petitilavuuden funktioina.



Kuva 11. Pulssien 2, 17, 33 ja 44 taitekerroin petitilavuuden funktiona.

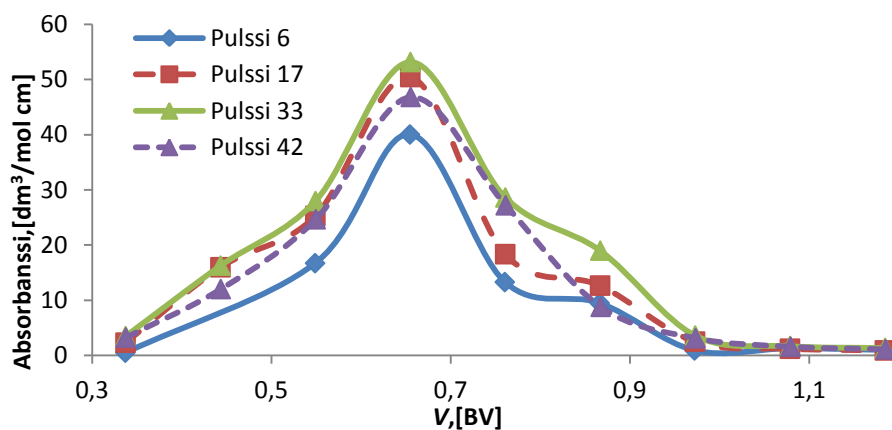
Kuten kuvasta 10, myös kuvasta 11 voidaan nähdä natriumhydroksidin retentiassa pieni muutos ajetun pulssimäärän kasvaessa. Kaikissa kokeen aikana ajetuissa pulsseissa havaitaan myös kuvassa näkyvä negatiivinen piikki. Lisäksi kuvasta 11 huomataan pulssin 17 kohdalla detektorisignaalin vahvuudessa samanlainen muutos muihin verrattuna kuin kuvassa 10. Ero voi johtua syöttöliuoksen mahdollisesta laimenemisestä. Pulssi ei eroa samana koepäivänä ajetuista pulsseista 16–20.

Fraktioiden sisältämän ligniinin määrää voidaan arvioida absorbanssin avulla. Kuten aikaisemmin todettiin, on-line detektorin asteikko ei riitä. Lisäksi absorbanssin arvot riippuvat myös pH:sta, joten absorbanssia täytyy tarkastella UV-vis -spektrofotometrillä mitattujen tulosten avulla. Kuvissa 12 ja 13 on esitetty pulssien 6, 17, 33 ja 42 absorbanssi aallonpituuksilla 350 ja 280 nm petitilavuuden funktiona.



Kuva 12. Pulssien 6, 17, 33 ja 42 absorbanssi aallonpituudella 350 nm petitilavuuden funktiona.

Kuvassa 12 kaikilla pulsseilla absorbanssi on maksimissaan noin 0,85 petitilavuuden kohdalla, jossa aikaisemmin todettiin NaOH-fraktion eluoituvan kolonnista. Absorbanssiero piikkien eli happo- ja NaOH-fraktioiden välillä johtuu luultavasti fraktioiden pH-arvojen erosta. Absorbanssin mittausta varten fraktiot on laimennettu vedellä. Mikäli laimennos olisi tehty NaOH:lla, pH-ero olisi tasoittunut ja absorbanssit saattaisivat olla erilaiset.

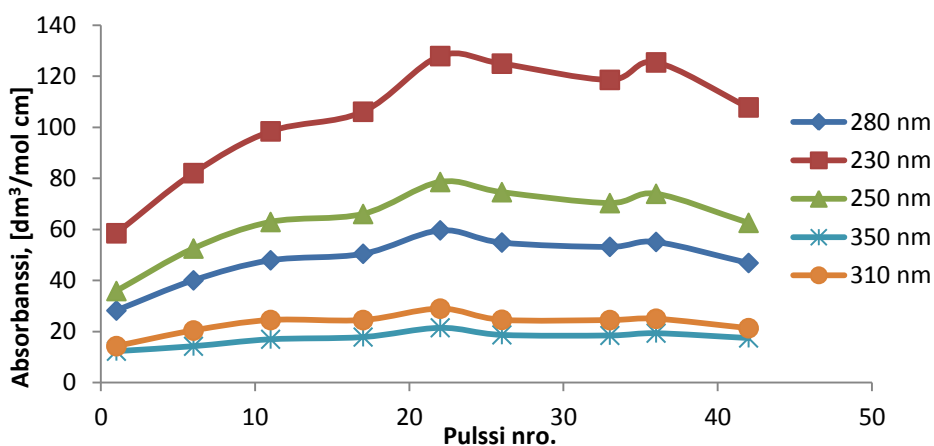


Kuva 13 Pulssien 6, 17, 33 ja 42 absorbanssi aallonpituudella 280 nm.

Aallonpituuden 280 nm on todettu olevan optimaalinen ligniiniyhdisteiden detektoimiseksi [25]. Kuvan 13 perusteella suurin ligniinipitoisuus fraktioissa näyttäisi olevan lähellä petitilavuutta 0,7.

Kuvista 12 ja 13 nähdään absorbanssin arvojen kasvavan pulssimäärän kasvaessa. Pulssin 42 absorbanssi kuitenkin poikkeaa tästä hieman. Todennäköisesti tämä johtuu mahdollisesta virheestä näytteiden laimennuksen aikana. Absorbanssin voisi olettaa olevan hieman suurempaa kuin pulssilla 33. Puuperäisten liuosten kokoeksklusiokromatografiassa on pidetty mahdollisena, että hartsi saturoituu ligniinistä, jolloin suurempi osa myöhempien ajojen ligniinistä pääsee kolonnin läpi [25]. Absorbanssin määrän kasvu ajetun pulssimäärän kasvaessa voisi selittyä hartsiin adsorboituvan ligniinimäärän vähenemisellä, jolloin kerättyjen fraktioiden ligniinimäärä kasvaa.

Kuvassa 14 on esitetty absorbanssin muutos eri pulssien samoissa pisteissä muutamalla eri aallonpituudella. Valitut aallonpituudet ovat 230, 250, 280, 310 ja 350 nm. Pisteiksi on valittu fraktioiden absorbanssin käyrien huiput. Huippu on valituilla aallonpituuksilla noin 0,65 petitilavuuden kohdalla. Kuvasta 10 nähdään pulssien johtokykysignaalin ensimmäisen piikin olevan noin 0,65 petitilavuuden kohdalla. Johtokykysignaalin ensimmäinen piikki aiheutuu hydroksihappofraktiosta.



Kuva 14. Absorbanssin muutos eri pulssien samoissa pisteissä.

Kuvasta 14 nähdään kuinka absorbanssin määrä käyttäytyy eri pulsseissa hydroksihappofraktion kohdalla. Aallonpituuksilla 230, 250 ja 280 nm absorbanssin muutos on suurempaa kuin aallonpituuksilla 310 ja 350 nm. Aallonpituuksilla 310 ja 350 nm absorbanssissa ei juuri tapahdu muutosta. Tästä voidaan päätellä esimerkiksi useampia kaksoissidoksia tai bentseenirenkaita

sisältävien yhdisteiden pitoisuuden fraktioissa pysyvän lähes samana, kun taas yksinkertaisempien yhdisteiden pitoisuuksissa on muutoksia. Kuvaajasta nähdään absorbanssin muutoksessa nouseva trendi. Esimerkiksi aallonpituuksilla 230–280 nm absorbanssi kaksinkertaistuu likauskokeen aikana. Tulosten perusteella joko fraktioiden sisältämä ligniinin määrä kasvaa kokeen aikana kaksinkertaiseksi tai absorbanssia nostaa mahdollinen hartsin hajoamistuote. Käytetty menetelmä on kuitenkin altis mittausrvirheille, koska fraktioiden laimennokset on tehty käsin ja mitatut tilavuudet olivat pieniä.

### 7.2.2 Pedin huokoisuus

Likausajoissa käytetyn pedin huokoisuus mitattiin BlueDextran 2000 pulsseilla. Huokoisuus laskettiin detektorien signaaleista Matlab-ohjelman avulla. Käyttämättömän hartsipedin huokoisuus ennen likauskokeita oli 0,380. Likausajojen jälkeen pedin huokoisuus oli 0,341. Tulosten perusteella huokoisuus olisi siis pienentynyt jopa 10 %. Huokoisuuden pienentyminen johtuisi mahdollisesti hartsin pinnalle kertyneestä likakerroksesta, jolloin partikkelien sisäiset ja niiden väliset huokokset ovat tukkeutuneet. Huokoisuus pienentyy myös ajojen aikana partikkelien pakkautuessa tiiviimmin kolonniin virtauksen vaikutuksesta. Todennäköisesti huokoisuudessa on tapahtunut muutosta, mutta saatua tulosta ei voida kuitenkaan pitää tarkkana. Erityisesti jälkimmäisestä mittauksesta saadut detektorisignaalit, joiden perusteella tulokset on laskettu, ovat huonoja.

### 7.2.3 Pedin painehäviö

Painehäviö pedille voidaan laskea häviöllisellä Bernoullin yhtälöllä, joka voidaan kirjoittaa muotoon

$$P_1 + \frac{1}{2}\rho w_1^2 + \rho g h_1 = P_2 + \frac{1}{2}\rho w_2^2 + \rho g h_2 + \Delta P. \quad (4)$$

Kun oletetaan, että  $w_1=0$ ,  $h_2=0$  ja  $P_1=P_2$ , saadaan yhtälö muotoon

$$\Delta P = \rho g h_1 - \frac{1}{2}\rho w_2^2, \quad (5)$$

jossa  $\Delta P$  on pedin painehäviö,  $\rho$  on nesteen tiheys,  $g$  on putoamiskiihtyvyys,  $h_1$  mittauslaitteiston korkeus ja  $w_2$  ulostulon virtausnopeus. Virtausnopeus laskettiin mitatuista massavirroista muuttamalla ne tilavuusvirroiksi. Tilavuusvirroista laskettiin virtausnopeus ulostuloletkun poikkileikkauspinta-alan avulla. Mitatut massat ja lasketut massavirrat on esitetty liitteessä I.

Keskimääräiseksi massavirraksi ennen likauskokeita mitattiin 3,058 g/min. Tilavuusvirtana tämä on 3,063 ml/min. Virtausnopeudeksi  $w_2$  saatiin 0,065 m/s. Ultrapuhtaan veden tiheyden ollessa 0,9982 g/ml ja laitteiston korkeuden  $h_1$  ollessa 0,995 m saatiin pedin painehäviöksi ennen likauskokeita  $\Delta P_1=9,7$  kPa.

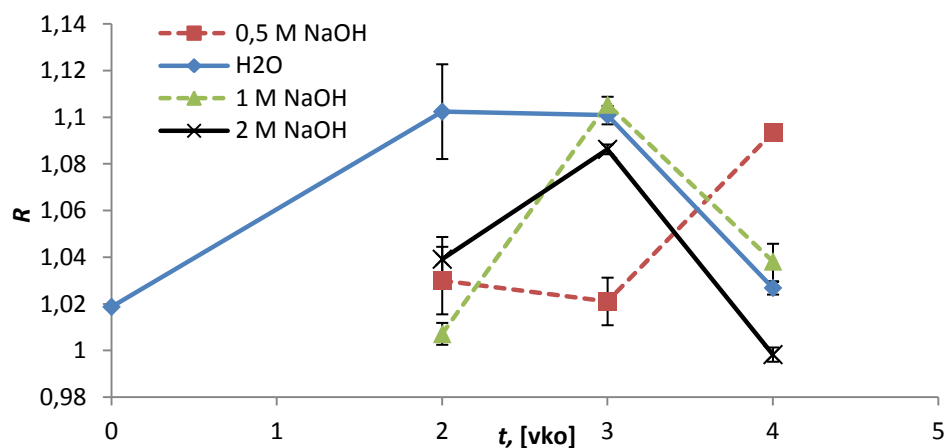
Keskimääräiseksi massavirraksi likauskokeiden jälkeen mitattiin 2,935 g/min. Tilavuusvirraksi muutettuna tämä on 2,94 ml/min. Virtausnopeudeksi  $w_2$  saatiin 0,062 m/s. Kun laitteiston korkeus  $h_1$  oli 0,925 m saatiin pedin painehäviöksi likauskokeiden jälkeen  $\Delta P_2 = 9,05$  kPa.

Mittausten perusteella pedin painehäviö olisi pienentynyt likauskokeiden aikana noin 650 Pa. Pedin likaantuessa painehäviön pitäisi kasvaa. Mittausmenetelmä oli kuitenkin epätarkka ja haasteellinen toteuttaa. Lisäksi kolonni jouduttiin pakkaamaan uudestaan ennen likauskokeita, koska painehäviön mittauksen aikana kolonniin pääsi ilmaa. Tuloksien perusteella ei voida päätellä, aiheutuuko mahdollisesta likaantumisesta painehäviön muutosta. Painehäviön muutosta täytyisi tutkia jollakin tarkemmalla menetelmällä, jolloin saataisiin tietoa pedin käyttäytymisestä pulssimäärän kasvaessa.

### 7.3 Hartsin kestävyys

Hartsin alkalikestävyyskokeessa tutkittiin hartsin vesiretention muutosta eri vahvuisissa alkalisissa liuoksissa. Kuvassa 15 on esitetty hartsin vesiretention muutos liotusajan suhteen. Vesiretention arvot ovat rinnakkaisnäytteistä laskettujen tulosten keskiarvoja. Vaihteluvälit rinnakkaisnäytteille on merkitty virhepalkeilla.

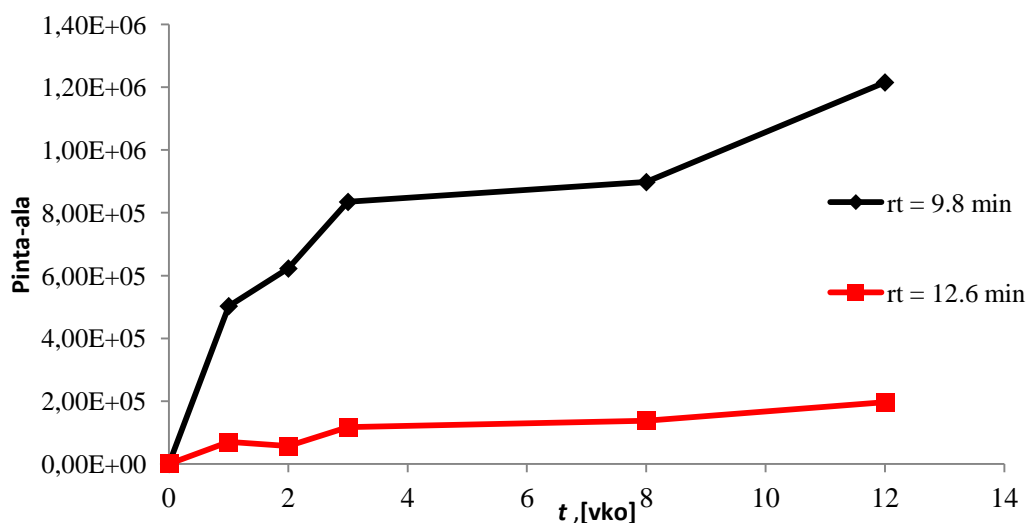




Kuva 15. Hartsin vesiretention muutos liotusajan suhteen.

Kuvasta 15 nähdään tuloksissa suuria vaihteluvälejä. Näiden tulosten perusteella hartsin vesiretention ei ole havaittavissa johdonmukaista muutosta, vaan se näyttää vaihtelevan mielivaltaisesti liotusajasta ja liuoksen vahvuudesta riippumatta.

Kokeen aikana otetuille nestenäytteille tehtiin analyysit antron -menetelmällä UV-vis spektrofotometrillä sekä HPLC:llä. Antron-menetelmällä ei saatu kunnollisia tuloksia näytteiden geelytymisen vuoksi. HPLC:llä tehdystä analyysistä saatiin hieman parempia tuloksia. Kuvassa 16 on esitetty 1 M NaOH-liuoksille tehdyn HPLC-analyysin tulokset. Tuloksissa on huomioitu myöhemmin toteutetun kestävyyskokeen tulokset, joissa hartsin liotusaika oli ensimmäistä koetta pidempi. Viimeiset näytteet ovat liuoksista, joissa hartsia on liotettu 12 viikkoa.



Kuva 16. 1 M NaOH-liuosten HPLC-analyysin tulokset.

Nestenäytteille HPLC:llä tehdyssä analyysissä nähtiin kasvavat piikit retentioajoilla 9,8 ja 12,6 min. Kuvasta 15 nähdään piikkien pinta-alan kasvavan ajan myötä. Tästä voidaan päätellä tapahtuvan jonkinasteista hartsin hajoamista. Yhdisteen tunnistaminen ei onnistunut, joten sen määrää ei myöskään voida laskea. Yhdistettä yritettiin tunnistaa myös GC-MS -menetelmällä, mutta näytteiden geeliytymisen takia analyysi ei onnistunut. Joka tapauksessa tulokset antavat aihetta jatkotutkimukselle, koska hartsin kestävydestä ei ole täyttä varmuutta.

## 8 Johtopäätökset

Kromatografisten menetelmien biojalostamosovelluksissa on ongelmana hartsien mahdollinen likaantuminen esimerkiksi ligniinipitoista mustalipeää käsiteltäessä. Tässä työssä tutkittiin hartsin kestävyttä alkalisissa olosuhteissa sekä mahdollisen likaantumisen vaikutusta hartsin erotuskykyyn, käyttöikään ja tuotteen puhtauteen. Likaantumisen vaikutusta käsitellyn mustalipeän määrän kasvaessa tutkittiin toistokokein. Hartsin kestävyttä alkalisissa olosuhteissa tutkittiin altistamalla hartsi erivahvaisille alkalisille liuoksille.

Käytetyllä pulssimäärällä ja syöttöliuoksella ei havaittu tulosten perusteella suurta muutosta hartsin erotuskyvyssä. Detektorisignaalien vertailun perusteella hartsin erotuskyky jopa paranee hieman käytettäessä. Retentioajoissa huomattiin pientä

kasvua ajettujen pulssien välillä. Kokeen aikana havaittiin myös hartsin värissä silmämääräisesti tummumista, joka viittaisi juuri ligniinin pidättäytyvän hartsiin ja likaavan sitä. Lisäksi havaittiin punertavan värisen mahdollisesti 2,6-dimetoksihydrokinonia sisältävän fraktion viipyvän kolonnissa huomattavan pitkään.

Fraktioista mitattujen absorbanssien perusteella huomattiin fraktioiden absorbanssin määrän kasvavan ajetun pulssimäärän kasvaessa. Absorbanssien erot voivat johtua mahdollisesta ligniinin määrän kasvusta fraktioissa, mahdollisesta fraktioiden sisältämästä hartsin hajoamistuotteesta tai näytteiden laimennoksessa syntyneistä pH:n eroista. Mikäli absorbanssin muutos, johtuu ligniinin määrän kasvusta, on mahdollista että hartsin on saavuttanut saturaatiopisteen ligniinin suhteen, jolloin yhä suurempi määrä ligniinistä eluoituu kolonnista. Saadun lopputuotteen laatu siis hieman huononee kokeen aikana. Absorbanssien perusteella huomattiin myös pienempien yhdisteiden määrän kasvavan fraktioissa kokeen aikana, kun taas suurempien aineiden pitoisuus pysyy lähes samana.

Hartsipedille tehtyjen huokoisuus- ja painehäviömittausten tulokset olivat virheellisiä. Painehäviön mittausta oli haasteellinen toteuttaa hydrostaattisen paineen avulla. Lisäksi huokoisuusmittauksista saatu detektoridata, jonka perusteella huokoisuus laskettiin, oli huonoa. Tulosten mukaan pedin huokoisuus pienenisi kokeen aikana huomattavasti jonka lisäksi myös painehäviö pienenisi. Pedin likaantumisen ja huokoisuuden pientymisen pitäisi kuitenkin aiheuttaa painehäviön kasvua.

Alkalikestävyys kokeen perusteella saatiin tietoa hartsin kestävydestä alkalisissa olosuhteissa. Vesirentiomittausten perusteella ei huomattu johdonmukaista muutosta hartsinäytteiden vesirentiossa. Sen sijaan kokeesta kerätyille nestenäytteille tehdyn HPLC-analyysin perusteella havaittiin liuoksissa mahdollisia hajoamistuotteita. Näytteillä oli kuitenkin suuri taipumus geeliytyä analyyseissä, joten hajoamistuotteita ei saatu tunnistettua.

Tulosten perusteella kokoekskluusiokromatografia soveltuu hyvin mustalipeän fraktioimiseen hydroksihappojen erottamiseksi. Erotukseen vaikuttaa

likaantumista ei näiden kokeiden aikana huomattu. Lisäksi tulosten perusteella hydroksihappofraktio saatiin hyvin erilleen muusta syöttöliuoksesta.

Jatkossa hartsin likaantumista voitaisiin tutkia enemmän ligniiniä sisältävällä syöttöliuoksella, jolloin hartsi altistuisi suuremmalle määrälle likaavia yhdisteitä. Ligniinipitoisuudeltaan vahvemmallalla mustalipeällä on myös suurempi viskositeetti. Viskositeetti vaikuttaa kromatografisen menetelmän toimivuuteen, jolloin mustalipeän fraktioituminen saattaisi huonontua myös kasvaneen viskositeetin takia. Lisäksi hartsin kestävyyttä alkalisissa olosuhteissa täytyy tutkia, jotta mahdollinen hajoaminen ja hajoamistuotteet saadaan todettua. Lisäksi natriumsuolan muodossa olevien lopputuotteena saatavien hydroksihappojen jatkokäsittelyä täytyy tutkia, jotta hapot saataisiin mahdollisimman hyvin hyödynnettyä.

## Lähteet

1. Holmlund, K., Parviainen, K., Evaporation of black liquor, Papermaking science and technology, Book 6, B, Chemical pulping, Gullichsen, J., (Ed.), Fogeholm, C.J., (Ed.), Fapet Oy, Helsinki, 1999, ISBN 952-5216-06-3.
2. VTT Industrial Systems, KnowPulp 10.0, Sellutekniikan ja automaation oppimisympäristö. [Intranet LTKY]. Saatavilla: Sisäiseen käyttöön LTKY:n intranetissä, tarvitaan salasana. [Viitattu 24.1.2013].
3. Alén, R., Sulfaattikeitossa sivutuotteina syntyvien alifaattisten karboksyylihappojen hyödyntäminen, *Kemia-Kemi*, (1988), 15, 565-569.
4. Alén, R., Noopila, T., Hupa, M., Mustalipeän kemiallinen koostumus ja poltto-ominaisuudet, Espoo, 1989, Valtion teknillinen tutkimuskeskus, ISBN 951-38-3525-1.
5. Sutermeister, E., Chemistry of pulp and paper making, Wiley, New York, 1920, ISBN 978-1-40678-138-0.
6. Vakkilainen, E., Chemical recovery, Papermaking science and technology, Book 6, B, Chemical pulping, Gullichsen, J., (Ed.), Fogeholm, C.J., (Ed.), Fapet Oy, Helsinki, 1999, ISBN 952-5216-06-3.
7. Alén, R., Sjöström, E., Suominen, S., Application of ion-Exclusion Chromatography to alkaline pulping liquors; Separation of Hydroxy carboxylic acids from inorganic solids, *J.Chem.Tech.Biotechnol.*, (1990), 51, 225-223.
8. Alén, R., Rytönen, S., McKeough, P., Thermogravimetric behavior of black liquors and their organic constituents, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, (1995), 31, 1-13.
9. Tuulos-Tikka, S., Puumateriaalin kemiallinen käyttäytyminen sulfaattikeiton alkalisessa etanoliesikäsittelyssä, Lisensiaatin tutkimus, Jyväskylän yliopisto, Kemian laitos, Soveltavan kemian osasto, 2002.
10. Niemelä, K., Fractionation technologies, Seminaariesitys, Kemian päivät, Helsinki, 28.5.2009.  
Saatavilla: [http://www.forestcluster.fi/sites/www.forestcluster.fi/files/090528\\_T1\\_Fractionation\\_Niemel%C3%A4.pdf](http://www.forestcluster.fi/sites/www.forestcluster.fi/files/090528_T1_Fractionation_Niemel%C3%A4.pdf), [Viitattu 28.6.2012].

11. Alén, R., Principles of biorefining, Biorefining of forest resources, Papermaking science and technology, Book 20, Alén, R., (Ed.), Paperi ja Puu Oy, Helsinki, 2011, ISBN 978-952-5216-39-4.
12. Green, B.A., Yu, R.J., Van Scott, E.J., Clinical and cosmeseutical uses of hydroxyacids ,*Clin. Dermatol.*, (2009), 27, 495-501.
13. Niemi, H., Lahti, J., Hatakka, H., Kärki, S., Rovio, S., Kallioinen, M., Mänttäre, M., Louhi-Kultanen, M., Fractionation of organic and inorganic compounds from black liquor combining membrane separation and crystallization, *Chem. Eng. Technol.*, (2011), 34 , 593-598.
14. Alén, R., Moilanen, V.P., Sjöström, E., Potential recovery of hydroxyl acids from kraft pulping liquors, *Tappi J.*,(1986), 69, 76-78.
15. Jönsson, A.S., Nordin, A.K., Wallberg, O., Concentration and purification of lignin in hardwood kraft pulping liquor by ultra and nanofiltration, *Chem. Eng. Res. & Des.*, (2008) 86, 1271-1280.
16. Mänttäre, M., Pihlajamäki, A., Nyström, M., Effect of pH on hydrophilicity and charge and their effect on the filtration efficiency of NF membranes at different pH, *J. Membrane Sci.*(2008), 280, 311-320.
17. Kukkola, J., Knuutinen, J., Paasivirta, J., Herve, S., Pessala, P., Schultz, E., Size-exclusion chromatographic study of ECF and TCF softwood kraft pulp bleaching liquors, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, (2011), 18, 1049-1056.
18. Lara, M.A., Rodríguez-Malaver, A.J., Rojas, O.J., Holmquist, O., Gonzáles, A.M., Bullón, J., Peñaloza, N., Araujo, E., Black liquor lignin biodegradation by *Trametes elegans*, *Int .Biodeter. Biodegr.*, (2003), 52, 167-173.

19. Sjöholm, E., Characterisation of kraft pulps by size-exclusion chromatography and kraft lignin samples by capillary zone electrophoresis, Doctoral thesis, Royal Institute of Technology, Department of Pulp and Paper Chemistry and Technology, Division of wood chemistry, 1999.
20. Sjöholm, E., Gustafsson, K., Colmsjö, A., Size-exclusion chromatography of lignins using lithium chloride/ n,n-dimethylacetamide as mobile phase. II. Dissolved and residual pine kraft lignins. *J. Liq. Chrom. & Rel. Technol.*, (1999), 22, 2837-2854.
21. Sarkanen, S., Teller, D.C., Abramowski, E., McCarthy, J.L., Kraft lignin component conformation and associated complex configuration in aqueous alkaline solution, *Macromolecules*, (1982), 15, 1098-1104.
22. Boyd, G.E., Bunzl, K., The Donnan Equilibrium in Cross-Linked Polystyrene Cation and Anion Exchangers, *J.Am. Chem. Soc.*, (1967), 89, 1776-1780.
23. Ion-exchange chromatography & chromatofocusing – principles and methods, Amersham Biosciences, 2004, Edition AA, 11-0004-21.
24. Gel filtration- Principles and methods, Amersham Biosciences, 2002, Edition AI, 18-1022-18.
25. Palm, M., Zacchi, G., Separation of hemicellulosic oligomers from steam-treated spruce wood using gel filtration, *Sep. & Purif. Technol.* (2004), 36, 191-201.
26. Methods for cleaning ion exchange resins, Sybron chemicals inc., 1997.
27. Taniguchi, M., Kilduff, J.E., Belfort, G., Modes of Natural Organic Matter Fouling during Ultrafiltration, *Environ. Sci. Technol.*, (2003), 37, 1676-1683.
28. Gönder, Z.B., Kaya, Y., Vergili, I., Barlas, H., Capacity loss in an organically fouled anion exchanger, *Desalination*, (2006), 189, 303-307.
29. Hasan, A., Yasarla, R., Ramarao, B.V., Amidon, T.E., Separation of Lignocellulosic Hydrolyzate Components Using Ceramic Microfilters, *J.Wood Chem.& Technol.*, (2011), 31, 357-383.

30. Koivula, E., Kallioinen, M., Preis, S., Testova, L., Sixta, H., Mänttari, M., Evaluation of various pretreatment methods to manage fouling in ultrafiltration of wood hydrolysates, *Sep. & Purif. Technol.* (2011), 83, 50-56.
31. Wallberg, O., Jönsson, A.S., Separation of lignin in kraft cooking liquor from continuous digester by ultrafiltration at temperatures above 100°C, *Desalination*, (2006), 195, 187-200.



**Liitteet**

LIITE I      Massat ja massavirrat painehäviön mittauksessa

LIITE II     Johtokykyksignaalit

LIITE III    Taitekerroinsignaalit

LIITE IV    UV-signaalit aallonpituudella 280 nm

LIITE V     UV-signaalit aallonpituudella 350 nm

LIITE VI    Pulssien pH

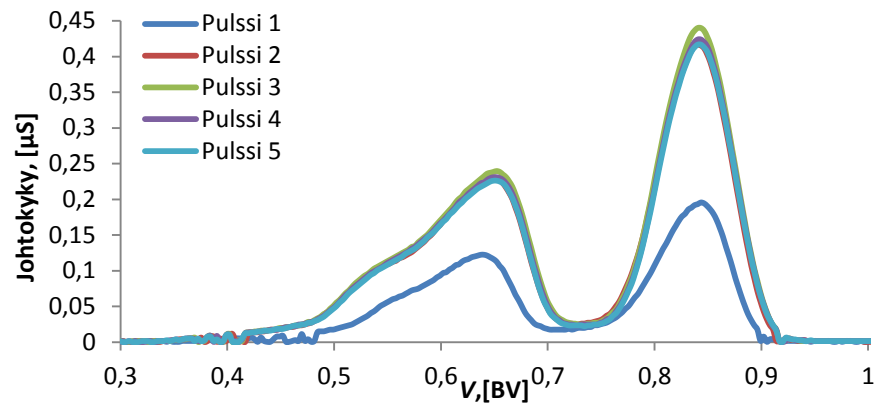
LIITE I, 1 (1) Massat ja massavirrat painehäviön mittauksessa

Taulukko VII Massat ja massavirrat ennen likauskokeita.

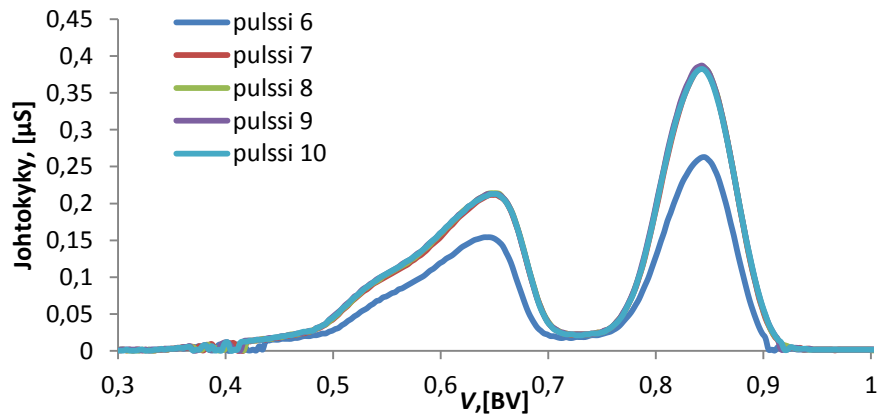
Ennen likauskokeita		
t [min]	m [g]	qm [g/min]
5	15,68	3,14
8	24,89	3,11
11	34,29	3,12
15	43,97	2,93
24	71,82	2,99

Taulukko VIII Massa ja massavirta likauskokeiden jälkeen.

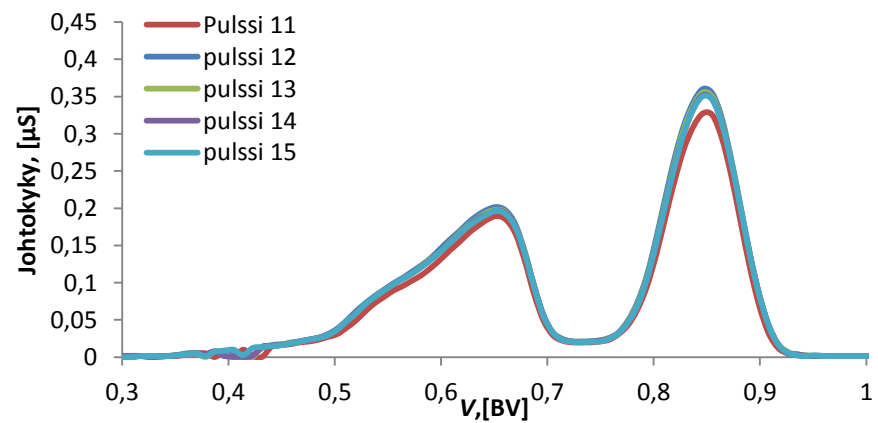
Likauskokeiden jälkeen			
t [min]	m [g]	muutos [g]	qm [g/min]
1	296,1		
5	308,1	12	3
10	322,45	14,35	2,87



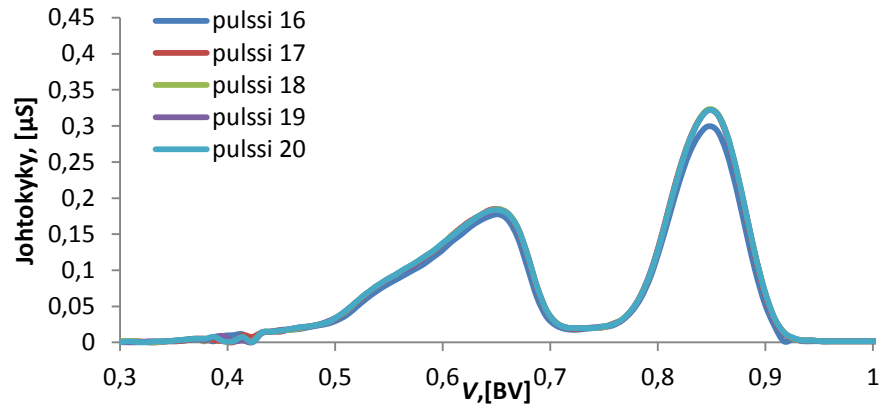
Kuva 1. Pulssien 1-5 johtokykyksignaalit pettilavuuden funktiona.



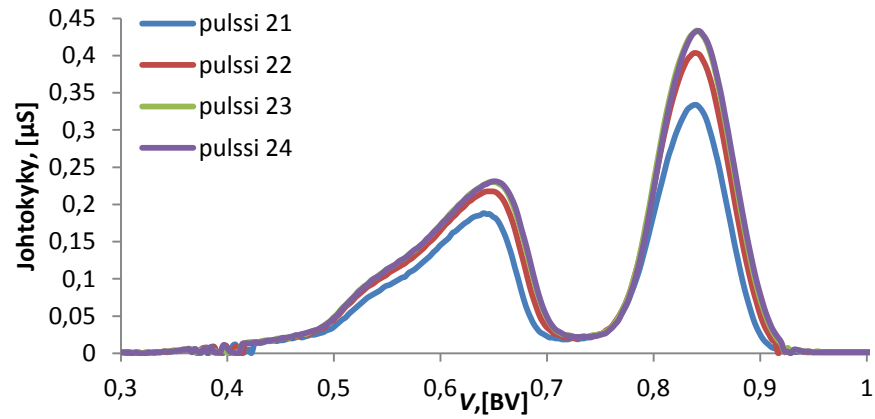
Kuva 2. Pulssien 6-10 johtokykyksignaalit pettilavuuden funktiona.



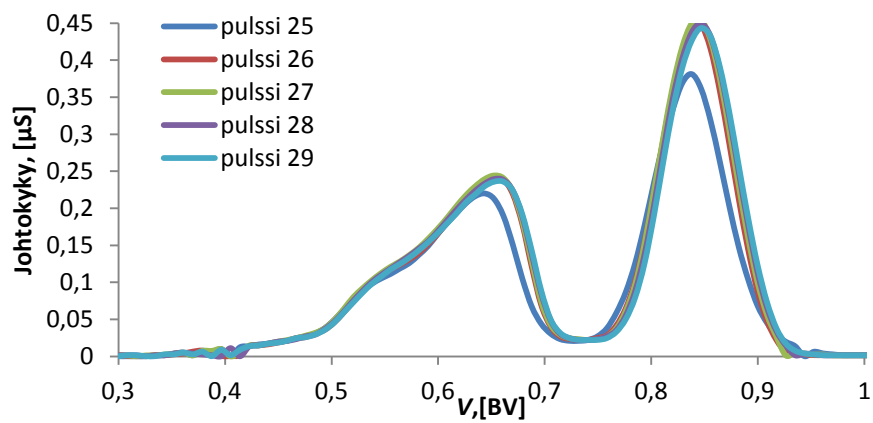
Kuva 3. Pulssien 11-15 johtokykyksignaalit pettilavuuden funktiona.



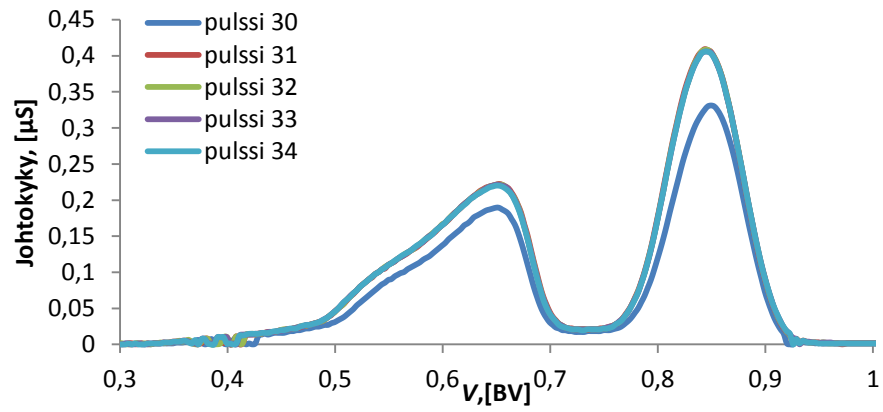
Kuva 4. Pulssien 16-20 johtokyksignaalit petitilavuuden funktiona.



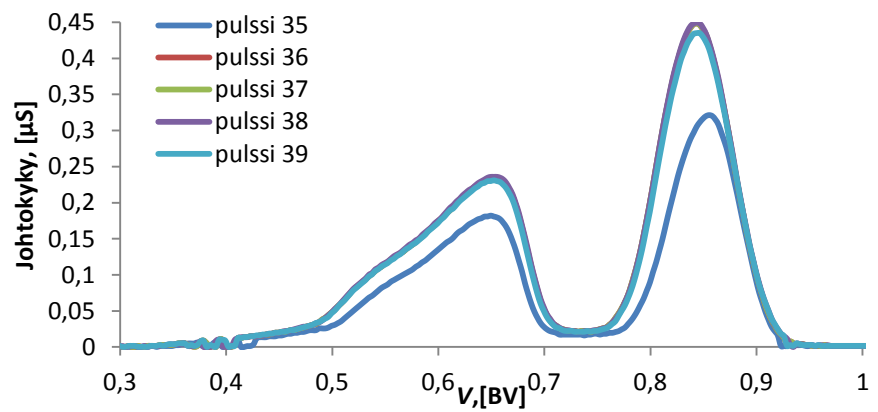
Kuva 5. Pulssien 21-24 johtokyksignaalit petitilavuuden funktiona.



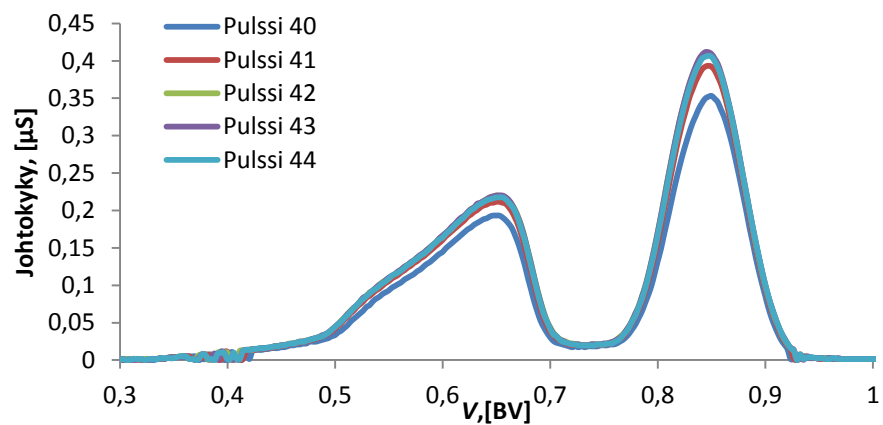
Kuva 6. Pulssien 25-29 johtokyksignaalit petitilavuuden funktiona.



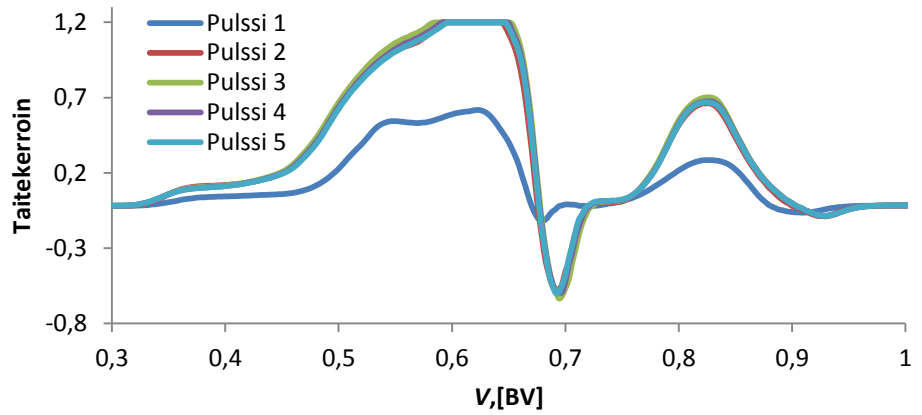
Kuva 7. Pulssien 30-34 johtokykyksignaalit pettilavuuden funktiona.



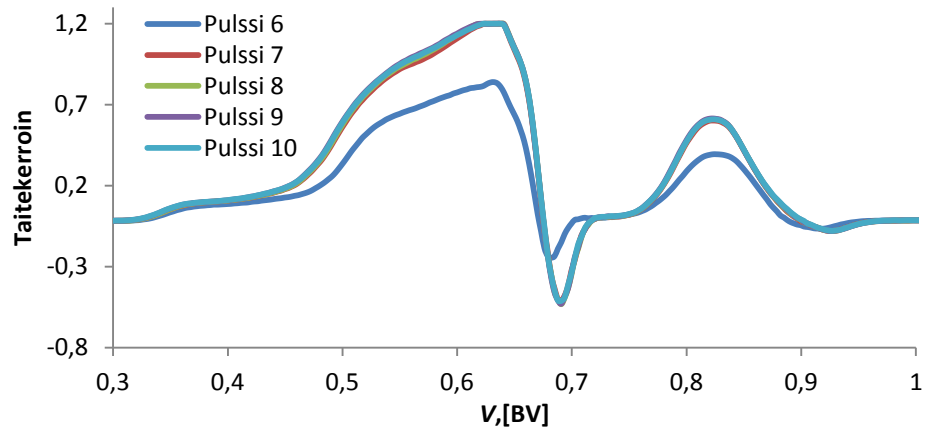
Kuva 8. Pulssien 35-39 johtokykyksignaalit pettilavuuden funktiona.



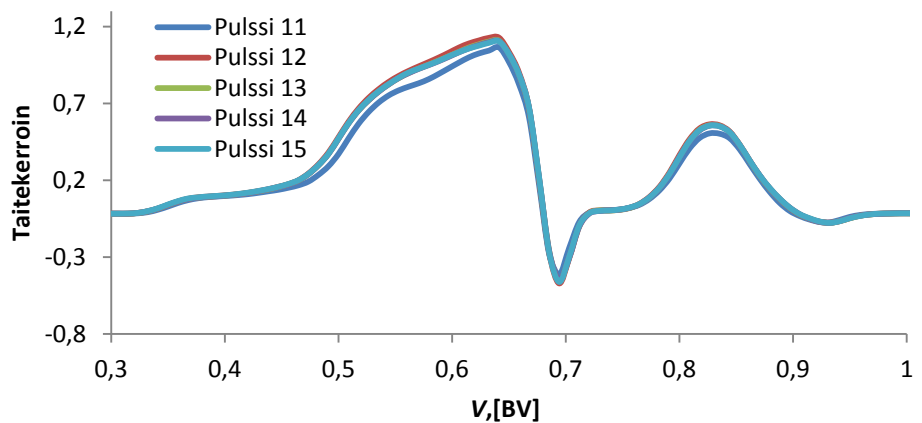
Kuva 5. Pulssien 40-44 johtokykyksignaalit pettilavuuden funktiona.



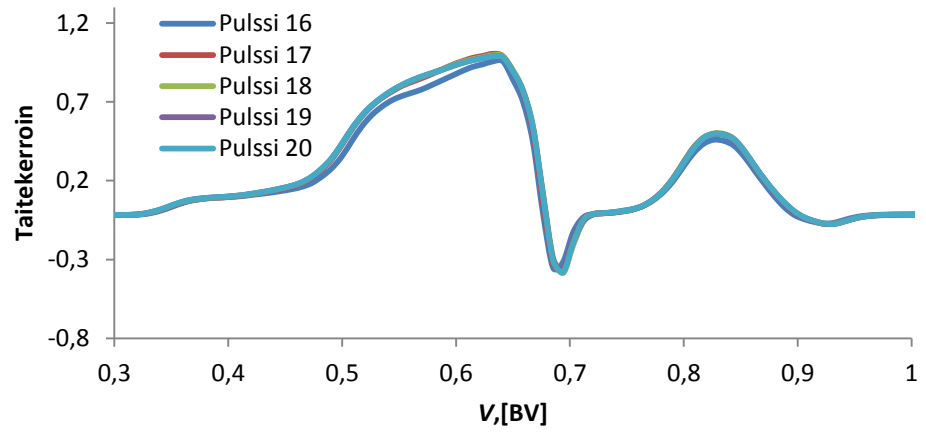
Kuva 6. Pulssien 1-5 taitekerroinsignaalit pettilavuuden funktiona.



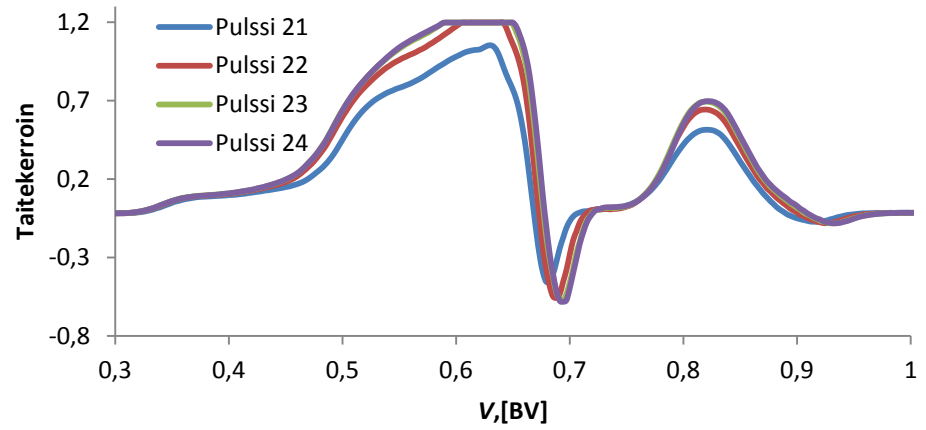
Kuva 7. Pulssien 6-10 taitekerroin signaalit pettilavuuden funktiona.



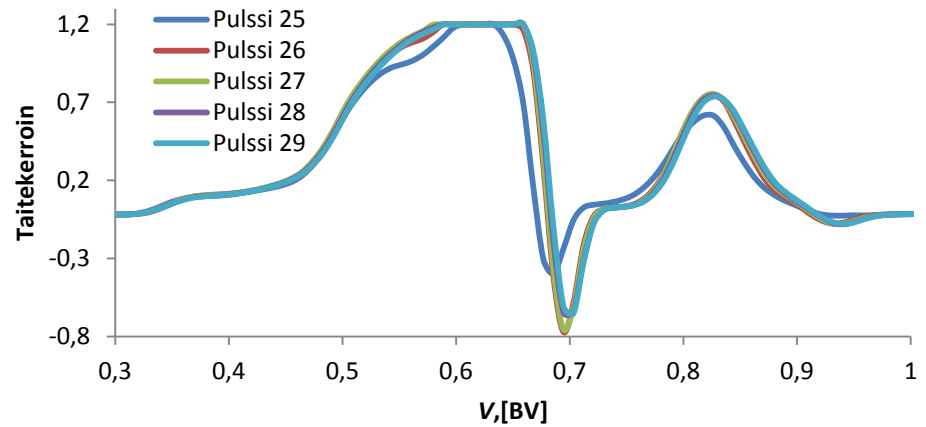
Kuva 8. Pulssien 11-15 taitekerroinsignaalit pettilavuuden funktiona.



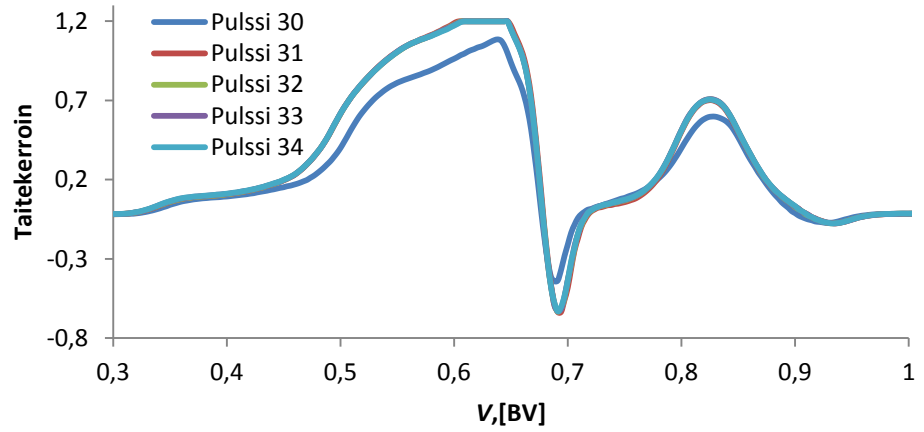
Kuva 9. Pulssien 16-20 taitekerroinsignaalit pettilavuuden funktiona.



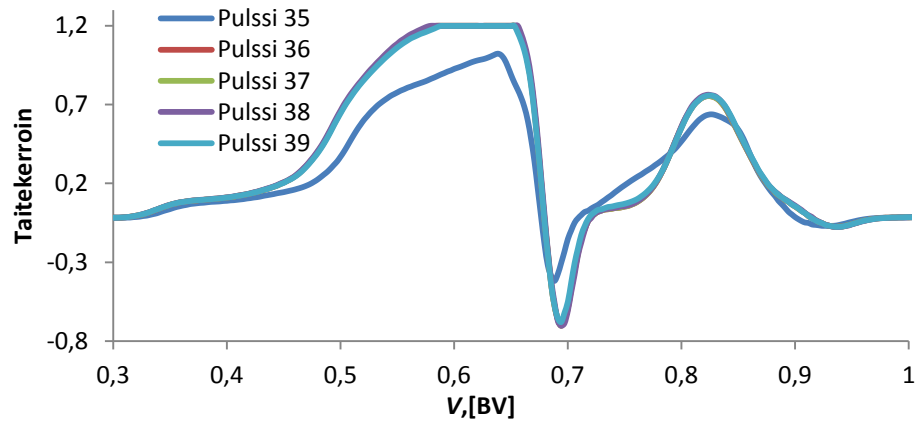
Kuva 10. Pulssien 21-24 taitekerroinsignaalit pettilavuuden funktiona.



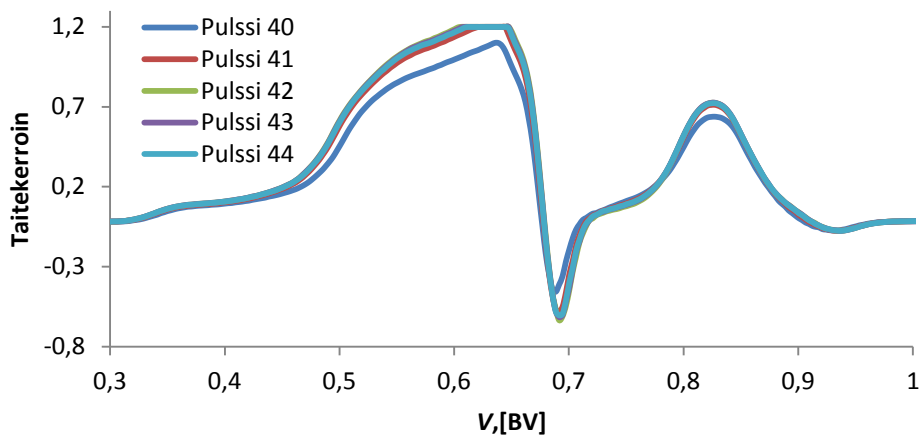
Kuva 11. Pulssien 25-29 taitekerroinsignaalit pettilavuuden funktiona.



Kuva 12. Pulssien 30-34 taitekerroinsignaalit pettilavuuden funktiona.



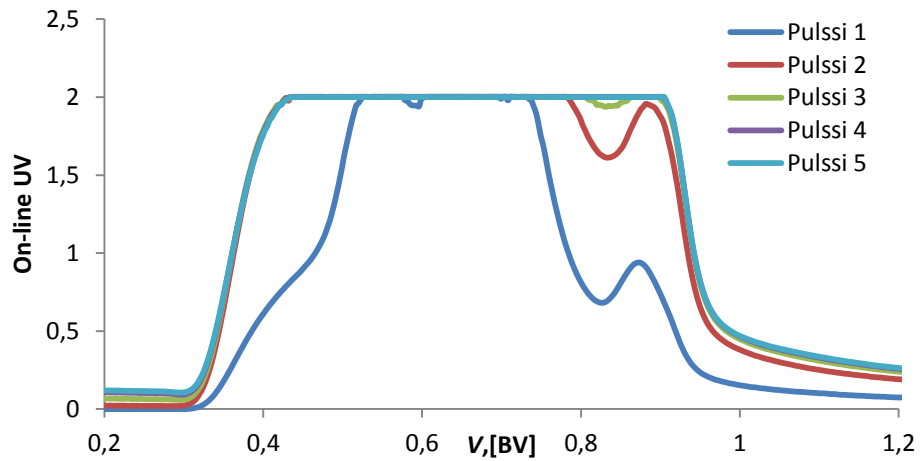
Kuva 13. Pulssien 35-39 taitekerroinsignaalit pettilavuuden funktiona.



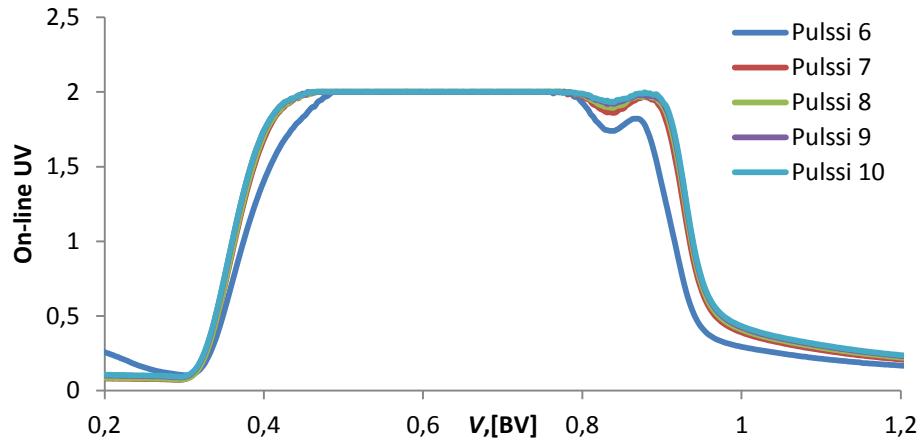
Kuva 14. Pulssien 40-44 taitekerroinsignaalit pettilavuuden funktiona.



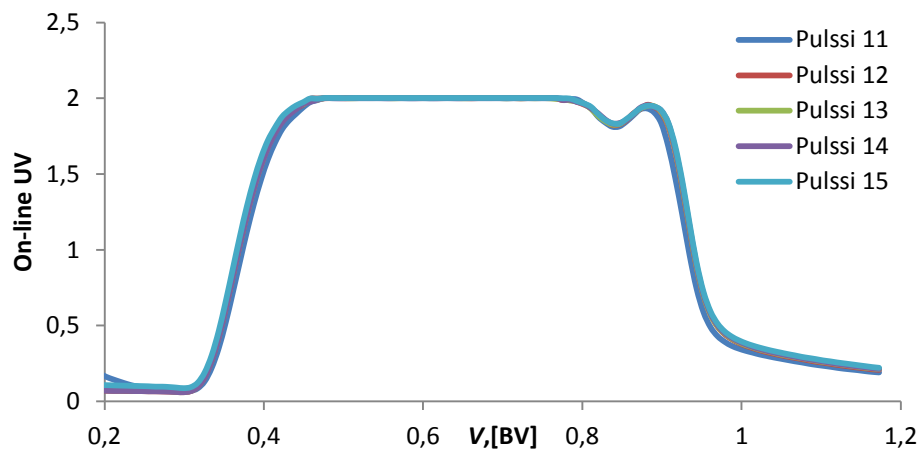
LIITE IV, 1 (3) UV-signaalit aallonpituudella 280 nm



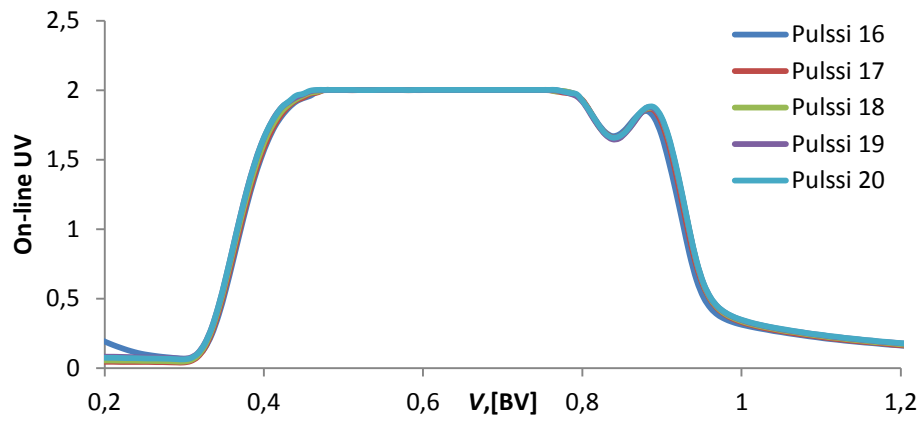
Kuva 15. Pulssien 1-5 On-line UV-absorbanssi aallonpituudella 280 nm petitilavuuden funktiona.



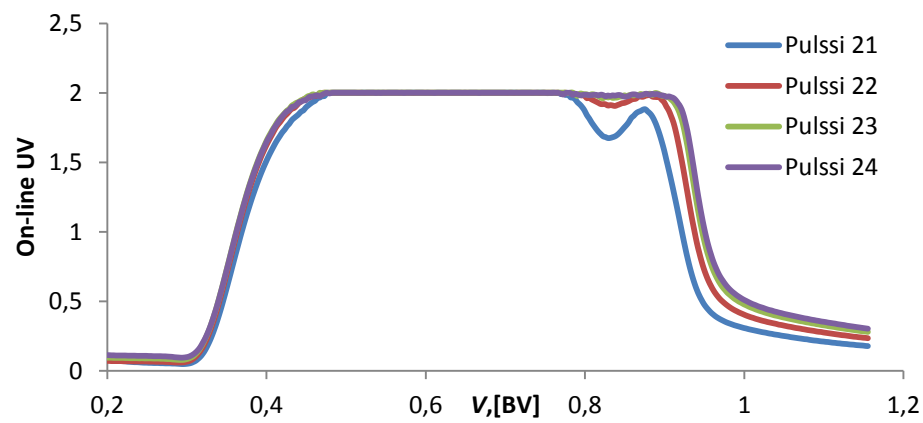
Kuva 16. Pulssien 6-10 On-line UV-absorbanssi aallonpituudella 280 nm petitilavuuden funktiona.



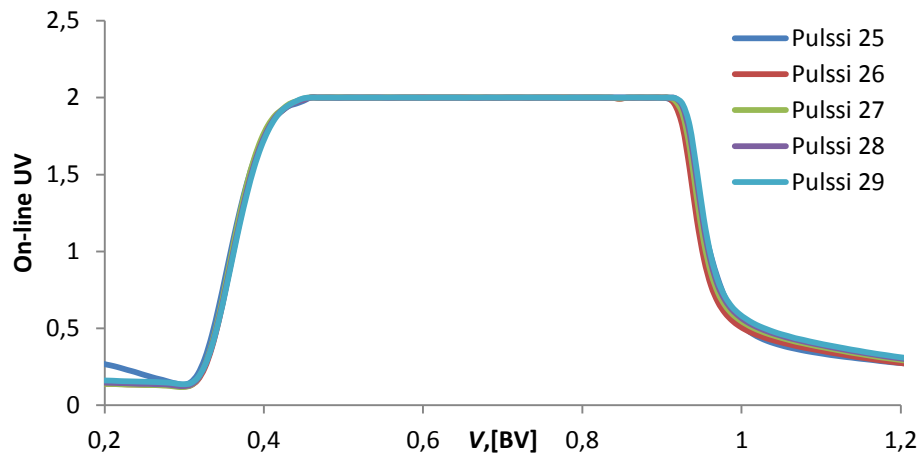
Kuva 17. Pulssien 11-15 On-line UV-absorbanssi aallonpituudella 280 nm petitilavuuden funktiona.



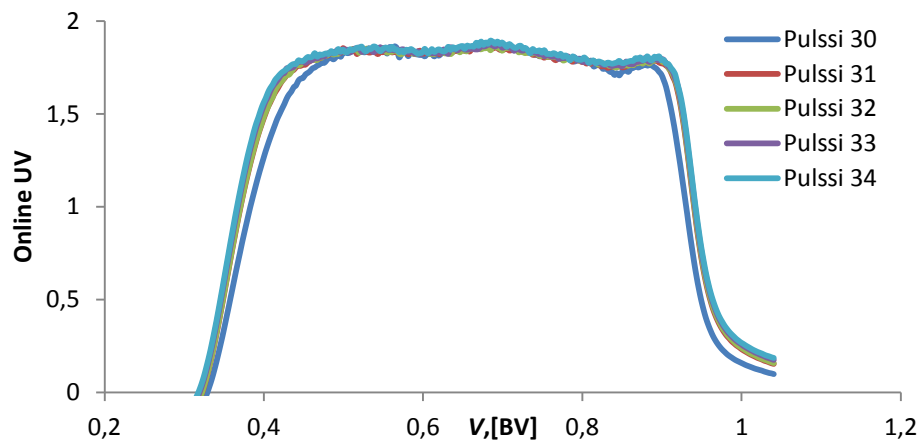
Kuva 18. Pulssien 16-20 On-line UV-absorbanssi aallonpituudella 280 nm pettilavuuden funktiona.



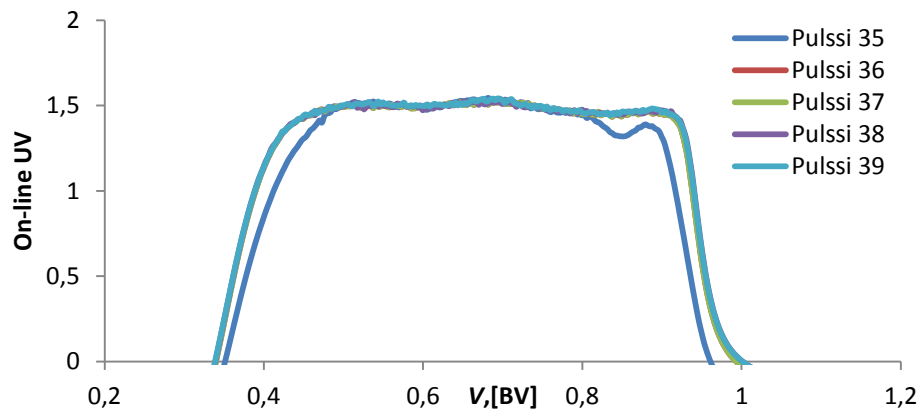
Kuva 19. Pulssien 21-24 On-line UV-absorbanssi aallonpituudella 280 nm pettilavuuden funktiona.



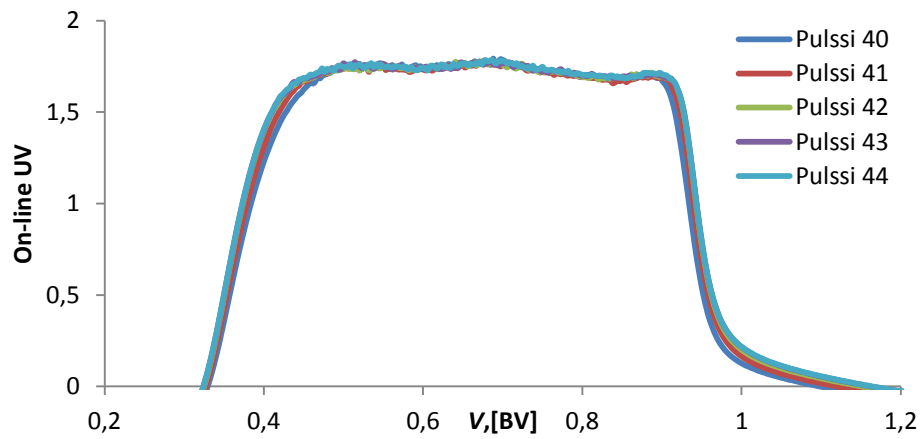
Kuva 20. Pulssien 25-29 On-line UV-absorbanssi aallonpituudella 280 nm pettilavuuden funktiona.



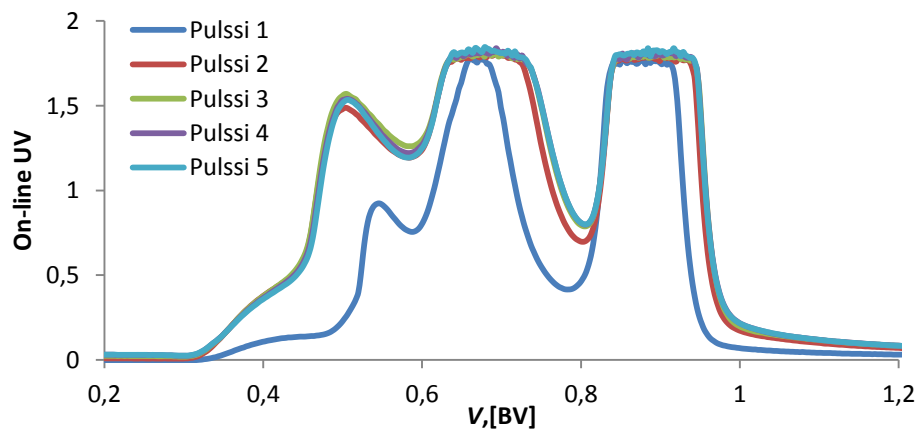
Kuva 21. Pulssien 30-34 On-line UV-absorbanssi aallonpituudella 280 nm pettilavuuden funktiona.



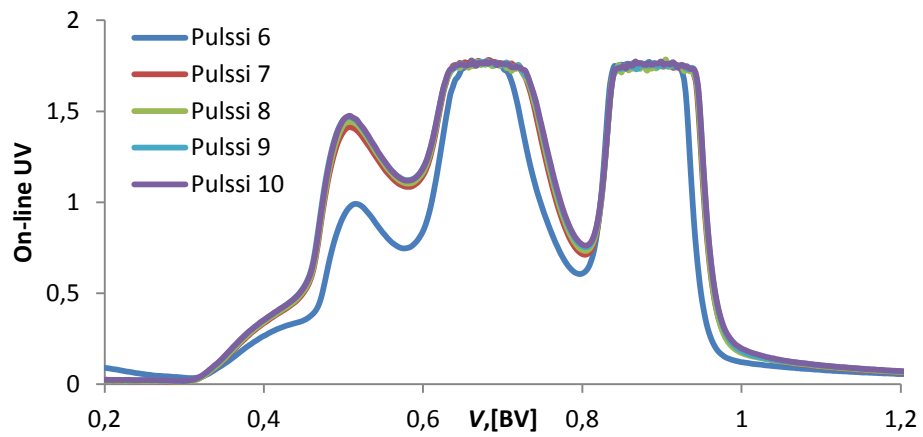
Kuva 22. Pulssien 35-39 On-line UV-absorbanssi aallonpituudella 280 nm petilavuuden funktiona.



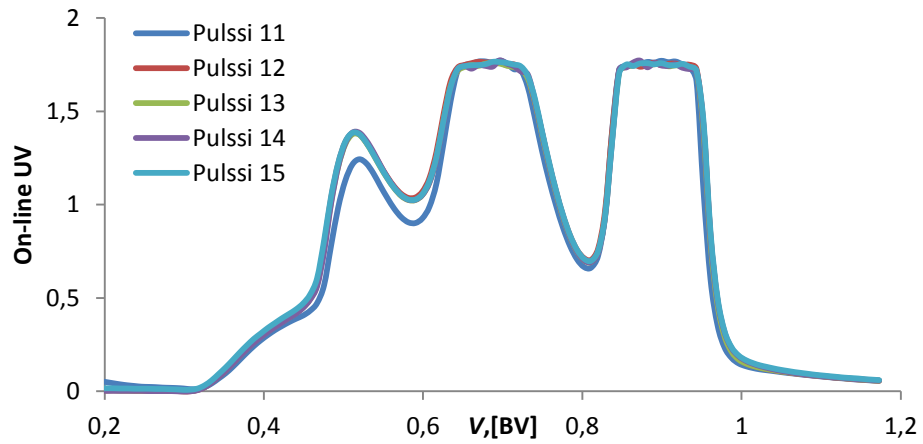
Kuva 23. Pulssien 40-44 On-line UV-absorbanssi aallonpituudella 280 nm petilavuuden funktiona.



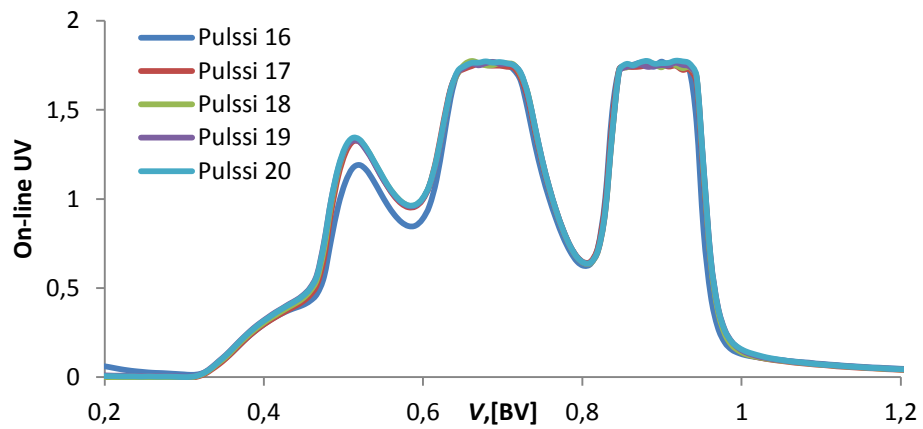
Kuva 24. Pulssien 1-5 On-line UV-absorbanssi aallonpituudella 350 nm petilavuuden funktiona.



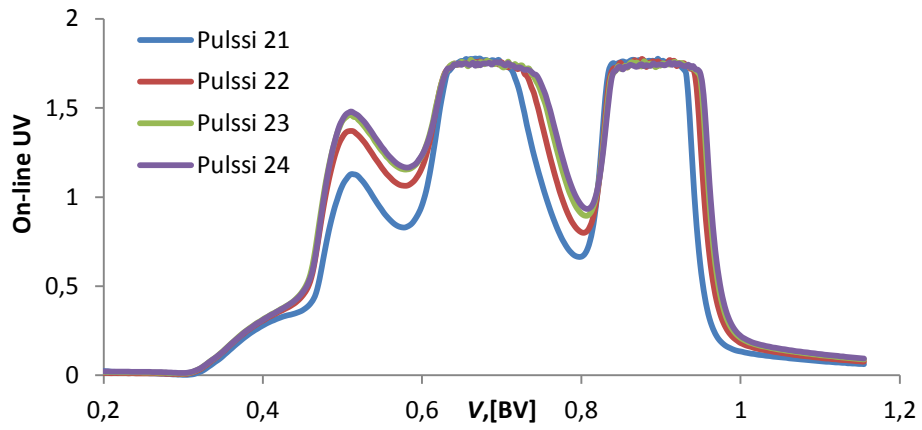
Kuva 25. Pulssien 6-10 On-line UV-absorbanssi aallonpituudella 350 nm petitilavuuden funktiona.



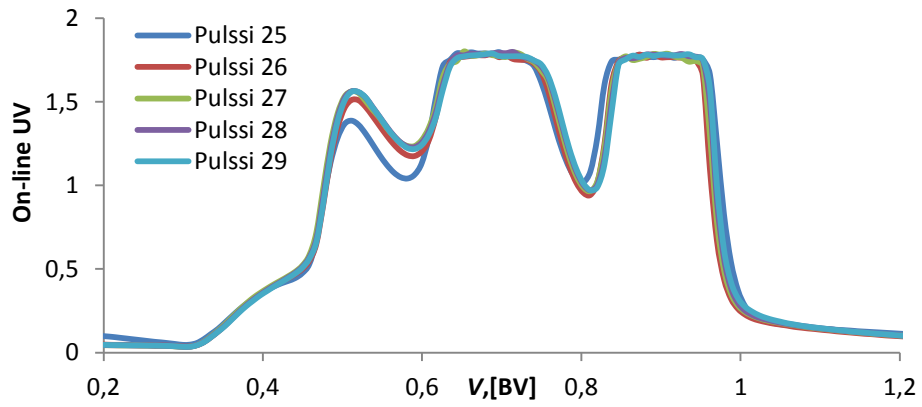
Kuva 26. Pulssien 11-15 On-line UV-absorbanssi aallonpituudella 350 nm petitilavuuden funktiona.



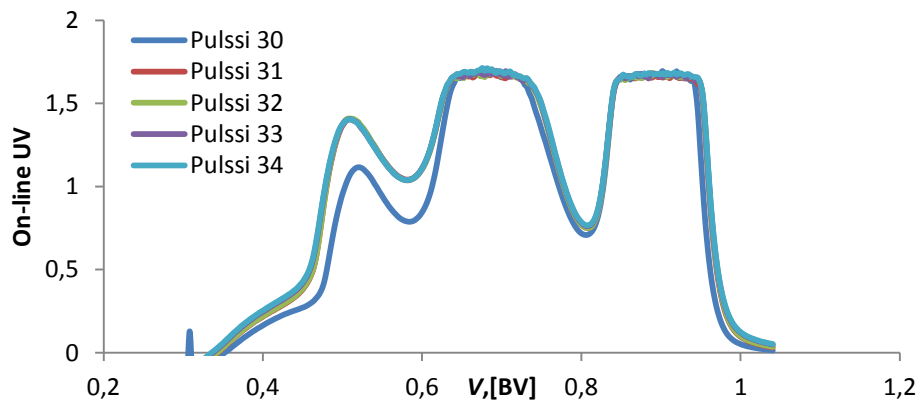
Kuva 27. Pulssien 16-20 On-line UV-absorbanssi aallonpituudella 350 nm petitilavuuden funktiona.



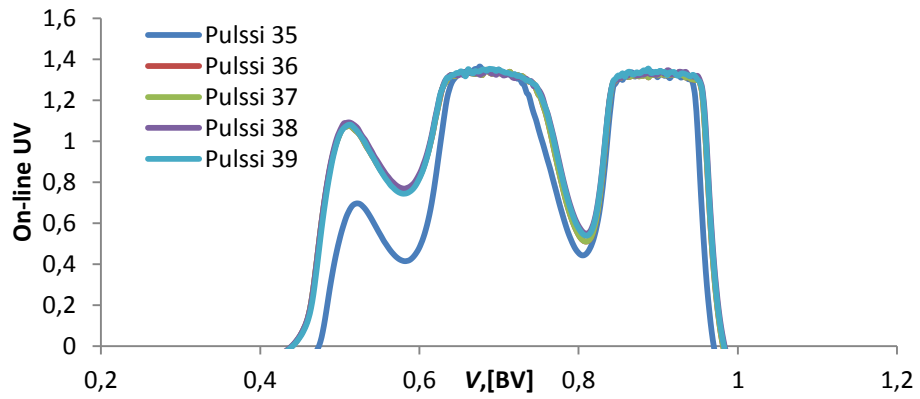
Kuva 28. Pulssien 21-24 On-line UV-absorbanssi aallonpituudella 350 nm petilavuuden funktiona.



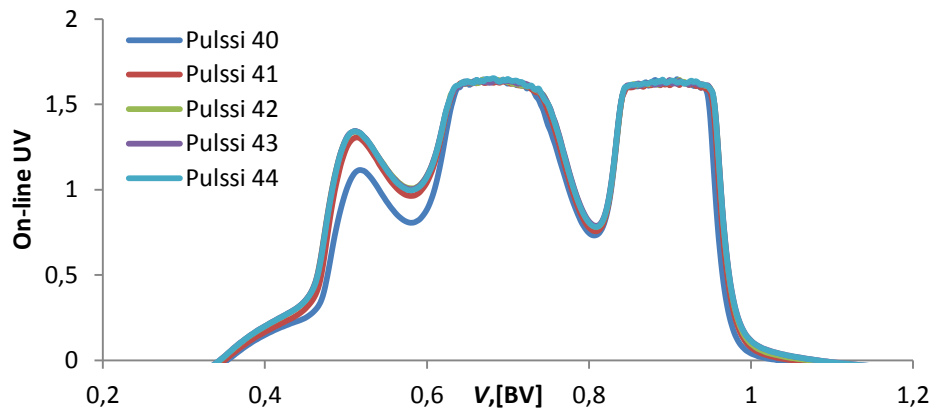
Kuva 29. Pulssien 25-29 On-line UV-absorbanssi aallonpituudella 350 nm petilavuuden funktiona.



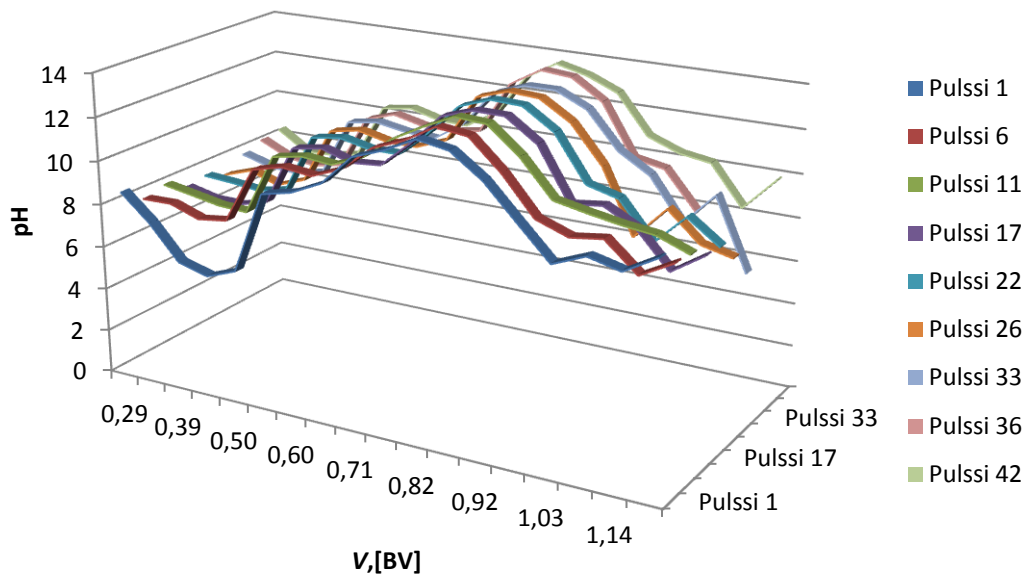
Kuva 30. Pulssien 30-34 On-line UV-absorbanssi aallonpituudella 350 nm petilavuuden funktiona.



Kuva 31. Pulssien 35-39 On-line UV-absorbanssi aallonpituudella 350 nm pettilavuuden funktiona.



Kuva 32. Pulssien 40-44 On-line UV-absorbanssi aallonpituudella 350 nm pettilavuuden funktiona.



Kuva 33. Eri pulsseista fraktionkerääjällä kerättyjen fraktioiden pH petitilavuuden funktiona.