

LAPPEENRANNAN TEKNILLINEN YLIOPISTO

Teknillinen tiedekunta

LUT Chemtech

*Maria Hakala*

**SELLUTEHTAAN PROSESSIEN JÄTEVESIEN PUHDISTAMINEN  
MEMBRAANITEKNIIKALLA**

Tarkastajat: Prof. Mika Mänttari

Prof. Ilkka Turunen

Ohjaaja: Prof. Mika Mänttari

## ALKUSANAT

Tämä työ on tehty Lappeenrannan teknillisessä yliopistossa osana CLEEN EFEU -projektia tarkoituksenaan tuoda projektille taustatietoa. Mukana projektissa ovat olleet myös Andritz ja VTT. Virallisen osuuden kiitokset kuuluvat Carl Gustav Bergille, Elisa Murtolalle ja Sakari Kaijaluodolle. Kiitos myös ohjaajalleni ja tarkastajalle Mika Mänttärille sekä toiselle tarkastajalle Ilkka Turuselle.

Isot kiitokset kuuluvat ihmisille, jotka auttoivat työn aikana. Analyysien onnistumisesta kiitos kuuluu Helville, joka ohjasi ja neuvoi aina tarvittaessa. Hyvät työkaverit takasivat mukavat päivät ja lepoa hermoille silloin kun sitä tarvitsi. Iso kiitos varsinkin Katalle, joka jaksoi kuunnella työn kanssa esiintyneitä ongelmia ja toimi epävirallisena toisena ohjaajana.

Tämä kyseinen työ on aiheuttanut paljon naurua ja kyyneleitä, ilman ystävien ja perheen tuomaa tukea työ tuskin olisi koskaan valmistunut. Suurimmat kiitokset saa kuitenkin avopuolisoni Matias, joka on joutunut kestäämään työn aikana ylä- ja alamäet.

Lappeenranta 12.3.2014

Maria Hakala

## **TIIVISTELMÄ**

Lappeenrannan teknillinen yliopisto  
Teknillinen tiedekunta  
LUT Chemtech

Maria Hakala

### **Sellutehtaan prosessien jätevesien puhdistaminen membraaniteknikalla**

2014

84 sivua, 26 kuvaa, 24 taulukkoa ja 7 liitettä

Tarkastajat: Professori Mika Mänttari

Professori Ilkka Turunen

Hakusanat: kuorimo, valkaisu, happamat, jätevesi, nanosuodatus, CR –suodatin

Tässä työssä tarkoituksena on tutkia mahdollisuuksia sellutehtaan eri jätevesien puhdistukseen uudelleenkäyttöä varten. Yleensä tutkimuksen kohteena ovat yleensä valkaisun alkalisien suodokset, koska niiden suodattaminen on ollut helppoa membraaniteknikalla. Tässä tutkimuksessa kuitenkin kiinnostuksen kohteena ovat valkaisun happamat suodokset ja kuorimon jätevedet.

Tutkimuksessa käytettiin viittä membraania, joista kolme on ultrasuodatusmembraaneja ja kaksi nanosuodatusmembraaneja. Näiden katkaisukoot ovat välillä 30 000 -200 Da. Konsentraatiosuodatukset suoritettiin CR 250 -suodattimella. Syötöstä, konsentraatista ja permeaatista otettujen näytteiden analyysien pohjalta laskettujen retentioiden perusteella nanosuodatusmembraani NF270 antoi parhaan tuloksen. Tällä membraanilla kuorimon jätevesien suodatuksessa retentioksi saatiin kaikilla osa-alueilla vähintään 80 %, mutta valkaisun happamien suodosten tulokset olivat alhaisempia. Suodatusten perusteella voitiin laskea tarvittava kapasiteetti ja suodatuspinta-ala suodatus yksiköille. Kummassakin tapauksessa suodatuksen syöttömäärät määräytyivät erään suomalaisen sellutehtaan valkaisussa ja kuorimolla syntyvien jätevesimäärien mukaan. Suodatusyksiköiden kooksi saatiin valkaisun happamien suodosten suodattamiseen 54 CR 1010 -suodatinta ja kuorimon jätevesien suodattamiseen 4 CR 1010-suodatinta.

## **ABSTRACT**

Lappeenranta University of Technology  
Faculty of Technology  
LUT Chemtech

Maria Hakala

### **Purification of pulp mill process effluents with membrane technology**

2014

84 pages, 26 figures, 24 tables and 7 appendices

Examiners: Professor Mika Mänttari

Professor Ilkka Turunen

Keywords: debarking, bleaching, acidic, effluent, nanofiltration, CR –filter

The aim of this research is to consider the possibilities to purify and recycle some of the waters in pulp mills. Usually the alkaline effluents from bleaching are used in this type of research because it is easier to purify and the quantities are great. In this research the acidic effluents from bleaching and effluents from debarking are purified with membrane technology and are considered as more interesting effluents.

Five ultra and nano filtration membranes with cut-off values between 30 000 -200 Da were used to filtrate the effluents and the nano filtration was considered to be a better option as the retention was better in both cases. The concentration filtration experiments were executed with a CR 250 -filter. Samples from the feed, concentrate and permeate were taken and analyzed. Retentions with the NF270 membrane were 80 % or over with the debarking effluents but with the acidic bleaching effluents the results were lower. For the purposes of this research the effluent flows for debarking effluents and acidic bleaching effluents were determined on the basis of the effluent flows of a certain Finnish pulp mill. The results from the filtration with NF270 membrane were used to estimate the needed capacity and filtration area for a filtration unit consisting of 54 CR 1010 -filters in the case of acidic effluents from bleaching and 4 CR 1010 -filters in the case of debarking effluents.

## SISÄLLYS

|  |    |
|--|----|
| 1. JOHDANTO.....                                       | 2  |
| 2. KEMIALLISEN SELLUN VALMISTUS.....                   | 4  |
| 2.1. Puun käsittely.....                               | 4  |
| 2.2. Kuitulinja.....                                   | 4  |
| 2.2.1. Kraft –keitto.....                              | 4  |
| 2.2.2. Ruskean massan pesu, seulonta ja puhdistus..... | 5  |
| 2.2.3. Happidelignifiointi.....                        | 5  |
| 2.2.4. Valkaisu.....                                   | 5  |
| 2.2.5. Kuivaus ja pakkaaminen.....                     | 7  |
| 2.3. Muut prosessit.....                               | 7  |
| 2.3.1. Kemikaalien talteenotto.....                    | 7  |
| 2.3.2. Energian tuotanto.....                          | 8  |
| 2.3.3. Sivutuotteiden talteenotto.....                 | 8  |
| 2.3.4. Valkaisukemikaalien valmistus.....              | 8  |
| 3. JÄTEVESIVIRRAT SELLUTEHTAALLA.....                  | 9  |
| 3.1. Valkaisun jätevesivirrat.....                     | 10 |
| 3.1.1. ECF valkaisu.....                               | 11 |
| 3.1.2. TCF valkaisu.....                               | 15 |
| 3.2. Kuorimon jätevesivirrat.....                      | 16 |
| 3.3. Muut jätevesivirrat.....                          | 18 |
| 3.4. Komponenttien kokojakauma.....                    | 19 |
| 4. VEDENTARVE SELLUTEHTAALLA.....                      | 21 |
| 4.1. Tuore- ja prosessivedentarve.....                 | 21 |
| 4.2. Vesikiertojen sulkeminen.....                     | 23 |
| 4.3. Puhdistettujen jätevesien käyttö.....             | 25 |
| 4.4. Konsentraatin käyttömahdollisuudet.....           | 27 |

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 5.    | MEMBRAANITEKNIikka JÄTEVESIEN PUHDISTUKSESSA ..... | 28 |
| 5.1.  | Suodatusmenetelmät .....                           | 28 |
| 5.2.  | Ultrasuodatus .....                                | 31 |
| 5.3.  | Nanosuodatus .....                                 | 34 |
| 5.4.  | Moduulit.....                                      | 36 |
| 5.5.  | Foulaantuminen ja sen estäminen .....              | 38 |
| 5.6.  | Olosuhteet .....                                   | 39 |
| 6.    | MUITA MENETELMIÄ JÄTEVESIEN PUHDISTUKSESSA .....   | 40 |
| 6.1.  | Haihdutetus .....                                  | 40 |
| 6.2.  | Saostusmenetelmät.....                             | 40 |
| 6.3.  | Hapetus .....                                      | 41 |
| 7.    | TYÖN TARKOITUS .....                               | 42 |
| 8.    | SUODATETTAVAT JÄTEVEDET .....                      | 43 |
| 8.1.  | Kuorivesi.....                                     | 43 |
| 8.2.  | Valkaisun hapan suodos.....                        | 44 |
| 9.    | KONSENTOINTISUODATUKSET.....                       | 45 |
| 9.1.  | Laitteisto .....                                   | 45 |
| 9.2.  | Membraanit .....                                   | 47 |
| 9.3.  | Puhdasvesivuo.....                                 | 48 |
| 9.4.  | Kuorivesikonsentroidit.....                        | 48 |
| 9.5.  | Valkaisun happamien suodosten konsentroidit.....   | 50 |
| 10.   | ANALYTIikka .....                                  | 51 |
| 10.1. | pH, johtokyky ja sameusmittaukset.....             | 51 |
| 10.2. | TOC .....  | 51 |
| 10.3. | Ligniini .....                                     | 52 |
| 10.4. | COD.....   | 53 |
| 10.5. | Metallien määrittäminen.....                       | 53 |

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 10.6. | Haihutus- ja hehkutusjäännösten mittaaminen..... | 54 |
| 10.7. | Retentiot .....                                  | 55 |
| 10.8. | Vuo ja VRF .....                                 | 56 |
| 11.   | TULOKSET .....                                   | 57 |
| 11.1. | Suodatuskokeiden tulokset.....                   | 57 |
| 11.2. | Suodatusyksiköiden suunnittelu.....              | 68 |
| 12.   | JOHTOPÄÄTÖKSET .....                             | 75 |
| 13.   | JATKOTUTKIMUS.....                               | 77 |
|       | LIITELUETTELO .....                              | 85 |

## LYHENNE- JA SYMBOLILUETTELO

### LYHENTEET

|             |  |
|-------------|--|
| <i>AAS</i>  | Atomiabsorptiospektroskopia  |
| <i>Adt</i>  | Yksikkö jolla kuvataan sellun tai paperin määrää kuivattuna tuotteena, joka kuitenkin sisältää vielä tietyn osuuden vettä. |
| <i>AOX</i>  | Adsorbable OrganoHalogens, halogenoituja orgaanisia yhdisteitä joiden on mahdollista adsorboitua aktiivihieleen.           |
| <i>BOD</i>  | Biologinen hapenkulutus  |
| <i>COD</i>  | Kemiallinen hapen kulutus  |
| <i>Da</i>   | Dalton, yksiköllä kuvataan membraanin katkaisukokoa.   |
| <i>ECF</i>  | Valkaisumenetelmä jossa ei käytetä alkuaineista klooria.   |
| <i>NTU</i>  | Nephelometric Turbidity Unit, kuvaa nesteen sameutta.  |
| <i>PA</i>   | Polyamidi  |
| <i>PES</i>  | Polyetyleenisulfidi  |
| <i>PS</i>   | Polysulfoni  |
| <i>PVDF</i> | Polyvinylideenifluoridi  |
| <i>RC</i>   | Regeneroitu selluloosa   |
| <i>TC</i>   | Kokonaishiili  |
| <i>TCF</i>  | Valkaisumenetelmä, jossa ei käytetä alkuaineista klooria tai klooriyhdisteitä  |
| <i>TOC</i>  | Total organic carbon, orgaanisen hiilen kokonaismäärä  |
| <i>TOX</i>  | Total Organic Halides, kuvaa orgaanisten halidien kokonaismäärää.  |
| <i>UV</i>   | Ultravioletti  |
| <i>VRF</i>  | Volume reduction factor, luku kuvaa syötön ja permeaatin erotusta suhteessa syöttöön                                       |



## SYMBOLIT

|          |   |
|----------|---|
| A        | mitattu absorbanssi, -                            |
| a        | yhdisteen absorbtiviteetti, L/(gcm)               |
| $A_f$    | suodatuspinta-ala, m <sup>2</sup>                 |
| c        | konsentraatio, g/L                                |
| $C_i^0$  | Mitattavan komponentin konsentraatio syötössä     |
| $C_i^f$  | Mitattavan komponentin konsentraatio permeaatissa |
| j        | mitattu massavirta, g/min                         |
| J        | permeaativuo, kg/m <sup>2</sup> h                 |
| l        | kyvetin pituus, cm                                |
| $m_1$    | Upokkaan massa, mg                                |
| $m_2$    | Upokkaan ja kuiva-aineen yhteismassa, mg          |
| $m_3$    | Upokkaan ja hehkutusjäännöksen yhteismassa, mg    |
| $m_p$    | kerätyn permeaatin massa, kg                      |
| $m_s$    | syötön massa, kg                                  |
| R        | Mitattavan komponentin retentio, -                |
| V        | Mitatun näytemäärän tilavuus, L                   |
| $Y_1$    | Haihdutuspäästö, mg/L                             |
| $X_1$    | Kuiva-aine, mg/L                                  |
| $\Delta$ | Syötön ja permeaatin suhde, -                     |

## 1. JOHDANTO

Sellu- ja paperitehtailla syntyvät jätevedet ovat väriltään tummia ja sisältävät ympäristölle haitallisia yhdisteitä. Nykyisin on käytössä useita eri end-of-pipe puhdistusmenetelmiä, jotka voivat olla biologisia, aerobisia tai anaerobisia menetelmiä. Jätevesissä on kuitenkin potentiaalia materiaalien talteenottoon, sekä uudelleenkäyttöön. Puhdistetulla jätevedellä voisi olla mahdollista korvata osa raakavedestä, jolloin jätevedet olisi puhdistettava lähellä kyseistä prosessia jätevedenpuhdistuslaitoksen sijasta.

Puhdistusmenetelmiä on kehitetty useita, kuten koagulointi-flokkulaatio, hapetus, haihdutus ja erilaiset suodatusmenetelmät. Membraanitekniikka on kiinnostava alue jätevesien käsittelyssä, koska sen avulla olisi mahdollista puhdistaa yksinkertaisesti suuria määriä jätevesiä. Jätevesien ominaisuuksista johtuen, suodatuksessa on ongelmia jotka on ratkaistava ennen kuin menetelmä on kannattava tehdasmittakaavassa. Prosessissa käytettävän veden laatu on ratkaiseva tekijä puhdistusmenetelmän tehokkuuden arvioinnissa. Suomessa ei varsinaisia yhteisiä kriteerejä veden laadulle ole olemassa, vaan jokaisella tehtaalla on omat kriteerinsä.

Kannattavuutta arvioidessa on huomioitava energiatehokkuus ja investointi- ja käyttökustannukset. Ennen kuin näitä voidaan arvioida, on tiedettävä mitä jätevedet sisältävät, millä menetelmällä niitä puhdistetaan ja mitkä olosuhteet puhdistuksessa on. Puhdistusprosessissa on myös mahdollisuus energian talteenotolle ja sitä kautta myös säästöille.

Syntyvät konsentraatit sisältävät useita yhdisteitä ja on syytä myös pohtia niiden mahdollisuuksia uudelleen käyttöön tai niiden sisältämien yhdisteiden hyötykäyttöön. Kuorimolta tuleva jätevesi on valmiiksi jo konsentroitunutta ja sisältää suuria määriä puun uuteaineita. Mahdollista voisi siis olla erottaa siitä komponentteja. Käyttömahdollisuuksiin vaikuttaa konsentraatin laatu ja mitä komponentteja se sisältää.

Tulevaisuudessa on todennäköistä, että lainsäädäntöä tiukennetaan vedenkäytön osalta, jolloin on tärkeää, että on keinoja joilla tämä voidaan toteuttaa. Muualla maailmalla luonnon vesivarannot eivät ole yhtä runsaat ja tällaisia puhdistuskeinoja tarvitaan jo nyt.

Vuosina 1996 -2000 suoritetussa CACTUS -projektissa tutkittiin vähävetisen paperinvalmistuksen mahdollisuuksia. Silloisten tulosten pohjalta nanosuodatettu vesi todettiin tarpeeksi puhtaaksi käytettäväksi kaikkiin paperitehtaan sovelluksiin, mutta varsinainen suodattaminen vaatisi laitteistoa joka siihen aikaan ei ollut tehdasmittakaavassa mahdollinen tai vastaavasti esikäsittelyä. CACTUS -projektin aikana käytetty tekniikka on kehittynyt ja nykyään on mahdollista käyttää korkean turbulenssin suodattimia tehdasmittakaavassa. Myös suodatukseen käytettävät membraanit ovat kehittyneet niin ultrasuodatuksen kuin nanosuodatuksenkin puolella, esimerkiksi RC70PP ja NF270 membraanit on kehitetty kyseisen projektin päättymisen jälkeen. Tässä työssä tavoitteena on selvittää prosessit jotka tuottavat eniten jätevettä ja mistä kyseiset jätevedet koostuvat, sekä tutkia nykyaikaisia menetelmiä, varsinkin membraanitekniikan sovelluksia, vedenkäytön vähentämiseen.

## **2. KEMIALLISEN SELLUN VALMISTUS**

### **2.1. Puun käsittely**

Puun käsittely kattaa käytettävän puun kuorinnan ja hakettamisen keittoa varten. Kuori irrotetaan puusta yleensä kuorimarummuissa mekaanisesti. Kuorinta pyritään suorittamaan täysin kuivana prosessina, mutta varsinkin talvisin tämä on mahdotonta sillä jäiset puut on sulatettava ennen kuorintaa. Irrotettu kuori kerätään talteen, puristetaan kuivaksi ja poltetaan kuorikattilassa energiaksi. Kuorittu puu etenee hakettavaksi, jolloin puut pilkotaan pienemmiksi paloiksi. Hakkeen tulee olla mahdollisimman tasakokoista, koska koko vaikuttaa keiton tehokkuuteen ja keittoaikaan. Ennen keittoa hakkeesta myös seulotaan liian isot ja liian pienet kappaleet. Isommat palautetaan käsittelyyn ja pienemmät poistetaan. Pienempien kappaleiden jatkokäsittely riippuu prosessista. Hakkeen koko vaihtelee prosessista riippuen. [1,2]

### **2.2. Kuitulinja**

Kuitulinjaan kuuluu keitto, ruskean massan pesu, massan valkaisu, seulonta ja massan puristus, kuivaus sekä valmiin sellun pakkaaminen. Mikäli sellutehdas on integroitu paperitehtaaseen, viimeiset vaiheet jäävät pois.

#### **2.2.1. Kraft –keitto**

Keittovaiheessa hakkeesta poistetaan ligniiniä, joka pitää kuituja yhdessä. Ennen keittoa hakkeesta poistetaan mahdollisimman paljon ilmaa höyryttämällä. Keittoliuos on natriumhydroksidin ja natriumsulfiitin vesiliuos, jota yleisemmin kutsutaan valkolipeäksi. Keitossa tapahtuvat diffuusioon perustuvat reaktiot tapahtuvat lämpötilavälillä 140 -170°C. Ligniiniä poistetaan sen verran, että kuidut saadaan erotettua toisistaan. Keitto kuitenkin optimoidaan siten, että massan saanto on vielä hyvä. Ligniinin määrää kuvataan kappaluvulla joka kertoo jäännösligniinin määrän massassa. Käytetty keittoliuos, mustalipeä, kerätään talteen ja johdetaan haihduttamolle. [1-3]

### **2.2.2. Ruskean massan pesu, seulonta ja puhdistus**

Ruskean massan pesussa poistetaan kuitumassasta vapaa neste. Pesun periaatteena voi olla laimennos, sekoitus, suodatus, diffuusio tai syrjäytys. Yksittäin mikään näistä menetelmistä ei riitä. Vapaa neste on helppo poistaa laimennospesulla, mutta kuiturakenteeseen impregnoitunut neste vaatii muita menetelmiä. Massaa pestään keiton ja happidelignifioinnin jälkeen sekä valkaisuun eri vaiheiden välillä. Pesun jälkeen massasta seulotaan kappaleet, joista kuidut eivät ole erottuneet toisistaan. Myös ei-toivottu kiintoaine, kuten oksan palaset, sydänpuun osat, kuori, kivet ja metallit poistetaan samalla. Seulonnan jälkeen massa pestään esimerkiksi rumpupesurissa. [1,2]

### **2.2.3. Happidelignifiointi**

Happidelignifioinnissa massaan sekoitetaan emästä, happea ja höyryä. Happi pilkkoo ligniiniä ja siten vähentää valkaisuun syntyviä orgaanisia klooriyhdisteitä. Reaktorissa kaasut erotetaan massasta ja massa jatkaa pesuun, jossa käytetty neste erotetaan ja johdetaan takaisin ruskean massan pesuun. Happidelignifiointia ei kuitenkaan voi viedä kovin pitkälle, sillä prosessi ei ole selektiivinen pilkottavan ligniinin suhteen ja voi pilata massan laadun. Lisäämällä happidelignifiointi edeltämään valkaisuun voidaan saada valkaisu kemikaalien määrää vähennettyä. Ruotsissa tehdyn tutkimuksen mukaan käyttämällä 5 kg happea voitiin vähentää 3 kg valkaisuun klooridioksidin määrää. Tällä on ollut vaikutusta niin taloudellisesti, koska happi on käytössä halvempaa kuin esimerkiksi klooridioksidi. [1,2,4]

### **2.2.4. Valkaisu**

Valkaisu parannetaan massan optisia ominaisuuksia ja voidaan poistaa massaan jäänyttä likaa ja roskaa. Sellun valkaisuun käytetään nykyään kahta eri menetelmää joista vallitsevampi menetelmä on ECF valkaisu (Elemental Chlorine Free). Tässä menetelmässä alkuaineisen kloorin tilalla käytetään klooridioksidia. Valkaisuusekvessi koostuu perinteisesti happamista ja alkalisista vaiheista. Happamissa vaiheissa lisätään klooridioksidia tai muita valkaisuainekomponentteja, jotka

pilkkovat ligniiniä. Alkalisessa vaiheessa liuotetaan edellisessä vaiheessa pilkkoutunutta ligniiniä. Vähemmän käytetyssä TCF valkaisuissa (Total Chlorine Free) menetelmässä klooriyhdisteet on kokonaan korvattu hapella ja otsonilla ja/tai vetyperoksidilla. Valkaistavassa massassa olevat metalli-ionit ( $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ) nopeuttavat vetyperoksidin hajoamista, joten prosessiin on lisätty kelatiini vaihe (Q) jolla metallit saadaan kompleksoitua. Valkaisuprosessi on osittain suljettu, jonka ansiosta osa emäksisistä pesusuodoksista voidaan kierrättää. Taulukossa I on selitetty eri valkaisu-sekvenssin osia kuvaavat kirjaimet. [1,2,4,10]

**Taulukko I** Valkaisu-sekvenssin osia kuvaavat kirjaimet ja niiden selitys. [4]

| Vaihe | Selitys                                      |
|-------|--|
| C     | valkaisu-kemikaalina alkuaineinen kloori     |
| D     | valkaisu-kemikaalina klooridioksidi          |
| E     | Emäksinen uutto natriumhydroksidilla         |
| P     | Emäksinen uutto vetyperoksidilla             |
| O     | Valkaisu-kemikaalina happi                   |
| Z     | Valkaisu-kemikaalina otsoni                  |
| Q     | Metallien poisto kelatoinnilla               |
| Paa   | Valkaisu-kemikaalina peretikkahappo          |
| H     | Valkaisu-kemikaalina natriumhypokloriitti    |
| X     | Valkaisu entsyymeillä (esim. ksylanaasi)     |
| Y     | Valkaisu-kemikaalina natriumhydrosulfiitilla |

### **2.2.5. Kuivaus ja pakkaaminen**

Sellu kuivataan yleensä haihduttamalla vesi massasta. Kosteusprosentti kuivatussa massassa on noin 10 %. Kuivaus tapahtuu joko kuljettamalla massa höyrylämmitteisten sylinterien päällä tai puhaltamalla massaan ilmaa. Valmis kuivattu massa jäähdytetään ja paalataan. Paalit voivat olla kooltaan 9 tonnin kotimaan paaleja tai 12 tonnin vientipaaleja. [2]

### **2.3. Muut prosessit**

Sellun valmistuksen ohella prosessiin kuuluu useita muitakin prosesseja, joiden avulla hyödynnetään sivutuotteita omiksi tuotteiksi tai energiaksi.

#### **2.3.1. Kemikaalien talteenotto**

Kemikaalien talteenotto käsittää haihdutuksen, soodakattilan, kalkinpolttouunin ja kaustisoinnin. Keitosta vapautuva mustalipeä on otettava talteen, sillä se on erittäin haitallista vesistöille. Haihdutuksessa mustalipeästä poistetaan vettä useammassa vaiheessa. Kondensoitu vesi kierrätetään muihin prosesseihin käytettäväksi. Konsentroituneesta mustalipeästä poltetaan orgaaninen aines, jolloin vapautuva höyry hyödynnetään sähköksi ja prosessiin matalapainehöyryksi. Samalla muodostuu natriumsulfidia ja natriumkarbonaattia. Vapautuvista kaasuista kerätään epäorgaaninen pöly talteen. Kaustisoinnissa käsitellään viherlipeää, jota saadaan, kun soodakattilasta saatava sula liuotetaan heikkoon valkolipeään. Poltetun kalkin avulla natriumkarbonaatti muunnetaan natriumhydroksidiksi, jolloin saadaan valkolipeää. Samalla syntyy kalkkiliejua, joka johdetaan kalkinpolttouuniin. Kalkinpolttouunissa kalkkilieju kuivataan ja kalsinoidaan kalsiumkarbonaatiksi. [2,5]

### **2.3.2. Energian tuotanto**

Sellutehtaalla hyödynnettävistä jätevirroista voidaan tuottaa energiaa, kuten soodakattilassa poltettavasta mustalipeästä ja kuorikattilassa poltettavasta kuoresta ja puumateriaalista. Myös tehtaalla syntyvät lietteet, kuten kuorimo-, bio- ja primääriliete, hyödynnetään. Syntyvä höyry voidaan hyödyntää sähköksi, lämpöenergiaksi tai lauhduttaa kattilavedeksi, jota voidaan hyödyntää prosessivetenä. Energian hyödyntäminen on tarpeen, sillä valkaistun kemiallisen sellun valmistukseen tarvitaan lämpöenergiaa 8,5 -15 GJ/t ja sähköä 510 -800 kWh/t. Tästä veden pumppaamiseen, jakeluun ja puhdistamiseen sekä jäteveden käsittelyyn tarvitaan 37–68 kWh/ADt. [2,6]

### **2.3.3. Sivutuotteiden talteenotto**

Sivutuotteina sellun tuotannossa syntyy pääasiassa tärpähtiä ja mäntyöljyä. Näitä tuotteita saadaan ottamalla talteen mustalipeän pinnalle nousevat saippuat, eli raakasuopa. Raakasuopaa palstoittamalla saadaan raakamäntyöljyä, jota jalostetaan edelleen tislamalla. Sivutuotteet ovat arvokkaita myytyinä, mutta voisivat olla ympäristölle vahingollisia, mikäli ne poistettaisiin jätevesiin.. [2]

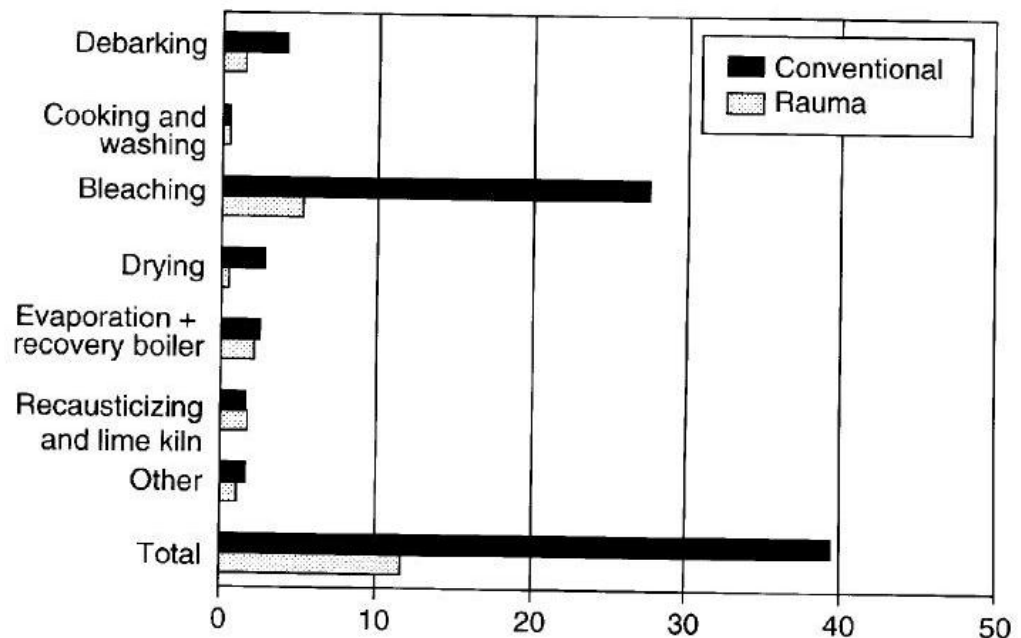
### **2.3.4. Valkaisukemikaalien valmistus**

Osa valkaisukemikaaleista tehdään paikanpäällä. Klooridioksidi ja otsoni on pakko tehdä tehtaalla, koska ne ovat epästabiileja ja kuljetus olisi vaarallista. Muiden kemikaalien valmistus riippuu saatavilla olevista raaka-aineista ja energiasta. Hypokloriittia voidaan esimerkiksi valmistaa klooridioksidin valmistuksessa syntyvistä jätokaasuista. [7]



### 3. JÄTEVESIVIRRAT SELLUTEHTAALLA

Sellutehtaiden, jotka tuottavat valkaistua kemiallista sellua, on arvioitu tuottavan puhdistamaton jättevettä vuosittain noin 60 -90 m<sup>3</sup>/ADt [8]. Nykyisin nämä jätvedet käsitellään tehtaan veden puhdistamalla, jolloin vedestä erotetaan suurin osa haitallisista aineista ja kiintoaineesta. Puhdistettu vesi johdetaan lähimpiin vesistöihin. Nykyaikaiset sellutehtaan ovat suunniteltu siten, että prosessi on mahdollisimman suljettu. Täysin suljettu prosessi ei kuitenkaan ainakaan vielä ole mahdollinen, sillä esimerkiksi valkaisusta tulevia tiettyjä jakeita on mahdotonta hyödyntää prosessissa puhdistamattomina. [8,9]



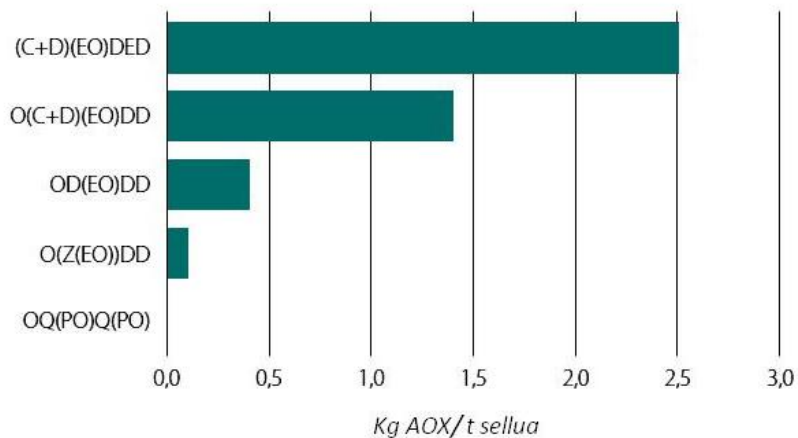
**Kuva 1** Sellutehtaalla muodostuvan jätteen määrä m<sup>3</sup>/ADt eri prosessin vaiheissa. [10]

Kuvassa 1 on esitetty eri prosesseissa muodostuvan jätteen määrä. Kuvassa esitetty perinteinen menetelmä esittää tehdasta, jonka jättesivumäärä on 40 m<sup>3</sup>/ADt. Toiset esitetyt arvot ovat Raumalla sijaitsevan 1996 rakennetun sellutehtaan jättesivumäärät. Suurimmat jättesivujen lähteet sellutehtaalla ovat valkaisu ja kuorimo, mutta jättesivua tulee myös haihduttamolta, keittovaiheesta ja seulonnasta. Käsittelemättömät jättesivut ovat hyvin voimakkaasti värjäytyneitä, varsinkin kuorimon jättesivut jotka sisältävät paljon tanniineja.

Valkaisusta poistettavat jätevedet taas sisältävät valkaisu-kemikaaleista riippuen orgaanisia klooriyhdisteitä. Kaikille jätevesille yhteistä on korkeat BOD (Biological Oxygen Demand) ja COD (Chemical Oxygen Demand) arvot, lisäksi ne sisältävät kuituja, hartsihappoja, rasvahappoja, rikkiyhdisteitä ja ligniiniä sekä ligniinin johdannaisia. Eri osaprosesseista tulevien jätevesivirtojen koostumus on hyvin riippuvainen eri tekijöistä ja on täysin tehdaskohtainen. Vaikuttavia tekijöitä on prosessityyppi, käytettävä puumateriaali sekä käytettävät kemikaali ja vesimäärät. Seuraavissa kappaleissa on kuitenkin esitetty kirjallisuudesta perusteella valkaisu- ja kuorimon jätevesivirtojen koostumuksia. [2,8,9]

### 3.1. Valkaisu- jätevesivirrat

Valkaisu- jätevesivirrat voivat kattaa jopa 50 -85 % sellutehtaan jätevesimäärästä [12]. Nykyaikaisilla prosesseilla orgaanisia klooriyhdisteitä syntyy vähemmän, jolloin ne ovat vähemmän haitallisia luonnolle ja prosessille. Jätevesivirran koostumukseen vaikuttaa hyvin paljon millainen valkaisu-prosessi tehtaalla on käytössä ja se mitä puumateriaalia on käytössä. Esimerkiksi valkaisu-ssa syntyvät AOX (Adsorbable Organic Halides) määrä on valkaisu-prosessista riippuvainen. Tämän lisäksi koostumukseen vaikuttaa keittovaiheen tehokkuus ja sieltä saatavan massan ligniinipitoisuus. Maartens *et al.*[13] mukaan jo E-vaiheen jätevesissä on yli 250 erilaista yhdistettä. Sumathi ja Hungin mukaan valkaisu- jätevesissä on yhteensä noin 456 erilaista yhdistettä. Valkaisu- jätevesissä esiintyvät komponentit voidaan jakaa fenolisiin, happamiin ja neutraaleihin yhdisteisiin. Fenoliset yhdisteet ovat suureksi osin kloorin ja hapettumisen aiheuttamia ligniinin hajoamistuotteita. Neutraaleihin yhdisteisiin taas kuuluvat metanoli, hemiselluloosa sekä pieniä määriä esimerkiksi aldehydejä ja ketoneja. Happamat yhdisteet on jaettu vielä viiteen eri ryhmään: rasva-, harts-, hydroksi-, kahdenarvoisiin- ja aromaattisiin happoihin. Kuvassa 2 on esitetty miten paljon eri valkaisu-prosesseista syntyy orgaanisia klooriyhdisteitä tuotettua sellutonna kohden. [8,9,11-13]



**Kuva 2** AOX päästöjen määrä eri valkaisuprosesseissa ilmoitettuna kg AOX tuotettua sellu tonnia kohden. [14]

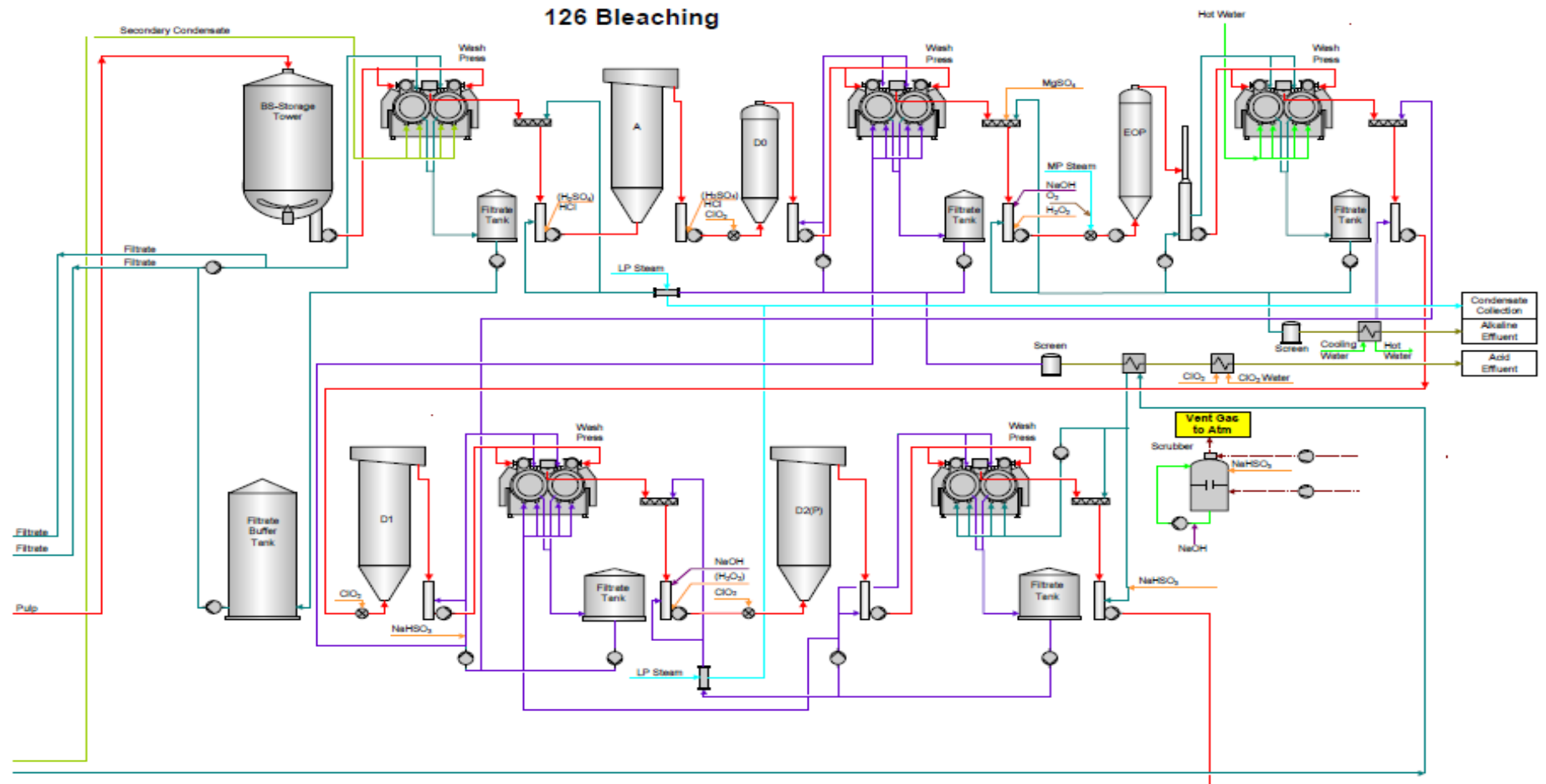
### 3.1.1. ECF valkaisu

ECF-valkaisuun kuuluu valkaisu klooridioksidilla ( $D_0$ ,  $D_1$ ,  $D_2$ ) ja emäksinen uutto (E). Perinteinen ECF valkaisu on koostettu osista  $D_0E_1D_1E_2D_2$ , jossa  $E_2$  vaiheesta suodos kierrätetään  $E_1$  vaiheeseen ja  $D_2$  vaiheesta  $D_1$  vaiheeseen. Suurin osa orgaanisista klooriyhdisteistä on  $E_1$  ja  $D_1$  suodoksissa. Käytössä on myös niin sanottu kevyt versio ECF valkaisusta. Kevennetyssä versiossa on käytössä valkaisuusekvenssit  $D(EP)Q(PO)$  tai vaihtoehtoisesti  $O(Z(EO))DD$ . AOX määrät ovat huomattavasti pienemmät kevyessä versiossa, kun perinteisessä. Jätevesiin johdettavat suodokset ovat täysin riippuvaisia tehtaalla käytössä olevasta valkaisuusekvenssistä ja siitä miten prosessia käytetään kyseisellä tehtaalla. Yleisesti ottaen emäksisiä suodoksia on helpompi käyttää valkaisussa ja keitossa hyväksi ja happamia suodoksia johdetaan jätevesiin. Happamissa suodoksissa olevat metallit ja kloori tekevät niistä hankalasti puhdistettavia ja siten hankaloittaa myös käyttöä. [14-16]

**Taulukko II** ECF valkaisu jät-vesien koostumuksia eri vaiheiden suodoksissa. [17,18]

| Valkaisu-yksikkö                            | Fälth et al. [17] |      |      |                      | Svärd et al. [18] |                    |         |
|---|-------------------|------|------|----------------------|-------------------|--------------------|---------|
|   | EP                | PO   | EOP  | Yksikkö              | EPO+EP            | D <sub>0,1,2</sub> | Yksikkö |
| pH  | 9,3               | 10,1 | 9,6  |                      | -                 | -                  |         |
| COD   | 2620              | 1720 | 1460 | mg O <sub>2</sub> /L | 17,9              | 9,2                | kg/ADt  |
| BOD 7                                       | 910               | 920  | 320  | mg O <sub>2</sub> /L | 4,1               | 2,7                | kg /ADt |
| johtokyky                                   | 4,01              | 1,65 | 3,87 | mS/cm                | -                 | -                  |         |
| AOX   | -                 | -    | -    |                      | 0,14              | 0,42               | kg /ADt |
| TOC   | -                 | -    | -    |                      | 6,9               | 3,9                | kg /ADt |
| Väri  | -                 | -    | -    |                      | 9,6               | -                  | kg /ADt |
| Hartsihapot                                 | -                 | -    | -    |                      | 11,1              | 0,8                | g /ADt  |
| Sterolit                                    | -                 | -    | -    |                      | 3,5               | 0,3                | g /ADt  |
| Ba  | 0,35              | -    | 0,1  | mg/L                 | -                 | -                  |         |
| Ca  | 22                | 3,43 | 25,6 | mg/L                 | 0,15              | 0,72               | kg /ADt |
| K   | 25,4              | 2,87 | 18,3 | mg/L                 | 0,06              | 0,16               | kg /ADt |
| Mg  | 19,5              | 3,37 | 4,92 | mg/L                 | 0,09              | 0,36               | kg /ADt |
| Mn  | 0,43              | 0,01 | 0,56 | mg/L                 | -                 | -                  |         |
| Na  | 970               | 400  | 1070 | mg/L                 | 11,52             | 5,47               | kg /ADt |
| Si  | -                 | -    | -    |                      | 0,10              | 0,12               | kg /ADt |
| C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | -                 | -    | -    |                      | 0,74              | 0,17               | kg /ADt |
| CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>               | -                 | -    | -    |                      | 3,07              | <0,36              | kg /ADt |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>               | -                 | -    | -    |                      | 8,32              | 21,60              | kg /ADt |
| tot Cl                                      | -                 | -    | -    |                      | 4,39              | 5,50               | kg /ADt |

Taulukossa II on esitetty emäksisten EP, PO ja EOP virtojen ja yhdistettyjen alkalisten sekä happamien virtojen koostumukset. Luvut eivät sinänsä ole vertailukelpoisia, koska ne eivät ole samoissa yksiköissä, mutta antavat suuntaa siihen millaisia komponentteja ja miten paljon niitä virroista löytyy. Kuvasta 3 on nähtävissä eräs ECF-valkaisun mahdollinen valkaisu-sekvenssi. Jaakko Pöyryn piirtämässä Bell Bayn sellutehtaan valkaisussa on käytetty  $D_0$  EOP  $D_1D_2(P)$  sekvenssiä. Kuvasta on myös nähtävissä materiaalivirrat. [19]



**Kuva 3** Bell bayn sellutehtaan ECF valkaisu kaavio, jossa merkattuna materiaalivirrat [19]

### 3.1.2. TCF valkaisu

TCF valkaisuissa valkaisu- ja klooridioksidit on korvattu esimerkiksi hapella tai otsonilla. Jätevesivirran koostumus on myös tällöin hyvin erilainen sillä normaalisti valkaisu- ja jätevesivirroissa esiintyvät orgaaniset klooriyhdisteet (AOX) puuttuvat, tai niitä on hyvin vähän. TCF valkaisuissa Q vaiheen pesun suodokset, jotka sisältävät metallikomplekseja, ja vetyperoksidi/ vetyperoksidi + happi vaiheen suodokset johdetaan jätevesiin. Taulukossa III on esitetty TCF valkaisu- ja eri valkaisu- ja sekvenssien jätevesivirtojen koostumuksia. [16,17]

**Taulukko III** TCF valkaisu- ja jätevesien koostumuksia valkaisu- ja eri osaprosesseista [16,17]

| Valkaisu sekvenssi                    | Fälth et al [17] |      |      |      | Lastra et al [16] |
|---------------------------------------|------------------|------|------|------|-------------------|
|                                       | a)P              | a)PO | b)PO | c)PO | Q                 |
| pH                                    | 10,1             | 10,4 | 10,8 | 10,9 | 6-6,5             |
| COD [mg O <sub>2</sub> /L]            | 3870             | 3440 | 3480 | 1690 | -                 |
| BOD 7 [mg O <sub>2</sub> / L]         | 1920             | 1620 | 1220 | 550  | -                 |
| johtokyky [mS/cm]                     | 4,45             | 3,36 | 5,58 | 2,63 | -                 |
| TOC [mg/L]                            | -                | -    | -    | -    | 554               |
| Ba [mg/L]                             | 0,31             | -    | 0,35 | -    | -                 |
| Ca [mg/L]                             | 24,6             | 8,06 | 8,29 | 14,4 | 13,5              |
| K [mg/L]                              | 18,8             | 3,67 | 6,96 | 7,87 | -                 |
| Mg [mg/L]                             | 23               | 3,66 | 20,1 | 6,84 | 4,36              |
| Mn [mg/L]                             | 0,33             | -    | 0,01 | 0,02 | 1,88              |
| Na [mg/L]                             | 1350             | 910  | 1900 | 740  | 575               |
| Cl [mg/L]                             | -                | -    | -    | -    | 17,9              |
| Fe [mg/L]                             | -                | -    | -    | -    | 0,47              |
| Tilavuus virtaus [ m <sup>3</sup> /h] |                  |      |      |      | 300               |

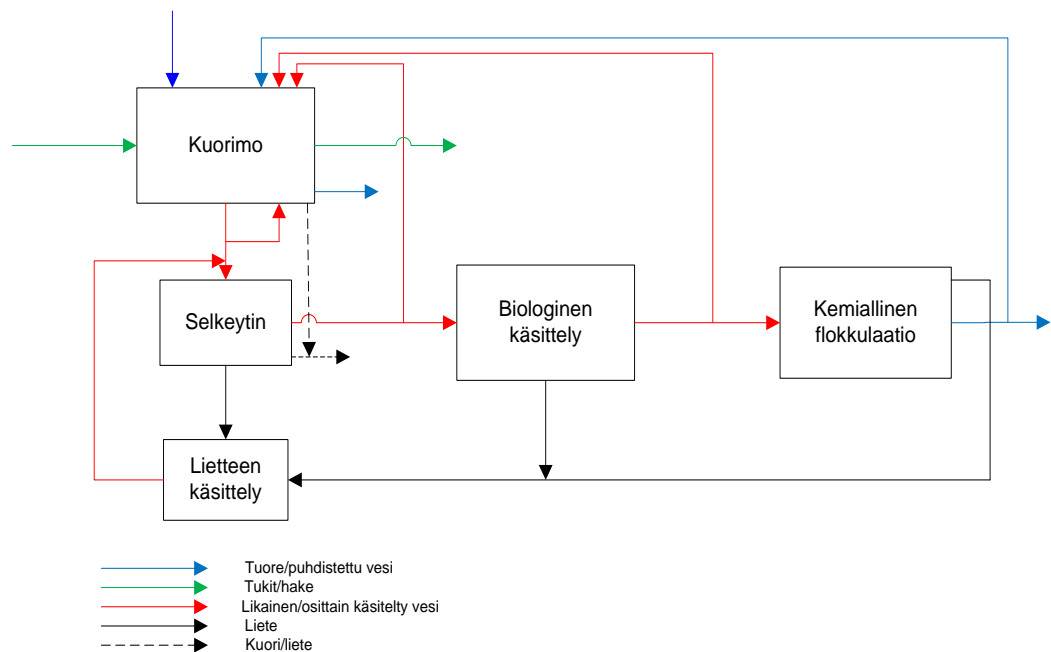
a) Käytössä valkaisu- ja sekvenssit QPQ(PO), valkaistava massa koivua

b) Käytössä valkaisu- ja sekvenssit Q(OP)(Z/Q)(PO), valkaistava massa havupuuta

c) Käytössä valkaisu- ja sekvenssit QQ(OP)(QPaa)(PO), valkaistava massa havupuuta

### 3.2. Kuorimon jätevesivirrat

Kuorimon jätevesivirrat tulevat suurimmaksi osaksi kuorenpuristuksesta, sulattamiseen käytetystä vedestä sekä tukkien puhdistuksesta. Lämpötila syntyvässä jätevedessä on alhainen, koska vettä käytetään lähinnä puhdistukseen ja sulatukseen eikä prosessi ole jatkuvasti tietyssä lämpötilassa. Vettä käytetään myös kuoren ja muun roskan siirtämiseen viemäristöstä kuorenerottimelle, ettei kuori jää jumiin viemäristöön ja aiheuta tukkeumia. Jätevettä voi syntyä kuorimolta noin 1000 -7500 m<sup>3</sup>/d riippuen käytetystä kuorintamenetelmästä, vuodenajasta ja käytetystä vesimäärästä. Kuiva- tai puolimärkäkuorinta ovat yleisimmin Suomessa käytetyt kuorintamenetelmät. Tuoreveden käyttöä on pyritty minimoimaan ja siksi kuorimolla käytettävä vesi on lähinnä osittain puhdistettua kuorivettä. [20,21]



**Kuva 4** Kuorimon vesikierron ja materiaalivirrat [muokattu 20]



Kuvassa 4 on nähtävissä kuorimolle menevät ja sieltä lähtevät materiaalivirrat. Puristettu kuorivesi on voimakkaasti värjäätynyttä, ja sisältää kiintoainetta, ligniiniä, tanniineja, rasva- sekä hartsihappoja, hiilihydraatteja, sitosteroleja, steryyliestereitä, triglyseireitä sekä lignaaneja. 30 -50 % kuorimon jätevedestä on COD päästöjä ja 50 % kuorimon jäteveden COD päästöistä johtuu tanniineista. pH riippuvainen tumma väri johtuu kuoresta liuenneiden aineiden hapettumistuotteista. Kuorimolta tulevan jäteveden koostumus on osittain riippuvainen siitä miten paljon kuoriveden esiselkeyttimeltä poistetaan vettä jätevedeksi. Muita vaikuttavia tekijöitä ovat vuodenaika ja kuorintaan käytettävän veden määrä. Talvella COD määrä voi olla kaksinkertainen kesällä mitattuun arvoon. Kuorimon jätevesien koostumuksia eri lähteiden mukaan on esitetty taulukossa IV. [9,21]

**Taulukko IV** Kuorimon jätevesien koostumuksia eri lähteiden perusteella. [20,22]

|                                      | Saunamäki,<br>Savolainen<br>[20] | Leiviskä et al<br>[22] |
|--------------------------------------|----------------------------------|------------------------|
| Virtaus, [L/s]                       | -                                | 40-50                  |
| pH                                   | -                                | 4.7-6.2                |
| BOD, [mg/L]                          | 2600                             | -                      |
| COD, [mg/L]                          | 7000                             | -                      |
| Suspendoitunut kiintoaine,<br>[mg/L] | 180-600                          | -                      |
| hartsihapot, [mg/L]                  | 110                              | -                      |
| rasvahapot, [mg/L]                   | 125                              | 24-46                  |
| johtokyky, [ $\mu$ s/cm]             | -                                | 140-330                |
| lignaanit, [mg/L]                    | -                                | 3-10                   |
| muut uuteaineet, [mg/L]              | -                                | 13-65                  |
| TOC, [mg/L]                          | -                                | 648-965                |

### 3.3. Muut jätevesivirrat

Muualta prosessista tulevat jätevirrat ovat vähäisiä verrattuna valkaisu- ja kuorimon jätevesiin. Ne ovatkin suurimmaksi osaksi kondenssivesiä ja esimerkiksi prosessista vuotanutta mustalipeää. Sellun kuivauksessa massasta irtoaa niin sanottua nolla vettä, joka on kuitupitoista väriltään valkoista vettä. Tätä voidaan käyttää muualla prosessissa, mutta osa päätyy kuitenkin jätevesiin. [11]

Sulfiittikeitossa käytetyn keittoliemen haihdutuksen kondenssivedessä COD arvot vaihtelevat välillä 7500 -50 000 mg/L. 30 -60 % tästä on etikkahappoa ja 10 -25 % metanolia. Näiden lisäksi jätevedessä on pelkistettyä rikkiä, rasva- ja hartsihappoja, terpeenejä, ketoneja ja liuennaita kaasuja. Kraft keitossa COD päästöjä on 1000 -33 600 mg/L, josta 60 -90 % johtuu metanolista. Kondensoituneet vedet voivat myös sisältää helposti haihtuvia ja voimakkaasti haisevia yhdisteitä kuten esimerkiksi metyyliimerkaptania. Yleensä mustalipeän haihdutus tapahtuu useammassa osassa, jolloin saadaan jakeita joilla on eri puhtausasteet. Likaisinta kondensaattia ei yleensä käytetä hajuhaittojen vuoksi. [11,23,24]

Nollavesien koostumus on hyvin paljon prosessiriippuvainen. Väriltään valkoinen vesi sisältää hajonneita kuituja puristuksesta ja kuivauksesta. Kuiduista on myös voinut liueta veteen sokereita ja muita hiilihydraatteja. Nämä aiheuttavat veteen korkeaa COD ja TOC pitoisuutta. Nollavesiä voidaan käyttää puhdistamattakin pienissä määrissä, mutta ne kuitenkin puhdistamattomana aiheuttavat hajuhaittoja, korroosiota, tukkeumia ja muita ongelmia. Sappin Kirkniemen paperitehtaalla nollavesiä puhdistetaan ultrasuodatuksella ja johdetaan takaisin prosessiin. [24,25]

### 3.4. Komponenttien kokojakauma

Jätevesissä esiintyvien komponenttien koko vaikuttaa suodatuskalvojen valintaan merkittävästi. Leiviskä *et al.* [26] ovat tutkineet sellutehtaan jäteveden komponenttien kokojakaumaa. Tutkimuksessa analysoitiin Stora Enson Veitsiluodon tehtaan jätevettä ennen ja jälkeen käsittelyä aktiivilietelaitoksella. Moolimassajakaumaa tutkittiin kahdeksasta eri suodoksesta. Imusuodatuksia tehtiin 8, 3, 0,45, 0,22  $\mu\text{m}$  suodatuspapereilla ja suodatuksia Amicon-suodattimella tehtiin kalvoilla, joilla cut-off arvot ovat 100 000, 50 000, 30 000 ja 3000 Da. Suodoksista tutkittiin uuteaineet, ligniinit, hivenaineet ja kiintoaineet, jotka jaoteltiin suodoksista partikkeleihin ( $> 0,45 \mu\text{m}$ ), kolloideihin (0,45  $\mu\text{m}$ -3000 Da) ja täysin liuenneihin eli pienempiin kuin 3000 Da. [26]

**Taulukko V** Sellutehtaan jätevesissä olevien yhdisteiden määrät ja kokojakauma ennen aktiivilietelaitosta. [26]

| Komponentti           | Määrä<br>[mg/L] | Partikkelit<br>(>0,45 µm)<br>[%] | Kolloidit<br>(0,45 µm-3000 Da)<br>[%] | <3000 Da<br>[%] |
|-----------------------|-----------------|----------------------------------|---------------------------------------|-----------------|
| Uuteaineet            | 14,3            |                                  |                                       |                 |
| Rasva- ja hartsihapot | 12,8            | 44                               | 20                                    | 36              |
| β-sitosteroli         | 220±54 *        | 34                               | 66                                    |                 |
| dehydroabietiinihappo | 514±193 *       | 16                               | 40                                    | 44              |
| abietiinihappo        | 200±27 *        | 47                               | 53                                    | -               |
| isopimariinihappo     | -               | 100                              | -                                     | -               |
| palmitiinihappo       | 1374±659 *      | 75                               | -                                     | -               |
| oleiinihappo          | 1228±520 *      | 72                               | -                                     | -               |
| linoleiinihappo       | 1990±777*       | 73                               | 27                                    | -               |
| apidiinihappo         | 60±35*          | -                                | -                                     | 100             |
| Ligniini              | 200             | -                                | 40                                    | 55              |
| Hivenaineet           |                 |                                  |                                       |                 |
| rauta                 | 0,69            | ~33                              | ~33                                   | ~33             |
| mangaani              | 2,5             | -                                | -                                     | ~100            |
| alumiini              | 0,85            | 29                               | 58                                    | 13              |
| sinkki                | 0,32            | -                                | -                                     | 88              |
| Kiintoaineet          | -               | 100                              | -                                     | -               |

\*) Yksikkö µg/L

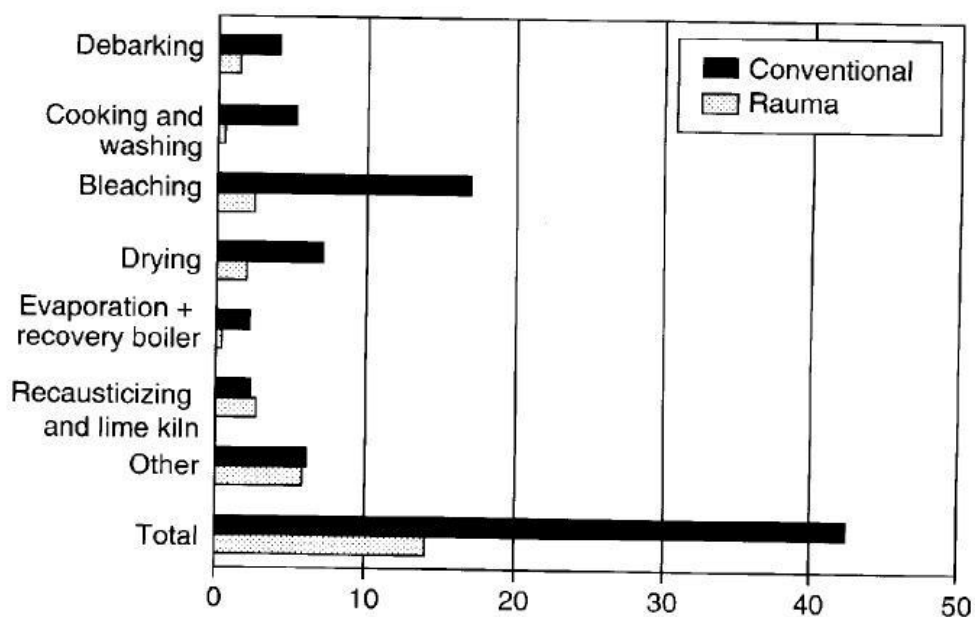
Taulukossa V on esitetty jätevesistä analysoidut komponentit sekä niiden määrät ja millä kokojakaumalla ne esiintyvät.

Myös Kukkola *et al.* [27] tekemässä tutkimuksessa vertailtiin ECF ja TCF valkaisu- ja suodosten molekyyli- ja massajakaumia havupuusellun valmistuksesta. Tutkimuksen mukaan TCF valkaisu- ja suodosten jätevesissä on enemmän suuren molekyyli- ja massan omaavia komponentteja, lähinnä ligniiniä, kuin ECF valkaisu- ja suodosten jätevesissä. Tämän on todettu johtuvan TCF valkaisu- ja suodosten käytettävästä ligniiniä tehokkaasti liuottavasta peroksidivaiheesta. [27]

## 4. VEDENTARVE SELLUTEHTAALLA

### 4.1. Tuore- ja prosessivedentarve

Raakaveden tarve sellutehtaissa on suurin valkaisuissa, mutta myös kuivauksessa, happidelignifoinnin pesuvaiheessa ja puun käsittelyssä tarvitaan raakavettä. Kuvassa 5 on nähtävissä kohteet, joissa raakavettä tarvitaan.



**Kuva 5** Sellutehtaan raakaveden tarve eri prosesseissa esitettynä m<sup>3</sup>/ADt. [10]

Saunamäen [20] tekemässä tutkimuksessa kuorimolla tarvitaan puhdasta vettä talvisin 764 m<sup>3</sup>/d ja tämän lisäksi puhdistettua vettä 1295 m<sup>3</sup>/d. Määrä on pienempi kesällä, koska puita ei tarvitse sulattaa. Vettä tarvitaan kesällä tukkien puhdistamiseen, mutta myös helpottamaan kuorintaa sillä märkä kuori irtoaa helpommin kuin kuiva kuori. Vaikka nykyisin veden määrää on pystytty vähentämään, on Suomessa vaikea päästä täysin kuivaan kuorintaan. [20]

Käytettävän veden puhtaus on tärkeä tekijä sellun laadussa, vaikka kaikissa osaprosesseissa sillä ei olekaan niin suurta merkitystä. Esimerkiksi kuorimossa käytettävän veden laadulla ei ole suurta merkitystä tuotettavan sellun laadun kannalta, mutta hajuhaittoja aiheuttavat komponentit ja limoittumista aiheuttava

kiintoaine on poistettava. Myös käytettävän veden pH on oltava oikea, ettei se ala vaahtoamaan. [20,21]

Taulukossa VI on esitetty Kanadalaisen sellutehtaan tuoreveden vaatimukset. Suomessa tällaisia vaatimuksia ei varsinaisesti ole olemassa.

**Taulukko VI** Käytettävän raakaveden laatuparametrit Kanadalaisella sellutehtaalla. [28]

| Parametri              | Valkaistu sellu | Valkaisematon sellu | Yksikkö |
|------------------------|-----------------|---------------------|---------|
| pH                     | 6-8             | 6-8                 | -       |
| Väri                   | <50             | <100                | HU      |
| Sameus                 | <40             | <100                | NTU     |
| Kalsium                | <20             | <20                 | ppm     |
| Magnesium              | <12             | <12                 | ppm     |
| Rauta                  | <0.1            | <1.0                | ppm     |
| Mangaani               | <0.05           | <0.5                | ppm     |
| Kloori                 | <200            | <200                | ppm     |
| Pii                    | <50             | <50                 | ppm     |
| Kovuus                 | <100            | <100                | ppm     |
| Liuenneet kiintoaineet | <200            | <250                | ppm     |
| Kiintoaineet           | <10             | <10                 | ppm     |
| Lämpötila              | <36             | no                  | °C      |

Valkaisun jätevesissä esiintyy korroosiota aiheuttavia komponentteja. Tämä tulee ottaa huomioon jätevedenpuhdistuksessa. Puhdistetuille jätevesille mahdolliset käyttökohteet voisivat olla happidelignifioinnissa, valkaisuissa tai kuivauksessa. Näissä käytettävän veden laadulla on suurempi merkitys kuin kuorimolla. Laitteiston suunnittelussa pitäisi jo huomioida kierrätys, koska kaikki laitteet eivät kestä klooripitoisia vesiä. [28,29]

## 4.2. Vesikiertojen sulkeminen

Sellutehtaiden täydellistä sulkemista on yritetty ensimmäisen kerran jo 1970-luvulla Kanadan Thunder Bayssä, jolloin valkaisuun suodokset johdettiin takaisin prosessiin puhdistamatta niitä. Tästä seurasi ongelmia kun valkaisuun suodoksien komponentit rikastuivat prosessissa, jonka seurauksena myös suolankäsittely kuormittui huomattavasti. Ruskean massan pesu ei ollut tehokasta ja valkaisuprosessissa tarvittiin enemmän valkaisukemikaaleja. Dahl [28] on työssään esittänyt asiat, jotka pitää ottaa huomioon prosessia sulkiessa. Nämä ovat prosessin natrium-rikki tasapaino, prosessin ja koko tehtaan vesitasapaino, kloridi- ja kaliumionien sekä muiden prosessin ulkopuolelta olevien alkuaineiden rikastuminen, haihtuvien orgaanisten komponenttien rikastuminen ja saostuvien yhdisteiden aiheuttama laitteiden likaantuminen. [28,30]

Kuorimon jätevesissä ongelmia aiheuttavat hapettuvat orgaaniset yhdisteet, jotka aiheuttavat hajuhaittoja, sekä hienojakoinen kiintoaine, joka aiheuttaa limoittumista. Limoittuminen voi vaikeuttaa esimerkiksi kuoriveden pH mittausta tukkimalla anturin. Tämä taas vaikuttaa pH:n valvontaan ja sitä kautta pH:n säätöön ja kemikaalien kulutukseen. Huomioon otettavat seikat ovatkin korroosio-ongelmat, hajuhaitat ja kemikaalikulutus. Suodattamalla kuorimovettä voisi olla mahdollista myös korvata osaa raakavedestä valkaisuissa. [20,21]

Chandra [12] on esittänyt artikkelissaan, että sulkemalla vesikierto valkaisuissa voi veden säästö olla 60 -70 %. Todellisuudessa luku kuitenkin on pienempi. Säästöjen määrä on riippuvainen valkaisuun sulkemistavasta. Energian säästöä voi perustella virtojen lämpöenergian hyödyntämisellä muiden virtojen lämmittämisessä tai jäädyttämisessä. Taulukossa VII on esitetty Chandran artikkelissaan esittämät luvut mahdollisesta veden säästästä. [12]

**Taulukko VII** Valkaisun veden ja höyryn käyttö sulkemattomassa prosessia verrattuna osittain tai täysin suljetun prosessin veden ja höyryn käyttöön. [12]

| Ehdotettu kokoonpano                         | Veden käyttö [m <sup>3</sup> /t sellu] | Veden säästö [%] | Höyryn käyttö [kg/t] |
|--|--|------------------|----------------------|
| Nykyinen prosessi                            | 25,9                                   | -                | 1599                 |
| D-vaiheen ohitus (jump stage)                | 16,4                                   | 26.8             | 953                  |
| D/E <sub>0</sub> vaiheen ohitus (split flow) | 12,2                                   | 52.6             | 689                  |
| Vastavirta                                   | 7,6                                    | 70.7             | 308                  |

Valkaisussa jätevesien kierrättämiseen on kolme erilaista vaihtoehtoa: jump-stage, split flow tai vastavirtapesu. Näitä kaikkia käytetään valkaisu vesien kierrättämisessä. Vastavirtapesussa valkaisu viimeiseen vaiheeseen johdetaan puhtainta vettä ja suodokset taas johdetaan kohti valkaisu sekvenssin alkua. Chandran mukaan täysin vastavirtapesulla varustettu valkaisu säästäisi vettä jopa noin 70 %. [12,28]

Jump-stage pesussa suodoksia ei johdeta aina edelliseen vaan siirretään suodokset edelliseen samantyyppiseen pesuvaiheeseen. Tällöin alkalisia suodoksia voidaan käyttää alkalisissa vaiheissa ja happamia suodoksia happamissa vaiheissa. Tällä menetelmällä kemikaalikulut pysyvät pienempinä, koska suodoksia ei tarvitse neutraloida eri osien välillä kuten vastavirtapesussa. Tässäkin menetelmässä puhtainta vettä johdetaan viimeisille pesureille. [28]

Split-flow pesussa massa huuhdellaan ensin edellisen vaiheen suodoksilla, jonka jälkeen seuraavan vaiheen suodoksilla. pH vaihtuu tässä menetelmässä alkuperäisestä seuraavaa vaihetta muistuttavaan. Jump-stage ja split-flow pesut voidaan myös yhdistää samaan prosessiin. [28]



### 4.3. Puhdistettujen jätevesien käyttö

Kuorivettä puhdistetaan lisäämällä saostuskemikaalia jolloin saadaan kiintoaineet ja esimerkiksi fosfori poistettua. Saostuskemikaalin lisäyksen jälkeen vesi johdetaan selkeyttimelle, josta se palautetaan osittain kiertovesialtaalle. Kiertovesialtaalta vettä pumpataan rumpuihin ja kiviloukoille. Rouvari [20] on tutkinut diplomityössään kuoriveden vaikutusta kuorintarummun korroosioon. Vesi itsessään ei aiheuttanut korroosiota, mutta yhdistettynä rummussa olevan hiekkaan ja muuhun ylimääräiseen kiintoaineeseen aiheutti voimakasta korroosiota. Kuorimon vesikierron sulkeminen täysin helpottaisiin vedenpuhdistamon kuormitusta, sillä kuorivesi on erittäin myrkyllistä biologisessa käsittelyssä käytettäville mikrobeille. [20]

Wilhelms [31] on käsitellyt diplomityössään biologisesti puhdistetun veden käyttöä valkaisuessa pesuvetenä raakaveden sijasta. Työssä ilmeni, että sellun laatu ei kärsinyt mitenkään puhdistetun veden käytöstä. Kloridin ja joidenkin metallien määrä kuitenkin kasvoi. Kloridi aiheuttaa metallien korroosiota. Ongelmana yleensä vedenpuhdistamolta tulevan veden käytössä on etäisyys tehtaan ja vedenpuhdistamon välillä. Pitkien putkiverkostojen rakentaminen on kallista ja vedenpuhdistuslaitokselta tuleva vesi pitäisi myös lämmittää, jolloin energian kulutus kasvaa. Suoraan osaprosesseista otetuista vesistä olisi myös mahdollista ottaa energiaa talteen. [29,31]

Nuortila-Jokinen *et al.* [29] on taas käyttänyt tutkimuksessaan GMW tehtaan jätevettä, jota puhdistetaan ultrasuodatuksella käyttäen CR -suodattimia ja VSEP -suodatusta. Myös nanosuodatusta tutkittiin sekä esikäsitteilynä, että itsessään puhdistuskeinona. Kustannustehokkaimmiksi puhdistusmenetelmiksi he totesivat pH säädetyn nanosuodatuksen ja flokkulaatio-nanosuodatus hybridiprosessin. Toisaalta he myös totesivat, että kustannustehokkain puhdistusmenetelmä on aina optimoinnin tulos. Heidän mukaan valkaisu pesuvetenä voisi käyttää esimerkiksi puhdistettua vettä, jossa on alhainen lipofiilisten aineiden konsentraatio. Puhdistettua vettä, jossa on alhainen ionikonsentraatio, voisi taas käyttää valmiin sellun ohennukseen ennen kuivausta. [29]

Valkaisun vesien käyttöä on tutkittu hyvin paljon. Dahl *et al.* [28] on tutkinut valkaisu happamien suodosten haihdutuksesta saatujen kondensaattien käyttöä valkaisuissa. Tutkimuksessa todettiin, että kondensaatti on tarpeeksi puhdasta käytettäväksi valkaisuissa. Ongelmia aiheutti haihdutuksesta jäljelle jäänyt konsentraatti, jota ei ollut mahdollista polttaa kuoren mukana kuorikattilassa. Haihdutus on Dahlin *et al.* mukaan tähän mennessä järkevin keino puhdistaa valkaisu happamia jätevesiä tehokkaasti. Ongelmana sille on suuri energiankulutus. [28]

Arola [32] on tutkinut diplomityössään ultrasuodatetun valkaisu emäksisen suodoksen käyttöä valkaisuissa. Tutkittavat suodokset olivat E<sub>2</sub> ja EP vaiheiden suodoksia. E<sub>2</sub> suodoksia puhdistamalla vedensäästö voisi olla 2,2 m<sup>3</sup>/ADt tai raakavedenkulutuksesta 14 %. Potentiaalisesti vedensäästö voisi olla 3,4 m<sup>3</sup>/ADt, jos suodatus vietäisiin VRF arvoon 10 asti. Arola ehdottaa työssään, että lisäämällä emäksisiin suodoksiin happamia suodoksia voisi olla mahdollista lisätä korvaavaa vesimäärää. Tämä kuitenkin vaatisi jatkotutkimuksia asian suhteen. [32]

Fälth *et al.* [23] on taas tutkinut valkaisu jätevesien suodatusta, kun massan pesussa käytetään mustalipeän haihdutuksesta saatavia kondensaatteja. Ultrasuodatuksella pystyttiin puhdistamaan näitä jakeita, mutta myös todettiin, että puhtaimmiksi uskottujen kondensaattien hydrofobisten aineiden määrä aiheutti vuon laskua enemmän kuin epäpuhtaammat kondensaattit. Todettiin, että puhtauden arviointi ei välttämättä voi perustua vain COD pitoisuuksiin. [23]

TCF valkaisuissa permeaatin uudelleenkäyttö edellyttää, että siitä poistetaan Q -vaiheessa syntyvät metallikelaatit, etenkin rauta- ja mangaanikelaatit. Lastra *et al.* [16] onnistui kokeissaan saamaan tarpeeksi puhdasta permeaattia, joka oli mahdollista kierrättää takaisin Q -vaiheeseen. Alustavien laskelmien mukaan tämä ei kuitenkaan olisi taloudellisesti vielä kannattavaa, koska kustannukset permeaatille olisi 0,5 €/t ja raakavedelle 0,3 €/t. Lastra *et al.* [16] toteaaakin, että ellei lainsäädäntöä vedenkäytölle tiukenneta, prosessista ei saada kannattavaa. [16]

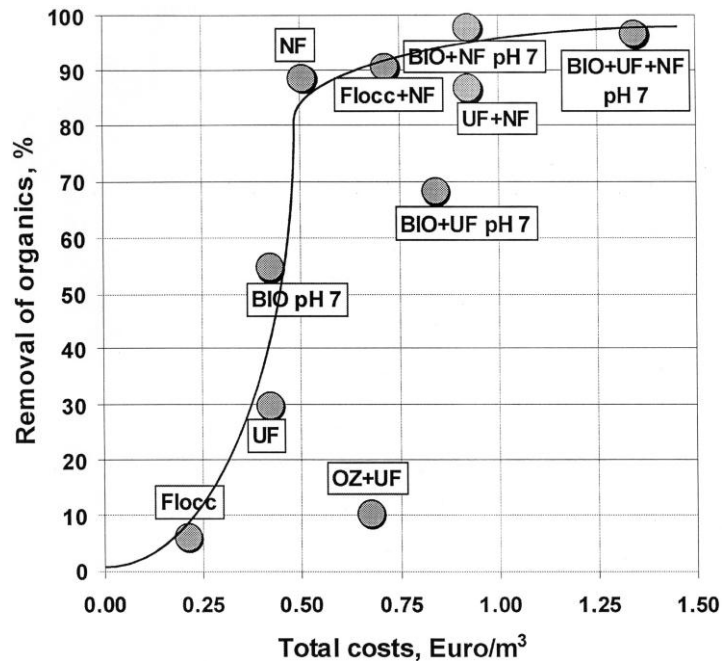
#### 4.4. Konsentraatin käyttömahdollisuudet

Konsentraattien käyttömahdollisuudet riippuvat siitä, mitä ne sisältävät. Esimerkiksi valkaisuun alkalisten suodosten suodatuksesta saatuja konsentraatteja on mahdollista käyttää ruskean massan pesussa. Reid *et al.* [33] on tietokoneavusteisen optimoinnin avulla selvittänyt miten konsentraatin lisäys vaikuttaa prosessiin. Lisäyksistä aiheutui COD ja AOX arvojen nousua. Arvot olivat kuitenkin riippuvaisia siitä mihin kohtaan prosessia lisäys laitettiin. Kuitenkin yleisempää on, että konsentraatit johdetaan jätevesiin ja ne käsitellään vedenkäsittelylaitoksella. Vaikka jäteveden määrää on saatu täten vähennettyä, haitallisten aineiden konsentraation on lisääntynyt. Shukla *et al.* [34] ehdottaa, että konsentraattia voitaisiin käyttää tiilien valmistukseen. Poltettujen tiilien ominaisuudet eivät kärsineet valkaisuun suodosten suodatuksesta saatujen konsentraattien käytöstä. [33,34]

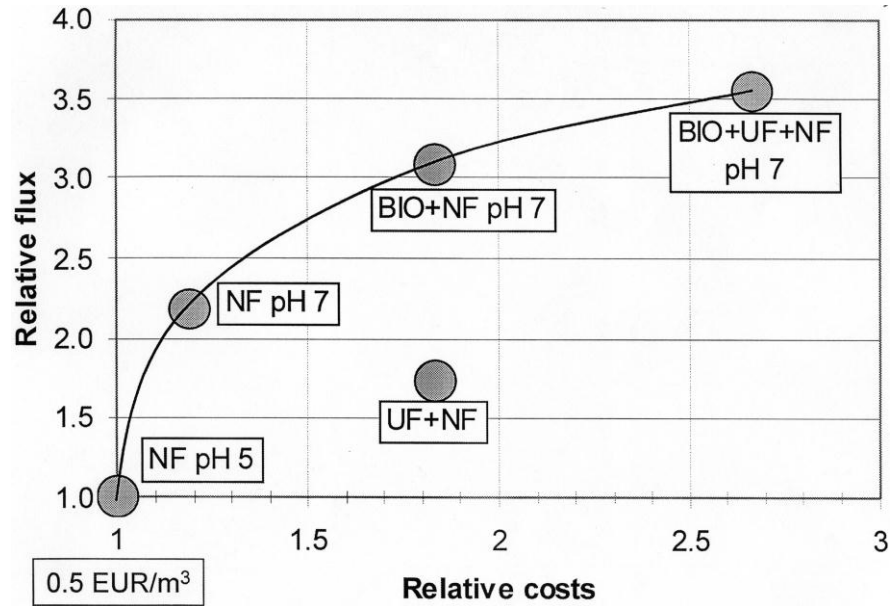
Reid *et al.* [33] on tutkinut valkaisuun emäksisten suodosten ultrasuodatusta ja saatujen konsentraattien käyttöä ruskean massan pesussa. Saaduissa permeaateissa kloorin määrä oli suuri verrattuna konsentraattiin. Toisaalta ruskean massan pesuun tarkoitettussa konsentraatissa kloori olisi ollut hyvin haitallista. Konsentraatteja on myös yritetty hyödyntää johtamalla niitä kemikaalien talteenottoon. Konsentraatissa oleva kloori on kuitenkin poistettava kokonaan ennen kuin se voitaisiin polttaa. On kehitetty prosesseja, joilla hävittäminen on mahdollista, esimerkiksi Conox<sup>TM</sup> prosessi ja Zedivap<sup>TM</sup> prosessi. [28,33]



Suodatuksen toimivuuteen vaikuttaa vahvasti suodatettavien komponenttien molekyylimassa ja molekyylien koko. Suurin osa myrkyllisimmistä aineista esimerkiksi hartsihapot ovat matalan molekyylimassan omaavia yhdisteitä. Näiden poistamiseen on käytettävä tiukempia kalvoja. Valkaisun jätevesissä noin puolet komponenteista on molekyylimassaltaan pienempää kuin 10 000 kDa. Partikkelien koko suodatettavassa liuoksessa voi myös koitua ongelmaksi. Jos membraanissa on liian suuret huokokset, partikkelit läpäisevät membraanin helposti. Toisaalta partikkelit saattavat myös tukkia huokokset. Myös membraanin ja suodatettavan liuoksen väliset elektrostaattiset voimat vaikuttavat suodatettavuuteen. [24,37,38]



**Kuva 7** Eri puhdistusmenetelmien vertailu kokonaiskustannusten ja orgaanisten aineiden poistotehokkuuden perusteella. [29]



**Kuva 8** Eri puhdistusmenetelmien suhteellinen hinta verrattuna suhteelliseen vuohon. [29]

Kuvassa 7 on esitetty eri puhdistusmenetelmien tehokkuus orgaanisen aineksen poistotehokkuutena kokonaiskustannukseen verrattuna. Kuvassa 8 taas on vertailtu suhteellisia kustannuksia suhteellisen vuon funktiona. Ultrasuodatus yksittäisenä on kokonaiskustannuksiltaan alhainen, mutta orgaanisen aineen poistotehokkuus ei ole myöskään kovin korkea. Nanosuodatuksella taas on hieman korkeammat kokonaiskustannukset, mutta orgaanisen aineen poistotehokkuus on myös hyvin korkea. Ultrasuodatus nanosuodatuksen esikäsittelynä taas on selkeästi kalliimpi vaihtoehto, mutta tehokas. pH korjattu nanosuodatus on kustannuksiltaan kohtalainen verrattuna muihin menetelmiin, mutta suhteellinen vuo ei taas ole yhtä hyvä. Nuortila-Jokinen *et al.* [29] kuitenkin toteaa, että vuo on saatava tarpeeksi suureksi, että on järkevää käsitellä membraaniteknikan avulla sellutehtaan jätevesiä. Tässäkin tapauksessa kalvojen valinnalla on hyvin suuri merkitys. [29]

## 5.2. Ultrasuodatus

Ultrasuodatus on hyvin yleinen menetelmä puhdistaa jätevesiä. Metsäteollisuuden sovelluksissa käytettävät ultrasuodatusmembraanit ovat yleensä polysulfonia (PS), polyamidia (PA), polyeteerisulfonia (PES), tai regeneroitua selluloosaa (RC). Kalvon valinta on tärkeässä roolissa suodatuksen onnistumisen kannalta. Esimerkiksi valkaisun jätevesien olosuhteet ovat haasteellisia. Kalvojen tulisi kestää sekä normaalia korkeampia lämpötiloja että happamia olosuhteita. Kaikissa vesivirroissa on hyvin laaja kirjo erilaisia puiden komponentteja ja niiden johdannaisia ja hajoamistuotteita. [24,37]

Fälth *et al.* [17] on tutkinut ECF ja TCF valkaisun jätevesien puhdistusta ultrasuodatuksella. Tässä tutkimuksessa käytettiin PES membraaneja ES404 ja EM006. Suodatettavat näytteet olivat P, PO, EP ja EOP vaiheiden suodoksia joiden pH arvot olivat välillä 9,3 -10,9. Konsentroidin vaikutus näkyi vuon laskuna, kun COD ja johtokyky arvot nousivat. Tulokset olivat samankaltaiset molemmille membraaneille. Retentiot olivat korkeampia valkaisun ensimmäisten alkalisten vaiheiden suodosten suodatuksissa. Tämä johtuu ensimmäisessä happamassa vaiheessa tapahtuvasta pienen molekyylipainon omaavien yhdisteiden liukenemisestä. Tällöin alkaliseen vaiheeseen ei päädy niin paljoa kyseisiä yhdisteitä. Valkaisusta, jossa ennen ensimmäistä alkalista vaihetta ei ole valkaisuvaihetta, retentiot olivat pienempiä. Myös valkaisukemikaali vaikutti tuloksiin, sillä esimerkiksi vetyperoksidi pilkkoo orgaanisen aineksen pienemmäksi kuin klooridioksidi. ES404 -membraanin retentio oli parempi kuin ES006 -membraanin. Osa epäorgaanisista yhdisteistä on agglomeroituneena jolloin niiden poistaminen on helpompaa. Kuitenkin konsentraation kasvaessa retentio pieneni, tämä johtui johtokyvyn kasvusta jolloin membraanin ja liuoksen välinen elektrostaattinen hylkimisvoima pienenee. [17]

Rosa ja de Pinho [39] ovat tutkineet ultra- ja nanosuodatusta valkaisu suodoksien puhdistuksessa. Tutkittavat suodokset olivat E1C/D ja E1D vaiheiden suodoksia. Ultrasuodatuksessa käytetyt membraanit ETNA-01A, CA-400-22, CA-400-25, CA-400-27, CA-400-29 ja CA-400-35 olivat selluloosa-asetaattia. Väriä aiheuttavat komponentit saatiin poistettua ultrasuodatuksella hyvin, mutta orgaaniset yhdisteet ja organoklooriset yhdisteet saatiin poistettua vain osittain. ETNA01A membraanilla uuteaineiden retentio oli 0. CA-400 membraanien suorituskykyyn vaikutti konsentraatiopolarisaatio. [39]

Arola [32] on käyttänyt työssään useita eri kalvoja: PES kalvoja UP020 ja GR81, PS kalvoja GR61 ja UFX10 sekä PESH kalvoa UH050. Konsentroidussa hän on käyttänyt E<sub>2</sub> suodoksille UFX05 membraania, jonka cut-off arvo on 5000 Da ja EP suodoksille UP020 membraania, jonka cut-off arvo on 20 000 Da. COD retentio UP020 membraanilla oli 86 %, permeaattivuo 383 kg/m<sup>2</sup>h, kun VRF oli 1. UFX05 membraanilla vastaavat arvot olivat 75 %, 334 kg/m<sup>2</sup>h. Konsentroidut E<sub>2</sub> suodoksille oli suoritettu 2 bar paineessa ja 60 °C lämpötilassa, jolloin päästiin VRF arvoon 4,4. Jatkotutkimukseksi hän ehdottaakin PES kalvojen UH004 ja GR95PP käyttöä E<sub>2</sub> vaiheen suodosten puhdistamiseen. EP vaiheen suodoksille hän ehdottaa UP020 PES membraanin käyttöä. [32]

Sellutehtaan jätevedet sisältävät varautuneita yhdisteitä. Puro *et al.* [40] mukaan tällöin suodatukseen soveltuvien membraanien tulisi olla varaukseltaan pieniä. Suodatettavat jätevedet olivat sellutehtaalta, jossa valmistetaan termomekaanista havupuu- ja lehtipuusellua. Tutkittavat membraanit olivat RC membraaneja UC030 ja PES membraaneja UH030P ja UH050P. Cut-off arvot UC030 ja UH030P oli 30 kgmol<sup>-1</sup> ja UH050P oli 50 kgmol<sup>-1</sup>. Tulosten perusteella UH050P foulaantui eniten. Retentiot havupuuprosessin jätevesissä kokonaishiilen osalta oli kaikille membraaneille hyvin samanlaiset, kun taas hiilihydraattien kohdalla retentio oli korkeampi PES membraaneilla. Lehtipuuprosessin jätevesien kohdalla retentiot olivat tasaisia. Kaikki membraanit poistivat sameuden kokonaan. [40]

Valkaisu happamien suodosten puhdistaminen ultrasuodatuksella on ollut kannattamatonta, koska suodoksissa olevaa klooria ei ole saatu poistettua. Klooriyhdisteet omaavat matalan molekyyliarvon jolloin valittavien membraanien cut-off arvon tulisi olla pieni tai permeaattia olisi jatkokäsiteltävä



esimerkiksi nanosuodatuksella tai käänteisosmoosilla. Tosin Ekegren *et al.* [41] totesi tutkimuksessaan, että alkuainekloorin käytön vaihduttua klooridioksidin käyttöön huononsi jätevesien nanosuodatuksen tuloksia. Näissä suodatuksissa vuo oli huonompi kuin aikaisemmissa suodatuksissa. Tämän arveltiin johtuvan valkaisukemikaalin aiheuttamasta muutoksesta jätevesien komponenteissa. [9,18,41]

### 5.3. Nanosuodatus

Nanosuodatus on ultrasuodatuksen ja käänteisosmoosin välimuoto, jota on käytetty pienien orgaanisten komponenttien ja multivalenttisten ionien poistoon. Membraanien valinnassa on otettava huomioon, että väärä nanosuodatusmemraani saattaa turvota suodatuksen aikana. [35]

Ekegren *et al.* [41] on puhdistanut sellutehtaan valkaisuun emäksisen uuton, kloorausvaiheen ja kokonaissuodoksia nanosuodatuksella käyttäen polyamidista valmistettuja membraaneja. Esikäsittelynä suodokset suodatettiin 10 µm suodattimen läpi. Suodatus toteutettiin käyttäen sekä spiraali- että putkimoduulia. Tulokset eivät olleen riippuvaisia moduulista. COD arvo laski 79 -90 % ja AOX arvo 90 -97 %. Spiraalilla saatiin vuoksi 105 -110 Lh<sup>-1</sup>m<sup>-2</sup> ja putkimoduulilla 90 -110 Lh<sup>-1</sup>m<sup>-1</sup>. Tutkimuksessa todettiin myös, että vuo laski merkittävästi kun valkaisu prosessi vaihdettiin ECF valkaisuun. Myös Nuortila-Jokinen *et al.* [29] mukaan nanosuodatus olisi paras vaihtoehto jätevesien puhdistukseen, mutta ongelmana on alhainen vuo. [29,41]

Rosa ja de Pinhon [39] tutkimuksessa E1C/D ja E1D vaiheen suodoksia poly(trans-2,5-dimetyyli)piperatsiinitiofuratsanamidi membraania CDNF50. Kummassakin suodatuksessa värin, TOC:n ja TOX:n retentio oli yli 90 %. E1D suodoksen suodatuksessa permeaattivuo oli noin 30 % korkeampi kuin E1C/D suodoksen. Tämän lisäksi E1D permeaatti oli hyvälaatuista ja tutkimuksen mukaan sitä olisi mahdollista käyttää prosessivetenä valkaisuissa. [39]

Lastra *et al.*[16] on käyttänyt nanosuodatusta TCF valkaisuun jätevesissä olevien metallikompleksien poistoon. Tutkimuksessa käytettävät membraaneista PCI-AFC 30 ja Stork NX 4505 olivat materiaaliltaan polyamidia/polysulfonia ja Kerasep Nano oli keraaminen membraani. Kerasep Nanolla ja NX 4505 membraaneilla oli korkea permeabiliteetti ja hyvä vuo, kun taas AFC 30 membraanilla tarvittiin korkeampi paine saman vuon aikaan saamiseksi. Polymeerimembraaneilla vuo tippui vain 15 -30 %, vastaava luku keraamille oli 80 %. Pesu natriumhydroksidilla palautti vesivuon alkuperäiselle tasolle. AFC 30 membraanilla saavutettiin paras retentio eli rauta- ja mangaanikelaattien

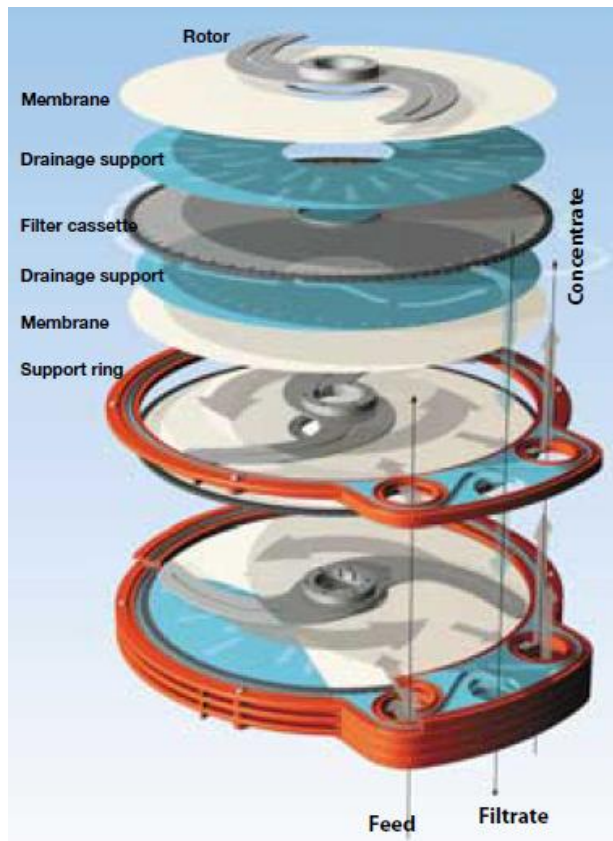
konsentraatio permeaatissa oli alle 0,1 mg/L. Tutkimuksessa oli tavoitteena mitoittaa membraanisyksikkö, jolla olisi mahdollista käsitellä Q-vaiheen jätevettä 300 L/h. Tämän tavoitteen saavuttaakseen membraanin ja nesteen välisen paineen on laskettu olevan 10 bar. 90 % erotustehokkuuden rauta- ja mangaanikelaattien erottamisen saavuttamiseen vaaditaan kolmivaiheinen yksikkö, jossa yhteenlaskettu suodatuspinta-ala on 2346 m<sup>2</sup>. [16]

Nanosuodatusta sellu- ja paperiteollisuuden jätevesien puhdistuksessa on tutkinut esimerkiksi Mänttari *et al.* [42]. Puhdistettavat jätevedet olivat aktiivilietelaitoksilta tulevia jätevesiä eri tehtailta. Suodatuksissa käytetyt kalvot olivat Down NF270 ja NF200, GE Osmonicsin Desal- 5 DL, ValidiporinOPMN-P70. Käytössä oli myös vanha, pitkään säilytyksessä ollut TCF ULP membraani, joka edusti matalapaineista RO membraania. Suodatukset DSS suodattimella tehtiin kahdessa eri lämpötilassa 17 °C ja 40 °C. Kaikilla membraaneilla väriä aiheuttavien komponenttien erotustehokkuus oli 99 %. Myös orgaanisen hiilen ja UV-valoa absorboivat molekyylit pystyttiin erottamaan. Mänttari *et al.* [42] on esittänyt artikkelissaan, että biologisen käsittelyn jälkeen vedessä esiintyvä orgaaninen aines on suurimolekyylistä ja erottuu siten helpommin.[42]

Epäorgaanisten yhdisteiden erotukseen taas lämpötila ja konsentroidi vaikuttivat selvemmin. Korkeampi lämpötila edesauttaa ionien diffuusiota membraanien läpi. Johtokykyyn vaikutus ei ollut samanlainen, sillä se johtuu suurimmaksi osaksi sulfaatti-ioneista, jotka eivät mene yhtä helposti membraanin läpi kokonsa ja varauksensa vuoksi. TCF ULP membraani poisti monovalenttisiä ioneja hyvin. Retentio kloridi-ioneille oli 92 %, kun VRF oli 1, ja 88 %, kun VRF oli 8. Nanosuodatuskalvoilla kloridi-ionien konsentraatio konsentraatissa oli korkeampi kuin alkuperäisessä jätevedessä. Tähän vaikutti suuresti se miten pitkälle konsentroidi vietiin. Suodatukset tehtiin myös CR-suodattimilla, joilla saatiin aikaiseksi korkeampi vuo. Foulaantumista esiintyi enemmän, mutta toisaalta membraanin läpi kulkeva permaattimäärä oli myös korkeampi. [42]

#### 5.4. Moduulit

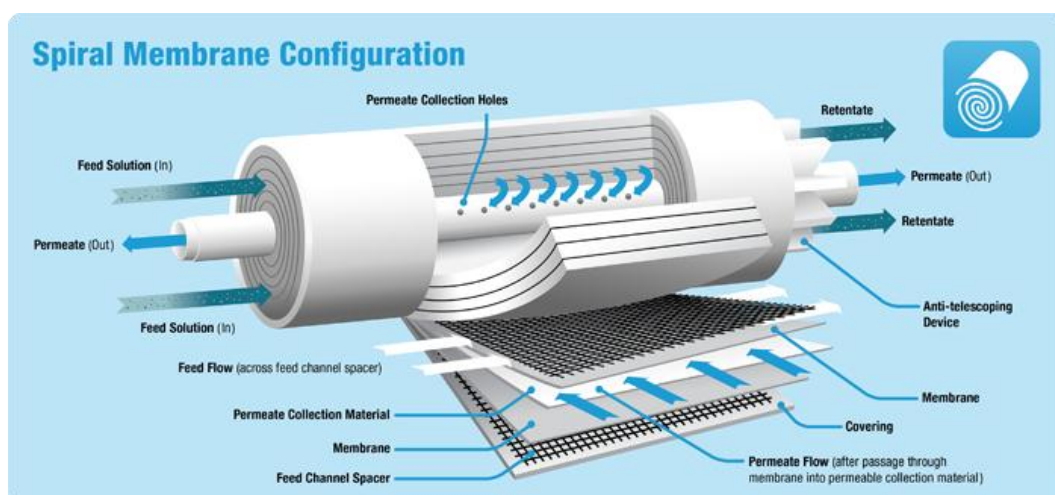
*Levy-suodattimista* CR- suodattimet ovat yleisiä suodattimia varsinkin paperiteollisuudessa nollavesien puhdistuksessa. Nämä suodattimet ovat tyypiltään levysuodattimia, joissa voidaan käyttää ultra- tai nanosuodatuskalvoja. CR- suodattimet ovat kokonsa puolesta hyvin käytännöllisiä, sillä ne eivät vie paljon lattiapinta-alaa. Suodatustehokkuutta nostaa lähellä kalvon pintaa pyörivä roottori. Roottorin aiheuttama ristikkäinen virtaus pitää kalvon pintaa puhtaana, jolloin vuo pysyy hyvänä. Kuvassa 9 on nähtävissä CR- suodattimen rakenne. [24,36]



**Kuva 9** CR- suodattimen rakenne [36]

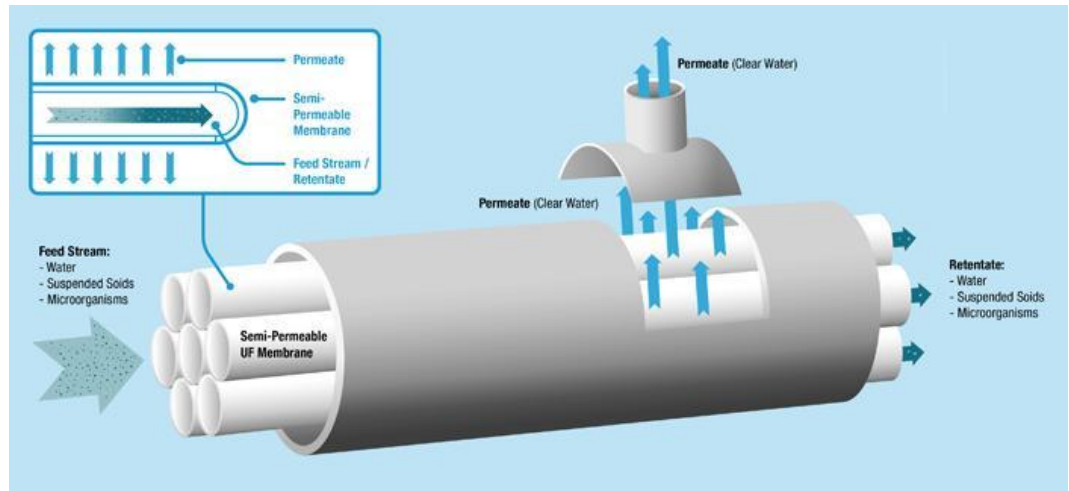
Riippuen laitteiston koosta, suodatuspinta-ala on 15 -140 m<sup>2</sup>. Roottorin avulla on mahdollista saavuttaa 13 m/s kehänopeus. Käytössä moduuli on pidettävä paineistettuna, sillä roottori voivat repiä kalvot paineistamattomassa pakassa. [24,36]

*Spiraaleilla* saavutetaan hyvin suuri pinta-ala verrattuna tarvittavaan tilaan. Tämän haittapuolena on hyvin suuri todennäköisyys tukkeutumiselle, varsinkin puunjalostuksen sovelluksissa. Jätevesien sisältämät kuidut ja muut kiintoaineet tukkivat moduulit helposti. Mänttari *et al.* [42] on todennut, että spiraalimoduulien käyttö metsäteollisuuden sovelluksissa vaatii esikäsitteilyä. Moduulin ominaisuuksista johtuen myös vuo on matalampi. Ekegren *et al.* [41] tekemässä tutkimuksessa spiraalimoduulilla saatiin kohtuullinen vuo aikaiseksi, mutta suodatuspinta-ala oli kahdeksan kertaa suurempi kuin putkimoduulilla. Standardisointinsa vuoksi eri valmistajien spiraaleja käyvät samoihin laitteisiin. Kuvassa 10 on nähtävissä spiraalimoduulin toimintaperiaate. [24,41-43]



**Kuva 10** Spiraalimoduulin toimintaperiaate ja rakenne [43]

*Putkimoduuleissa* saadaan aikaiseksi suuri ristikkäisvirtaus, jonka vuoksi foulaantumista saadaan vähennettyä eivätkä ne tukkeudu helposti. Tämän vuoksi ne kestävät jonkin verran kuitumaista materiaalia suodatettavassa liuoksessa. Putkimoduulin heikkoutena on sen vaatima teho, että virtaus ja vuo pysyvät tasaisena. Esimerkiksi Stora Enson Nymöllan tehtaalla Ruotsissa valkaisu-jätevesien suodatuksessa käytetään putkimoduuleja. Keskimääräiseksi vuoksi on saavutettu lehtipuulinjalla  $150 \text{ L/m}^2\text{h}$  ja havupuulinjalla  $90 \text{ L/m}^2\text{h}$ . Putkimoduulille viimeisen suodatusvaiheen retentaatin saamiseksi laskettu teho on  $24,2 \text{ kWh/m}^3$ , kun virtausnopeus on  $3,6 \text{ m/s}$ . Jos virtausnopeus voitaisiin laskea  $2 \text{ m/s}$ , vaadittu teho laskisi  $3,8 \text{ kWh/m}^3$ . Kuvassa 11 on esitetty putkimoduulin toiminta periaate. [24,46]



**Kuva 11** Putkimoduulin rakenne ja toimintaperiaate [43]

### 5.5. Foulaantumisen ja sen estäminen

Foulaantumista mitataan yleensä suodatuksessa vuon laskulla. Ultra- ja nanosuodatusprosesseissa paineet saattavat olla korkeita. Tämä saattaa muuttaa membraanien ominaisuuksia, esimerkiksi membraanin kasaan puristumisen kautta. Myös konsentraationpolarisaation aiheuttaa vuon laskua, mutta tämä voidaan estää ristikkäisvirtauksen lisäyksellä tai syöttökonsentraation alentamisella. Varsinaisella foulaantumisella tarkoitetaan irreversiibeliä vuon laskua, kun membraanin pinnalle tai huokosiin on tarttunut partikkeleita tai saostuneita kemikaaleja. Tähän vaikuttaa muun muassa yhdisteiden varaus. Tätä voidaan mitata määrittämällä puhdas vesivuo ennen ja jälkeen suodatuksen. [24,37]

Membraanit ovat ideaalisesti hydrofiilisiä, jolloin ne adsorboivat vettä ja hydrofiilisiä yhdisteitä. Mikäli membraanilla on hydrofobisia ominaisuuksia, membraanin pinnalle adsorboituu hydrofobisia tai amfoteerisia yhdisteitä. Foulaantumista aiheuttavat yhdisteet ovat yleensä hydrofobisia. Hydrofobisten komponenttien aiheuttamaa foulaantumista on tutkinut sellutehtaan jätevesistä Fälth *et al.* [17] Foulaantumista on pyritty vähentämään päällystämällä membraaneja esimerkiksi hydrofiilisillä aineilla. Maartens *et al.* [13] tutkimuksessa PES membraaneja päällystettiin kahdella eri kaupallisella päällysteellä, jotta niistä saataisiin hydrofiilisempia. Päällysteet olivat ei-ionisia polymeereja Triton® X-100 ja Pluronic® F108. Suodatuskokeissa membraanit

jotka oli päällystetty kyseisillä polymeereilla, ei esiintynyt foulaantumista juuri ollenkaan 9 tunnin jälkeen. Päällystäminen tosin vaikuttaa membraanin pesuun ja toisaalta myös pesu voi poistaa päällystettä membraanin pinnalta. [13,17,37]

Kuorenpuristuksesta tuleva vesi on yleensä hyvin konsentroitunutta ja sisältää puun kuoresta uuteaineita. Tämän vuoksi se voi olla hyvin voimakkaasti foulaavaa. Leiviskä *et al.* [26] taas on tutkinut foulaantumista aiheuttavia lipofiilisiä aineita kuorimon jätevesistä. Tutkimuksessa keskityttiin lähinnä näiden komponenttien poistamiseen esikäsitteilyllä. [26]

## 5.6. Olosuhteet

Valkaisun suodoksia suodatettaessa olosuhteet aiheuttavat suuria ongelmia. Suodatettavan liuoksen pH voi vaihdella koko asteikolla. Suodatettavissa liuoksissa olevat yhdisteet ovat yleensä varauksellisia, jolloin membraanin tulisi olla varaukseltaan suhteellisen neutraali. Suodoksissa olevat komponentit käyttäytyvät hyvin yksilöllisesti eri liuoksen pH:ssa, esimerkiksi uuteaineista rasva- ja hartsihapot dissosioituvat vasta kun pH ylittää arvon 4 -6. Retentio laskee yleensä happamissa olosuhteissa, koska membraanin ja vedessä olevien yhdisteiden väliset elektrostaattiset hylkimisvoimat puuttuvat. pH:lla ei ole vuohon suurta vaikutusta. Monovalenttisten ionien, kuten kloridi-ioni, poistoon tarvittaisiin käänteisosmoosia, mutta käytännön sovelluksissa kyseisellä menetelmällä ei saavuteta tarvittavaa vuotoa. pH:n lisäksi myös lämpötila voi vaihdella välillä 10 -100 °C. Korkeassa lämpötilassa membraanit voivat tuhoutua. [24,37,42]

## 6. MUITA MENETELMIÄ JÄTEVESIEN PUHDISTUKSESSA

### 6.1. Haihdutus

Tämä puhdistusmenetelmä on tällä hetkellä todettu toimivimmaksi puhdistettaessa valkaisuun happamia suodoksia. Liuokseen johdetaan lämpöä jolloin liuotin, yhdessä alhaisimpien höyrynpaineen omaavien komponenttien kanssa, haihtuu. Höyry kondensoidaan takaisin nesteeksi. Haihdutuksessa on muutamia periaatteita ja oletuksia joiden perusteella voidaan olettaa, että menetelmä sopii valkaisuun suodosten puhdistamiseen. Haihdutuksessa oletetaan, että valkaisuun suodoksissa olevat liuenneet kiintoaineet, joilla on korkeampi höyrynpaine kuin vedellä jäävät konsentraattiin ja ionit, jotka liukenevat heikosti veteen, muodostavat heikkoliukoisia suoloja. Jälkimmäinen oletus tosin ei ota huomioon spontaaneja tuntemattomia reaktioita, joita saattaa tapahtua. Varsinainen prosessi voi tapahtua useammassa osassa, mutta periaate säilyy silti samana. Teollisessa mittakaavassa tätä ei ole vielä hyödynnetty laajasti, sillä energiakulutus on suurta ja sitä kautta myös kustannukset nousevat. Energiakulutusta voidaan pienentää lämmittämällä syöttövirtaa ennen haihdutusta. Toisen ongelman muodostavat konsentroituvat kloridi-ionit, jotka voivat aiheuttaa korroosiota. Optimoimalla konsentraatin kiintoainepitoisuutta, voidaan korroosio ongelmaa kuitenkin minimoida. [28]

### 6.2. Saostusmenetelmät

*Koaguloinnin* avulla voidaan puhdistaa kiintoainetta ja epäpuhtauksia vedestä. Saostuminen tapahtuu kahdessa vaiheessa. Koaguloitumisvaiheessa veteen lisätään koagulanttia, jolla on eri varaus kuin vedessä jo olevilla partikkeleilla. Suuremmat partikkelit saavat siis neutraalin varauksen jolloin pienemmän partikkelikoon kiintoaineet voivat taas muodostaa hieman suurempia partikkeleita. Koagulointia seuraa flokkulaatio, jossa nestettä sekoitetaan kevyesti. Tänä aikana suurempia flokkeja pääsee muodostumaan. Flokkulanttia voidaan käyttää apuna, mikäli suurempien flokkien muodostuminen on hidasta tai vaikeaa. [44]



*Sähkökoagulointi* on uusi ja kehittyvä tekniikka jätevesien puhdistuksessa. Menetelmä toimii periaatteeltaan elektrolyysin mukaisesti jossa anodi voidaan tehdä raudasta tai alumiinista, kun taas katodin pitää olla inerttiä materiaalia. Anodista irtoavat kationit hydrolysoituvat ja yhdessä hydrolysoimattomien kationien kanssa aiheuttavat molekyylikertymien ja partikkelien epätasapainon. Periaate kolloidien poistoon on sama kuin epäorgaanisessa koaguloinnissa. Varsinkin hartsihapot, jotka eivät liukene veteen helposti voidaan poistaa tällä menetelmällä. Kuorimovesien puhdistukseen tämä menetelmä on hyvä, koska ne sisältävät runsaasti esimerkiksi suodatusta hankaloittavia puun uuteaineita. [45]

### **6.3. Hapetus**

Hapetusmenetelmiä on olemassa useita, edistyneet menetelmät perustuvat radikaalin hydroksyyliiryhmän muodostumiseen kemiallisesti tai fotokemiallisesti paikanpäällä. Hapetusreagensseina voi toimia vetyperoksidi, Fentonin reagenssi, UV, UV yhdistettynä vetyperoksidiin tai Fentonin reagenssiin, otsoni tai otsoni yhdistettynä vetyperoksidiin. Fentonin reagenssit perustuvat vetyperoksidin ja metalli-ionin, yleensä Fe(II) ionin, reaktioihin liuoksessa. Catalkaya ja Kargi [40] ovat testanneet näitä menetelmiä sellutehtaan jätevesien puhdistamisessa. Tutkimuksessa käytettävä jätevesi oli peräisin biologiselta jätevedenkäsittelylaitokselta. Fentonin reagenssi ja UV yhdistettynä Fentonin reagenssiin, eli foto-Fenton menetelmä, toimivat parhaiten poistaen 82,5 -84,6 % väristä, 85 -88 % orgaanisesta hiilestä ja 89 -94 % klooraantuneista orgaanisista yhdisteistä. He toteavat myös, että foto-Fenton menetelmä edistyksellisempänä metodina olisi parempi lyhyemmän reagointiajan vuoksi. [40,47]

## 7. TYÖN TARKOITUS

Soveltavan osan tarkoituksena on suodatuskokeiden avulla selvittää millaisiin puhtauksiin päästään erikokoisilla ultra- ja nanosuodatusmembraaneilla, kun suodatetaan sellutehtaan kuorimon jätevettä sekä valkaisun happamia suodoksia. Suodatustulosten perusteella on tarkoitus laskea permeabiliteetti ja mahdollinen kapasiteetti. Näiden avulla mitoitetaan tarvittavat suodatusyksiköt, sekä arvioidaan niiden kustannuksia.

## 8. SUODATETTAVAT JÄTEVEDET

Suodatettavat jätevedet olivat erään suomalaisen sellutehtaan jätevesiä. Jätevedet olivat kuorimolta ja valkaisuista. Näytteet valkaisuista otettiin 21.12.2012 klo 12:50 ja kuorimolta 3.1.2013 klo 12:00. Näytteiden oton aikana tehdas on toiminut normaalisti.

### 8.1. Kuorivesi

Kuorivesinäyte sisältää tuorevettä, sulatuskuljettimelta tulevaa jätevettä sekä kuoripuristimelta jätevettä. Kuoriveden lämpötila vaihtelee välillä +10 - +30 °C, kuitenkin keskimäärin sen lämpötila on noin 20 °C. Kyseistä jätevettä virtaa jäteveden käsittelyyn talvisin 25 L/s, kesällä määrä on pienempi puiden ollessa sulia. Kuoriveden analyysien tulokset on esitetty taulukossa VIII.

**Taulukko VIII** Suodatettavan kuoriveden koostumus suoritettujen analyysien perusteella.

|                        | Mittaustulos | Yksikkö  |
|------------------------|--------------|----------|
| pH                     | 4,2-4,5      | -        |
| Johtokyky              | 199-206      | µS/cm    |
| Sameus                 | 290          | NTU      |
| Ligniini               | 0,26         | g/L      |
| TC                     | 62 - 65      | mg/L     |
| COD                    | 1825         | mg/L COD |
| Haihdutusjäännös       | 3,1          | mg/L     |
| Hehkutusjäännös        | 0,5          | mg/L     |
| <b>Uuteaineet</b>      |              |          |
| Rasvahapot             | 2,7          | mg/L     |
| Hartsihapot            | 3,5          | mg/L     |
| Steryyliesterit        | 3,5          | mg/L     |
| Triglyseridit          | 11,4         | mg/L     |
| Lipofiiliset yhdisteet | 22,5         | mg/L     |

Kuoriveden sisältämät koivusta peräisin olevat komponentit vääristivät lignaanien ja steroleiden määrää, joten niiden arvot on jätetty pois taulukosta.

## 8.2. Valkaisun hapan suodos

Valkaisuprosessi Joutsenon tehtaalla on kolmiosainen D<sub>0</sub>- EOP- D<sub>1</sub> prosessi. Viimeisestä vaiheesta suodokset kierrätetään EOP ja D<sub>0</sub> vaiheeseen ja EOP vaiheesta D<sub>0</sub> vaiheeseen. Valkaisusta otettu näyte sisälsi D<sub>0</sub> vaiheesta otettua suodosta, joka sisältää runsaasti metalleja ja klooria. Metalleista ongelmallisimmat prosessin kannalta ovat mangaani ja rauta. Jäteveden virtausmäärä on 200 L/s ja lämpötila keskimäärin 43 °C. Kyseinen virta kulkee lämmönvaihtimen läpi, joten todellisuudessa virta olisi lämpimämpi. Taulukossa IX on esitetty suodatettavan veden koostumus.

**Taulukko IX** Suodatettavan valkaisu happaman suodoksen koostumus suoritettujen analyysien perusteella.

|                  | Mittaustulos | Yksikkö     |
|------------------|--------------|-------------|
| pH               | 2,38         | -           |
| Johtokyky        | 3,98-4,15    | mS/cm       |
| Sameus           | 55-73        | NTU         |
| Ligniini         | 0,27         | g/L         |
| TC               | 605          | mg/L        |
| COD              | 1585         | mg/L<br>COD |
| Mn               | 2,9          | mg/L        |
| Fe               | 0,3          | mg/L        |
| Haihdutusjäännös | 5,1          | mg/L        |
| Hehkutusjäännös  | 1,4          | mg/L        |

## 9. KONSENTRINTISUODATUKSET

Molempien vesien konsentrintisuodatuksissa käytettiin samaa laitteistoa ja samanlaisia membraaneja.

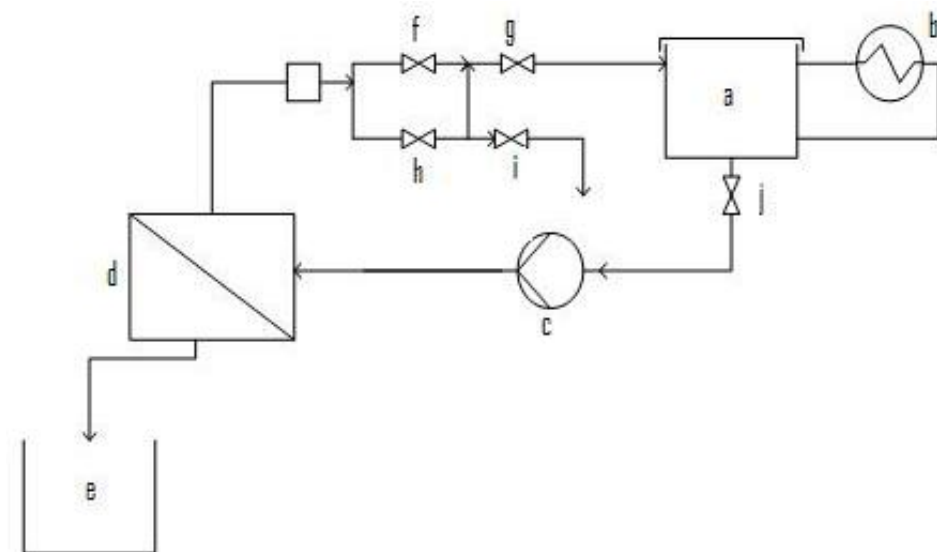
### 9.1. Laitteisto

Suodatukseen käytetty laitteisto on CR-250 suodatuslaitteisto, jonka tiedot on esitetty taulukossa X.

**Taulukko X** CR-250 suodatuslaitteiston tekniset tiedot.

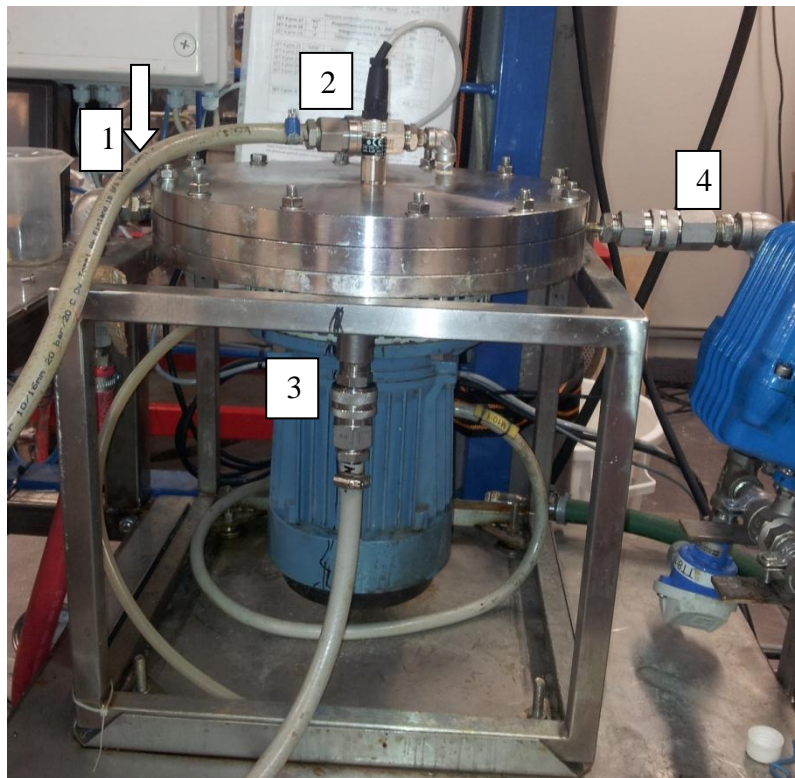
|                                   |                                     |
|-----------------------------------|-------------------------------------|
| Suodatuspinta-ala, m <sup>2</sup> | 0,09 (jaettu kahdelle membraanille) |
| Halkaisija, mm                    | 250                                 |
| Painerajat, bar                   | 0,5 – 10                            |
| Roottorin kehänopeus, m/s         | 13,2 – 16,0                         |

Kuvassa 12 on nähtävissä laitteiston virtauskaavio.



**Kuva 12** Kaaviokuva käytetystä suodatuslaitteistosta, jossa *a* syöttösäiliö, *b* vesihauhe, *c* pumppu, *d* suodatusyksikkö, *e* keräyssäiliö, *f*–*j* venttiili.

Syöttötankkina toimi kannellinen säiliö jonka sisällä kulkee lämmitysputket. Lämmitys tapahtui tankkiin kytketyllä vesihauteella. Syöttöliuos kulkeutuu tankin pohjalta pumpulle, joka syöttää liuoksen suodattimelle. Suodattimelta permeaatti kerättiin kummaltakin membraanilta erillisillä putkilla avoimeen keräysastiaan. Kuorivesisuodatuksissa astia oli täysin avoin, mutta valkaisu happamien suodosten suodatuksessa säiliö oli suljettu kannella. Konsentraatti kiersi suodattimelta takaisin syöttösäiliöön. Paineen säätö tapahtuu kahdella käsiventtiilillä. Laitteistossa on myös venttiilillä avattava poistoletku. Paineita ja roottorin pyörimisnopeutta pystyttiin seuraamaan laitteisiin asennettujen antureiden avulla. Syöttöliuoksen lämpötilaa myös seurattiin. Laitteistossa on myös asennettuna tyypellä toimiva painetta tasaava laitteisto, joka vaimentaa pumpun aiheuttaman sykkeen ja helpottaa siten paineen seurantaa.



**Kuva 13** CR-250 suodatin, jossa kohdassa 1 syöttö suodattimelle, 2 ja 3 permeaatin keräys ja 4 konsentraatin poisto syöttösäiliöön.

Kuvassa 13 on nähtävissä itse suodatuslaitteisto. Syöttöliuos pumpataan laitteistolle kohdasta 1. Membraanit läpäisevä permeaatti kerätään putkien 2 ja 3 kautta keräysastiaan. Konsentraatti kiertää kohdan 4 putkea pitkin takaisin syöttösäiliöön.

## 9.2. Membraanit

Membraanit valikoitiin suodatuksiin siten, että ne edustavat eri katkaisukoon membraaneja. Valitut membraanit olivat Alfa Lavalin RC70PP, Nadirin UC030, UH004 ja NP010 ja Down NF270. Membraanien ominaisuudet on esitelty taulukossa XI

**Taulukko XI** Suodatuksissa käytettyjen membraanien valmistajien antamat tiedot.

| Membraani   | Valmistaja | MWCO,<br>Da | Materiaali                               | pH-alue | Lämpötila,<br>°C | Paine,<br>bar |
|-------------|------------|-------------|--|---------|------------------|---------------|
| UC030 [48]  | Nadir      | 30 000      | PES                                      | 0-14    | max. 95          | -             |
| RC70PP [49] | Alfa Laval | 10 000      | Regeneroitu<br>selluloosa-<br>asettaatti | 1-10    | 0-60             | 1-10          |
| UH004 [48]  | Nadir      | 4000        | PES                                      | 0-14    | max. 95          | -             |
| NP010 [48]  | Nadir      | 1000        | PES                                      | 0-14    | max. 95          | -             |
| NF270 [50]  | Dow        | 300-400     | PA                                       | 2-11    | max. 45          | 41            |

Ennen suodatusta membraanit esikäsiteltiin emäksisellä 0,5 % Ecolabin valmistamalla P3 Ultrasil 110 liuoksella noin 50 °C lämpötilassa. Pesuaineen pH kyseisellä pitoisuudella on noin 12. Ultrasil 110 vaikuttavat aineet ovat etyleenidiamiiniasetaatti (5- 7%), natriumhydroksidi (5-10 %), natriumkumeenisulfonaatti (1-5 %) ja lineaariset alakyylibentseenisulfonaatit (3 - 5%) [51,52]. Käsittely suoritettiin saavissa. Tämän jälkeen membraanit huuhdeltiin huolellisesti. Suodattimeen asentamisen jälkeen veden pH tarkastettiin, jotta kaikki emäksinen liuos oli varmasti huuhtoutunut pois.

### **9.3. Puhdasvesivuo**

Puhdasvesivuolla voidaan mitata membraanin likaantumista, mutta myös sitä miten hyvin se peseytyy. Jokaisessa suodatuksessa puhdasvesivuot mitattiin ennen suodatusta, suodatuksen jälkeen sekä pesun jälkeen. Mittaus suoritettiin 50 °C lämpötilassa ja 1 bar paineessa. Vuon arvo mitattiin kymmenen minuutin välein kahdesti minuutin ajan. Puhdasvesivuon mittaus kesti kokonaisuudessaan tunnin. Näistä arvoista laskettiin keskiarvo, jonka perusteella voitiin määrittää keskimääräinen puhdasvesivuo.

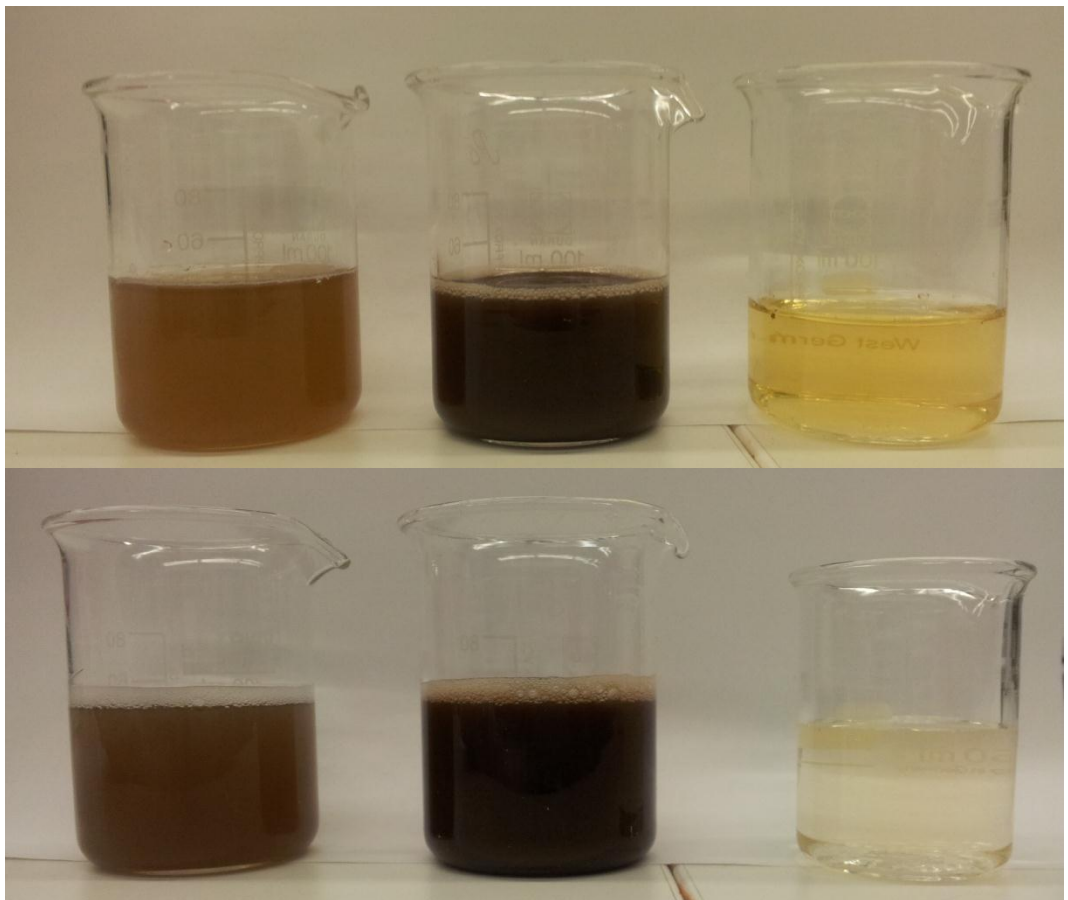
### **9.4. Kuorivesikonsentroidit**

Kokeissa käytetty kuorimon jätevesi sisältää paljon kiintoainetta kuten puun kuorta ja mujua. Tämän vuoksi se esikäsiteltiin siivilöimällä siitä suurimmat kiintoaineet pois. Siivilöity kuorivesi lämmitettiin ennen suodatusta 50 °C suljetussa syöttötankissa. Permeaatti kerättiin erilliseen astiaan ja konsentraatti kiersi takaisin syöttöastiaan. Suodatuksen aikana mitattiin kymmenen minuutin välein vuo. UC030 mittaus tapahtui viiden minuutin välein, koska vuo oli niin suuri. Kertyneen permeaatin määrää seurattiin, jotta voitiin määrittää VRF. Suodatukset vietiin mahdollisimman pitkälle. Tavoitteena oli VRF -arvo 10.



Siivilöimättömästä ja siivilöidystä kuorivedestä sekä saadusta permeaatista ja konsentraatista otettiin kaksi näytettä.

Suodatuksen jälkeen mitattiin puhdasvesivuo. Tämän jälkeen membraanit pestiin 1 % P3 Ultrasil 110 liuoksella 20 minuutin ajan lämpötilan ollessa 50 °C. Membraaneja huuhdeltiin pesun jälkeen 20 minuuttia 50 °C vedellä. Tämän jälkeen mitattiin jälleen puhdasvesivuo. Membraanit kuivattiin ja pakastettiin. Kuvassa 14 on suodatuksesta saatuja jakeita.



**Kuva 14** Kuorivesisuodatuksesta saadut jakeet. Ylhäällä olevassa kuvassa on käytetty membraania RC70PP ja alhaalla NF270 membraania. Vasemmalla syöttöliuos, keskellä konsentraatti ja oikealla permeaatti.

### **9.5. Valkaisun happamien suodosten konsentroinnit**

Valkaisun happamat suodokset eivät sisällä suurikokoista kiintoainetta, joten siivilöintiä esikäsitteilynä ei tarvittu. Suodatukset suoritettiin samalla tavalla kuin kuorivesisuodatukset. Suodatuslämpötilana oli 43 °C. Näytteet otettiin syötöstä, permeaatista ja konsentraatista. Suodatusten jälkeen mitattiin puhdasvesivuo ja membraanit pestiin 0,5 % P3 Ultrasil 110 –liuoksella 20 min noin 50 °C lämpötilassa. Tämän jälkeen huuhdeltiin samassa lämpötilassa 20 minuuttia vedellä. Pesun jälkeen mitattiin vielä puhdasvesivuo. Membraanit kuivattiin ja pakastettiin.

## **10. ANALYTIikka**

Näytteistä määritetään pH, johtokyky, sameus, TOC, COD, kiintoainepitoisuus, ligniinipitoisuus. Valkaisun happamista suodoksista määritettiin näiden lisäksi metalleista mangaani ja rauta käyttäen liekki AAS menetelmää. Analyysitulosten perusteella laskettiin retentiot.

### **10.1. pH, johtokyky ja sameusmittaukset**

Alkuperäisen syöttöliuoksen, permeaatin ja konsentraatin pH:ta ja johtokykyä seurattiin jo suodatusten aikana, mutta tarkemmat mittaukset tehtiin suodatusten jälkeen laboratoriossa. Mittaukset suoritettiin 25 °C lämpötilassa. Johtokyky mittaukset tehtiin Knick Konduktometer 703 laitteella ja pH -mittaukset Metrohm 744 pH – mittarilla. Sameusmittaukset taas suoritettiin HACH 2100AN IS (ISO Method 7027) sameusmittarilla.

### **10.2. TOC**

Näytteistä mitattiin kokonaishiili käyttäen Shimazun TOC analyser laitteistoa. Kokonaishiilen mittaaminen tällä menetelmällä perustuu näytteen polttamiseen katalyyttisesti ja siitä syntyvän hiilidioksidin mittaamiseen. Ennen mittaamista näytteet sentrifugoitiin (3500 rpm, 10 min) ja laimennettiin. Ensimmäisen mittauksen jälkeen tarkastettiin tulosten yhteensopivuus laitteen omiin kalibroitaisuihin. Tämän jälkeen näytteet, joiden tulokset eivät sopineet suorille, laimennettiin eri laimennoskertoimella. Näille mitattiin uudet arvot jonka jälkeen mitattiin referenssinäytteet.

### 10.3. Ligniini

Ligniininmittaukset suoritettiin käyttämällä UV-Vis – menetelmää. Analysointia varten näytteet sentrifugoitiin (3500 rpm, 10 min) ja suodatettiin 0,45 µm PVFD suodattimen läpi, jotta näytteessä oleva ligniini olisi täysin liuenneessa muodossa. Näytteet laimennettiin siten, että absorbanssi on välillä 0,25 - 3,75. Laimennetuista näytteistä mitattiin absorbanssit Jasco V-670 spektrofotometrillä käyttäen aallonpituuksia 203 nm ja 205 nm. Yhtälössä käytetään havupuun absorbtiviteettiä 128 L/(gcm) (KCL standardi 115b:82) [53]. Absorbansseista voitiin laskea ligniinikonsentraatiot käyttäen Lambert-Beerin lakia yhtälön 1 muodossa

$$c = \frac{A}{al} \quad (1)$$

|       |   |                                     |
|-------|---|-------------------------------------|
| jossa | c | konsentraatio, g/L                  |
|       | A | mitattu absorbanssi, -              |
|       | a | yhdisteen absorbtiviteetti, L/(gcm) |
|       | l | kyvetin pituus, cm                  |

Konsentraatioita laskettaessa oli otettava huomioon laimennuskertoimet.

#### 10.4. COD

COD mittauksiin käytettiin Mercoquantin valmistamia COD – putkia. Putkessa olevat rikkihappo ja kalsiumdikromaatti hapettavat hopeakatalyytin avulla näytteen. Käyttämätön väriltään keltainen  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ja/ tai väriltään vihreä  $\text{Cr}^{3+}$  määritetään spektrofotometrisesti aallonpituudella 620 nm. Mittausmenetelmä perustuu ISO standardiin 15705. Määrittelyissä käytettiin putkia, jotka soveltuivat näytteille, jotka sisälsivät 0-1500 mg/L COD ja 0-15000 mg/L COD. Näytettä mitattiin isompiin putkiin 0,2 mL ja pienempiin 2 mL.

#### 10.5. Metallien määrittäminen

Valkaisun happamien suodosten näytteistä määritettiin metalleista rauta- ja mangaanipitoisuudet atomiabsorptiospektrofotometrillä käyttäen liekkimenetelmää. Näytteistä poistettiin kiintoaine sentrifugoimalla niitä 15 min 20000 rpm nopeudella. Mangaanin määrittämistä varten väkevin konsentraatti laimennettiin kertoimella 1:25 ja muut 1:2. Raudan määrittämiseen väkevin konsentraatti laimennettiin 1:25 kertoimella. Mangaanin määrittämistä varten valmistettiin 0,5, 1, 1,5 ja 2 ppm kalibrintiliuokset. Vastaavasti raudan määrittämistä varten valmistettiin 1,2,4 ja 5 ppm liuokset. Näytteisiin ja kalibrintiliuoksiin lisättiin 7 M typpihappoa 1mL/100mL. Näiden lisäksi valmistettiin 0-liuokset, eli ionivaihdettua vettä happolisäyksellä.

Mangaanin mittaus tapahtui aallonpituudella 279,5 nm ja raudan tunnistus 248,3 nm. Menetelmässä käytettiin ilma-asetyleeni kaasuseosta liekin polttoaineena. Ennen mittauksen aloitusta kaasun virtaus ja liekin korkeus optimoitiin siten, että alkuaineen absorbanssi maksimikonsentraatiolla oli laitteiston ohjeiston mukainen. Näytteestä mitattiin kerralla kolme arvoa, joiden keskiarvo on työssä tuloksena annettu arvo.

### 10.6. Haihdutus- ja hehkutusjäännösten mittaaminen

Menetelmä noudattaa SFS 3008 standardia. Posliiniupokkaat hehkutettiin ennen mittauksia 550 °C tunnin ajan ja jäädytettiin eksikaattorissa. Jäähtyneet upokkaat punnittiin ja niihin mitattiin permeaattia 10 g ja muita 5 g. Näytteiden annettiin olla lämpökaapissa 105 °C lämpötilassa yön yli, jolloin kaikki neste haihtui pois ja näytteet saivat kuivua. Upokkaat jäädytettiin eksikaattorissa ja punnittiin. Kuiva-aine näytteitä hehkutettiin 550 °C lämpötilassa 2 tuntia, jonka jälkeen upokkaiden annettiin jäähtyä eksikaattorissa huoneenlämpöiseksi ennen punnitsemista. Punnitusten perusteella pystyttiin laskemaan kuiva-aine yhtälön (2) mukaan ja hehkutusjäännös yhtälön (3) mukaan.

$$X_1 = \frac{(m_2 - m_1)}{V}, \quad (2)$$

|       |       |  |
|-------|-------|--|
| jossa | $X_1$ | Kuiva-aine, mg/L                         |
|       | $m_1$ | Upokkaan massa, mg                       |
|       | $m_2$ | Upokkaan ja kuiva-aineen yhteismassa, mg |
|       | $V$   | Mitatun näyttemäärän tilavuus, L         |

$$Y_1 = \frac{(m_3 - m_1)}{V}, \quad (3)$$

|       |       |  |
|-------|-------|--|
| jossa | $Y_1$ | Hehkutusjäännös, mg/L                          |
|       | $m_1$ | Upokkaan massa, mg                             |
|       | $m_3$ | Upokkaan ja hehkutusjäännöksen yhteismassa, mg |
|       | $V$   | Mitatun näyttemäärän tilavuus, L               |

Koe toistettiin kunnes rinnakkaisten mittausten ero saatiin maksimissaan 2 %.

### 10.7. Retentiot

Analyysien tuloksista voitiin laskea retentiot, eli miten paljon kyseinen yhdiste tai yhdisteet ovat erottuneet suodatuksessa. Tässä tapauksessa otettiin huomioon permeaatin massa. Retentiot laskettiin yhtälön 4 avulla.

$$R = 1 - \frac{\ln\left(1 - \frac{\bar{c}_i^f \Delta}{c_i^0}\right)}{\ln(1 - \Delta)} \quad (4)$$

|       |          |   |
|-------|----------|---|
| jossa | R        | Mitattavan komponentin retentio, -                |
|       | $C_i^f$  | Mitattavan komponentin konsentraatio permeaatissa |
|       | $C_i^0$  | Mitattavan komponentin konsentraatio syötössä     |
|       | $\Delta$ | Syötön ja permeaatin suhde, -                     |

### 10.8. Vuo ja VRF

Suodatuksissa saaduista tuloksista laskettiin vuo-arvot, jotka kertovat kyseisillä parametreilla saatavan permeaattivuon. Vuo voidaan laskea yhtälöllä 5

$$J = \frac{j \cdot 0,06}{A_f} \quad (5)$$

|       |                |                                   |
|-------|----------------|-----------------------------------|
| Jossa | J              | permeaativuo, kg/m <sup>2</sup> h |
|       | j              | mitattu massavirta, g/min         |
|       | A <sub>f</sub> | suodatuspinta-ala, m <sup>2</sup> |

VRF (Volume Reduction Factor) tarkoittaa konsentroitikerrointa, joka kuvaa kuinka pieneen tilavuuteen alkuperäinen syöttö on pystytty suodattamaan. VRF – arvo voidaan laskea yhtälön 6 avulla

$$VRF = \frac{m_s}{m_s - m_p} \quad (6)$$

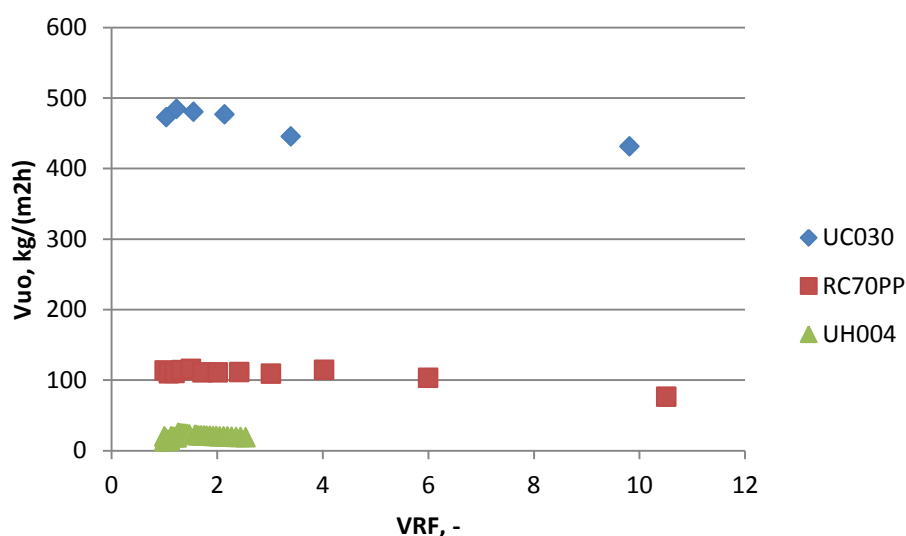
|       |                |   |
|-------|----------------|---|
| Jossa | VRF            | syötön suhde syötön ja kerätyn permeaatin erotukseen, - |
|       | m <sub>s</sub> | syötön massa, kg  |
|       | m <sub>p</sub> | kerätyn permeaatin massa, kg                            |



## 11. TULOKSET

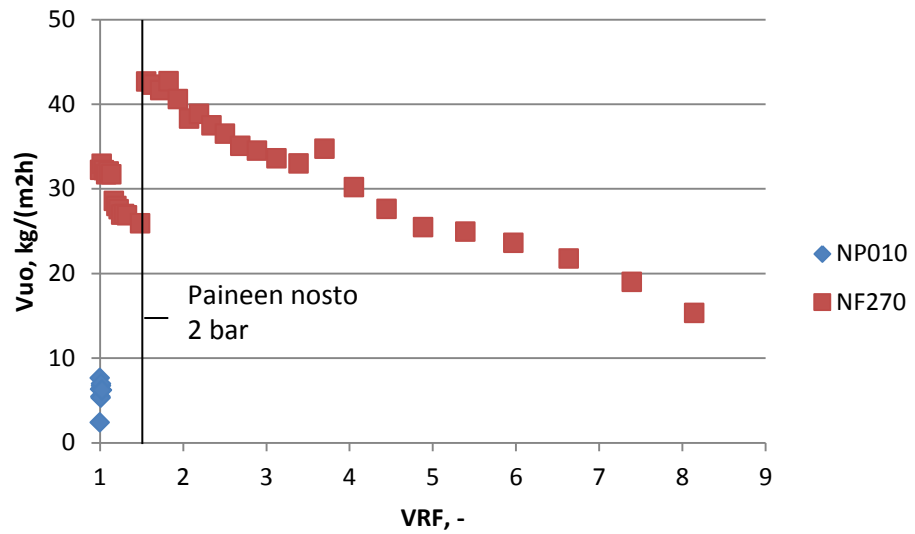
### 11.1. Suodatuskokeiden tulokset

Suodatuskokeiden tuloksista vertailtavuuden vuoksi piirrettiin kuvaajat, joissa vuoarvot esitettiin VRF:n funktiona. Tavoitteellinen VRF –arvo oli 10, joten membraanit joilla tätä arvoa ei saavutettu jätettiin tulosten tarkastetulla ulkopuolelle.



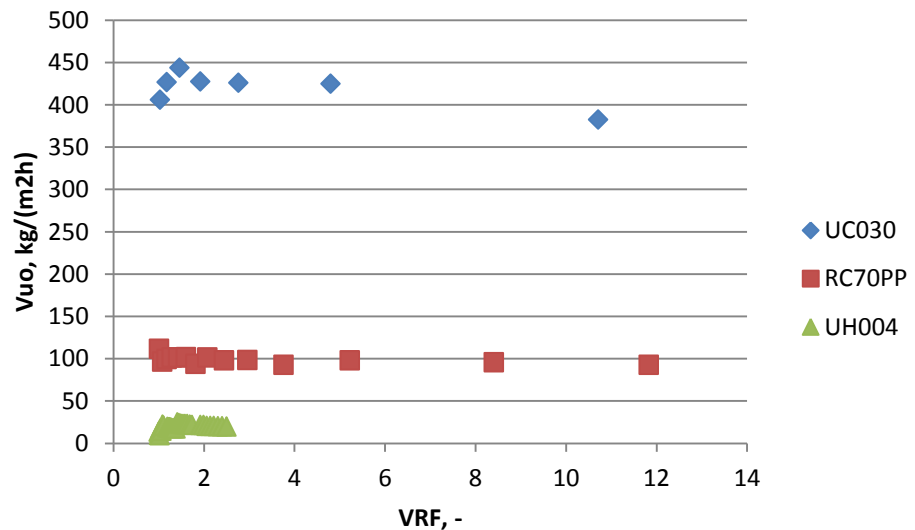
**Kuva 15** Kuorimon jätevesien suodatuksesta lasketut vuo arvot VRF:n suhteen ultrasuodatuksissa. UC030 ja RC70PP membraaneilla suodatuspaine 1 bar, UH004 membraanilla 1-4 bar.

Kuoriveden ultrasuodatuksissa (kuva 15) membraaneilla UC030 ja RC70PP päästiin lähelle tavoitearvoa, mutta UH004 -membraanilla saavutettiin arvo 2,5. Nanosuodatuksessa (kuva 16) tiukemmalla NF270 –membraanilla saavutettiin tavoite. NP010 –membraanilla jäätii VRF –arvoon 1, koska suodatuksen aikana todettiin vuon olevan niin pieni ettei suodatusta ollut järkevää jatkaa.

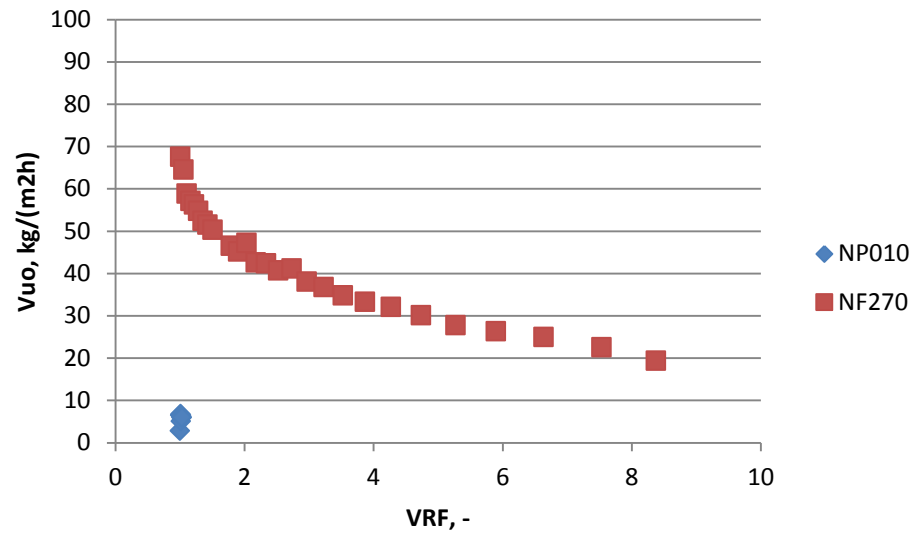


**Kuva 16** Kuorimon jätevesien suodatuksista lasketut vuo arvot VRF:n suhteen nanosuodatuksissa. Suodatuspaine NP010 membraanilla maksimissaan 4 bar ja NF270 2 bar.

Valkaisun happamien suodosten konsentroiduissa tulokset olivat hyvin samanlaisia. Tavoitearvo jäi saavuttamatta UF –membraanilla UH004 ja NF –membraanilla NP010 (kuvat 17 ja 18).



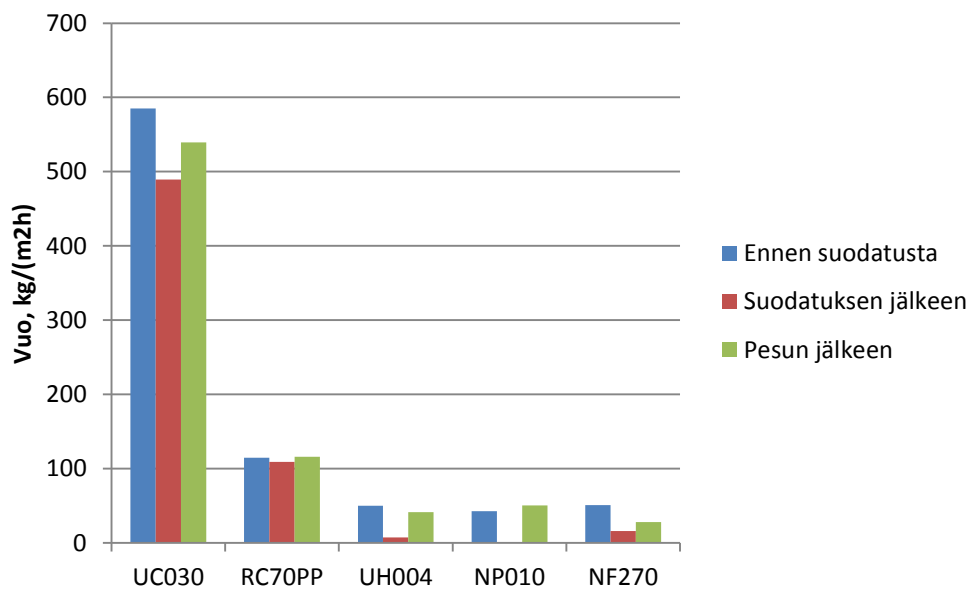
**Kuva 17** Valkaisun happamien suodosten suodatuksista lasketut vuo arvot VRF:n suhteen ultrasuodatuksissa. UC030 ja RC70PP membraaneilla suodatuspaine 1 bar, UH004 membraanilla 1-4 bar.



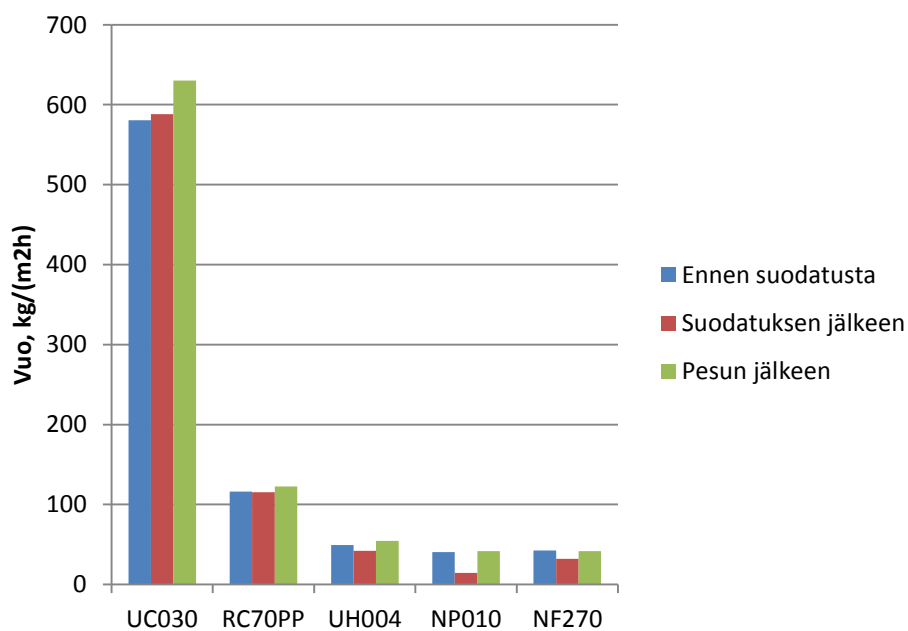
**Kuva 18** Valkaisun happamien suodosten suodatuksesta lasketut vuo arvot VRF:n suhteen nanosuodatuksissa. Suodatuspaine NP010 membraanilla maksimissaan 4 bar. NF270 suodatuspaine 4 bar.

Mitattujen vuo - arvojen ja saavutettujen VRF – arvojen perusteella voidaan sanoa, että membraanit UH004 ja NP010 eivät sovellu näiden vesien suodattamiseen ja sen vuoksi niitä ei huomioida vertailussa.

Puhdasvesivuon mitatut arvot ovat esitettyinä kuvissa 19 ja 20.

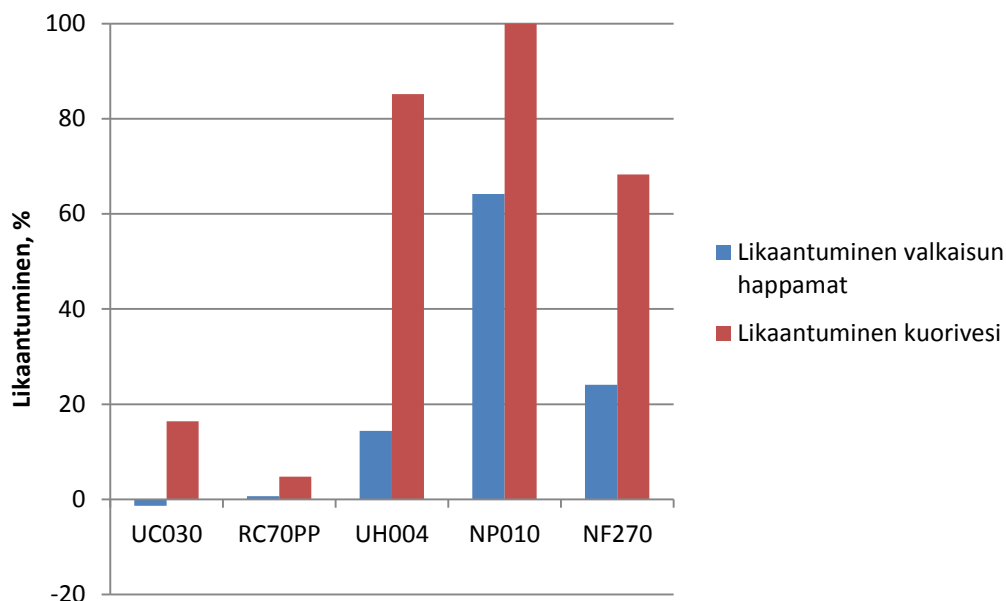


**Kuva 19** Kuorivesisuodatuksien aikana mitatut puhdasvesivuot ennen ja jälkeen suodatuksen, sekä pesun jälkeen.



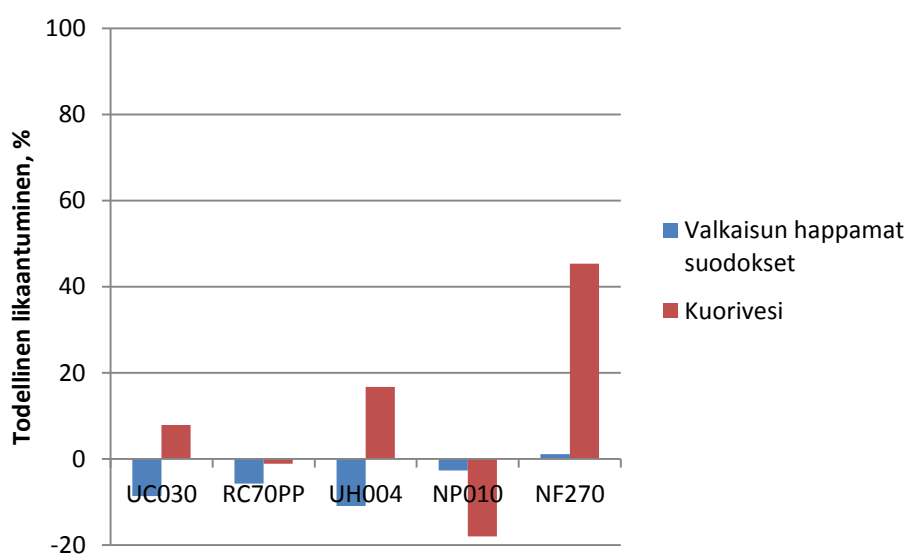
**Kuva 20** Valkaisun happamien suodosten suodatuksien aikana mitatut puhdasvesivuot ennen ja jälkeen suodatuksen, sekä pesun jälkeen.

Likaantuminen on esitetty kuvassa 21.



**Kuva 21** Membraaneille laskettu likaantuminen suodatuksen aikana mitattuna vesivuon muutoksena ennen ja jälkeen suodatuksen.

Suodatuksen jälkeen mitattu vesivuo ei välttämättä anna todellista kuvaa likaantumisesta ja tämän vuoksi pesun jälkeisestä puhdasvesivuosta on myös laskettu likaantumiselle arvo.



**Kuva 22** Membraaneille laskettu todellinen likaantuminen, eli likaantuminen pesun jälkeen.

Edellä olevista kuvista voidaan huomata, että kuorivesi suodatuksissa käytetyt membraanit likaantuivat pahemmin ja ne eivät peseytyneet täysin. Valkaisun happamia suodoksia suodatettaessa pesu suoritettiin laimeammalla liuoksella, mutta membraanit peseytyivät silti paremmin (kuva 22). Kuvasta 22 voidaan nähdä todellinen likaantuminen, eli miten puhdasvesivuo muuttui pesun jälkeen. Kuorivesien suodatuksessa RC70PP ja UH004 peseytyivät hyvin, mutta muiden vuo ei palautunut. Valkaisun happamia suodoksia suodatettaessa taas kaikki palautuivat alkuperäisille lukemille tai paranivat.

Analyyseista saatujen tulosten perusteella taulukoissa XII ja XIII on esitetty membraaneilla UC030, RC70PP ja NF270 saatujen permeaattien ja konsentraattien koostumukset.

**Taulukko XII** UC030, RC70PP ja NF270 membraaneilla saatujen permeaattien koostumukset.

| Membraani                          | Kuorivesi |        |       | Valkaisun happamat suodokset |        |       |
|------------------------------------|-----------|--------|-------|------------------------------|--------|-------|
|                                    | UC030     | RC70PP | NF270 | UC030                        | RC70PP | NF270 |
| pH                                 | 4,5       | 4,2    | 6,1   | 2,4                          | 2,4    | 2,4   |
| Johtokyky, $\mu\text{S}/\text{cm}$ | 175,1     | 185,5  | 70,9  | 4,03*                        | 3,96*  | 3,03* |
| Ligniini, g/L                      | 0,29      | 0,26   | 0,08  | 0,25                         | 0,22   | 0,05  |
| TC, mg/L                           | 600       | 597    | 218   | 553                          | 531    | 220   |
| COD, mg/L COD                      | 1275      | 1340   | 599   | 1254                         | 1166   | 484   |
| Sameus, NTU                        | 17,8      | 7,3    | 1,53  | 2,19                         | 1,54   | 0,15  |
| Mn, mg/L                           | -         | -      | -     | 3,20                         | 3,32   | 0,82  |
| Fe, mg/L                           | -         | -      | -     | 0,55                         | 0,60   | 0,14  |
| Kuiva-aine, mg/L                   | 30,1      | 30,7   | 19,4  | 60,2                         | 56,8   | 44,7  |
| Hehkutusjäännös, mg/L              | 2,5       | 3,2    | 3,6   | 9,3                          | 27,7   | 24,3  |

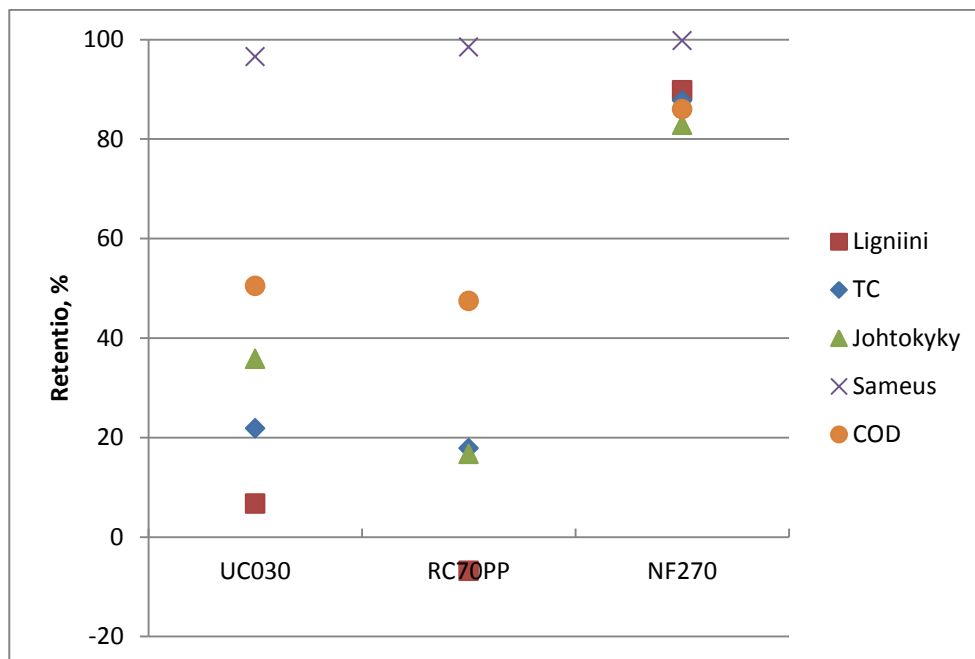
\* Yksikkö mS/cm

**Taulukko XIII** UC030, RC70PP ja NF270 membraaneilla saatujen konsentraattien koostumukset.

| Membraani                          | Kuorivesi |        |       | Valkaisun happamat suodokset |        |       |
|------------------------------------|-----------|--------|-------|------------------------------|--------|-------|
|                                    | UC030     | RC70PP | NF270 | UC030                        | RC70PP | NF270 |
| pH                                 | 4,6       | 4,7    | 4,8   | 2,4                          | 2,4    | 2,5   |
| Johtokyky, $\mu\text{S}/\text{cm}$ | 283,2     | 290,5  | 783,3 | 3,72*                        | 3,72*  | 8,75* |
| Ligniini, g/L                      | 0,52      | 0,54   | 0,55  | 0,55                         | 0,78   | 1,71  |
| TC, mg/L                           | 1468      | 1595   | 730   | 974                          | 1267   | 3226  |
| COD, mg/L COD                      | 5035      | 5370   | 2100  | 2410                         | 3495   | 740   |
| Sameus, NTU                        | 2690      | 4082   | 3686  | 359                          | 493    | 1358  |
| Mn, mg/L                           | -         | -      | -     | 2,88                         | 2,85   | 9,67  |
| Fe, mg/L                           | -         | -      | -     | 0,38                         | 0,35   | 4,51  |
| Kuiva-aine, mg/L                   | 16,0      | 9,3    | 25,5  | 10,3                         | 10,4   | 23,1  |
| Hehkutussjännös, mg/L              | 1,1       | 1,4    | 4,5   | 3,0                          | 4,7    | 9,7   |

\* Yksikkö mS/cm

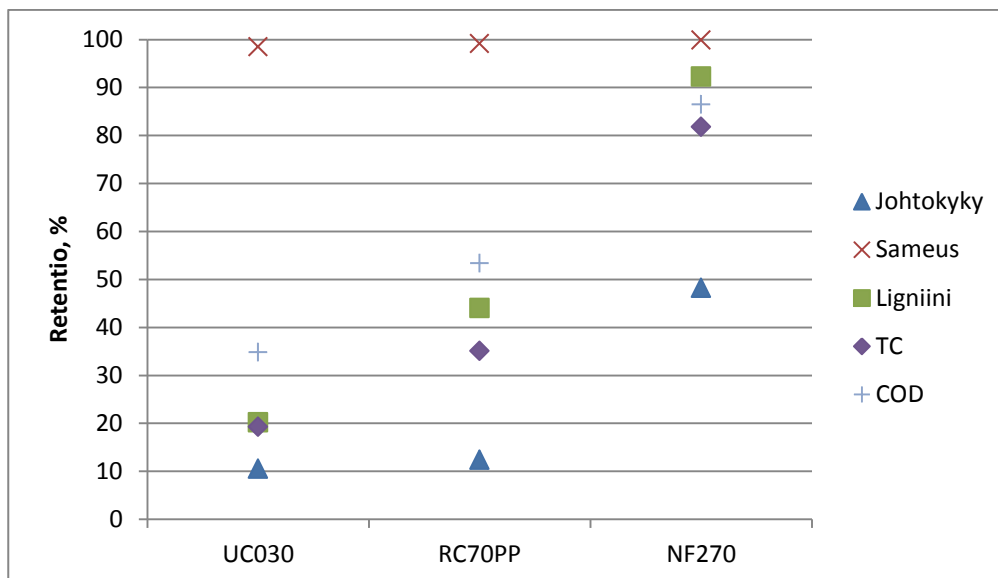
Kuorivedestä ja valkaisu happamista suodoksista mitattiin kuiva-aine ja hehkusjännös. Nämä tulokset eivät kuitenkaan ole täysin luotettavia varsinkaan kuorivedelle, sillä sen kiintoainepitoisuus aiheutti suurta vaihtelevuutta tuloksiin. Retentiot laskettiin kummassakin suodatuksessa ligniinille, kokonaishiilelle, COD arvoille, johtokyvylle ja sameudelle. Arvot on esitetty prosentteina kullekin membraanille. Ligniini ja COD ovat verrattavissa kokonaishiileen, koska kaikki mittaavat orgaanisen aineen määrää. Retentiot kasvavat membraanin katkaisukoon pienentyessä (kuvat 23 ja 24), koska huokoskoko pienenee.



**Kuva 23** Ligniinin, kokonaishiilen, johtokyvyn, sameuden ja COD -arvojen retentiot esitetty UC030, RC70PP ja NF270 membraaneilla saaduille kuorivesipermeaateille.

Veden monipuolisen käyttömahdollisuuksien kannalta olisi hyvä, että suodatuksella saataisiin mahdollisimman paljon epäpuhtauksia pois. Tämä tarkoittaa mahdollisimman korkeaa retentiotia. NF270 membraanilla päästään kaikkien mitattujen suureiden kohdalla yli 80 % retentioon. Löysemmät UF-membraanit antavat hyvän vuon, mutta retentiot muiden kuin sameuden kohdalla jäävät pieniksi. Kuorivesi suodatuksien aikana astia, johon permeaatti kerättiin, oli avonainen. Vaarana oli, että permeaatista voisi haihtua yhdisteitä. Tämän vuoksi tehtiin ylimääräinen COD mittausta, jossa kuoriveden annettiin olla huoneenlämmössä 6 tuntia ennen COD -määrittystä. Arvoa verrattiin samasta erästä otettuun tuoreeseen näytteeseen. Näiden näytteiden COD -arvojen välillä ei ollut havaittavissa eroa.





**Kuva 24** Ligniinin, kokonaishiilen, johtokyvyn, sameuden, COD -arvojen, mangaanin ja raudan retentiot esitetty UC030, RC70PP ja NF270 membraaneilla saaduilla valkaisu happamien suodosten permeaateille.

Valkaisu happamien suodosten konsentroinnissa esimerkiksi johtokyvyn retentio jäi pienemmäksi kuin kuorivesien suodatuksissa. Toisaalta johtokyky kuorivedessä oli paljon pienempi. Myös muiden suureiden kohdalla erotuskyky jäi huonommaksi. Valkaisu happamista suodoksista määritettiin myös rauta ja mangaani, koska niillä on suuri vaikutus veden uudelleen käytettävyyteen varsinkin valkaisu prosessissa. Mangaanilla ainoastaan UC030 membraanilla retentio jäi negatiiviseksi, eli permeaatissa mangaanin konsentraatio on suurempi kuin syötössä. NF270 membraanilla kuitenkin päästiin yli 80 % retentioon. Rauta taas erottui heikommin. Sen retentio kaikilla muilla paitsi NF270 membraanilla, jolla retentio oli noin 70 %, oli negatiivinen. Komponenttien massataseet ovat esitetty kaikille suodatuksille liitteessä 1.

Taulukossa XIV on esitetty valkaisu happamien jätevesien UC030, RC70PP ja NF270 suodatuksien kokonaismassan taseet. Raudan ja mangaanin massataseet ovat esitetty taulukoissa XV ja XVI. Niiden retentioita ei voitu esittää muiden kanssa, koska luotettavaa lukemaa, joka ottaa huomioon konsentroidin, ei voitu laskea.

**Taulukko XIV** Suodatettavien valkaisu happamien jätevesien massatase UC030, RC70PP ja NF270 membraaneilla.

| Membraani | Syöttö | Permeaatti | Konsentraatti | Muutos | Yksikkö |
|-----------|--------|------------|---------------|--------|---------|
| UC030     | 20,0   | 18,1       | 1,9           | 0      | kg      |
| RC70PP    | 20,2   | 18,5       | 1,5           | -0,2   | kg      |
| NF270     | 20,3   | 18,0       | 1,6           | -0,7   | kg      |

**Taulukko XV** Raudan massatase UC030, RC70PP ja NF270 membraaneilla suoritetuissa suodatuksissa. Määrät koko syötössä ja kerätyssä permeaatissa ja konsentraatissa

| Membraani | Syöttö | Permeaatti | Konsentraatti | Muutos | Yksikkö |
|-----------|--------|------------|---------------|--------|---------|
| UC030     | 6,1    | 9,9        | 0,7           | +4,5   | mg      |
| RC70PP    | 6,2    | 11,1       | 0,5           | +5,4   | mg      |
| NF270     | 5,1    | 2,4        | 7,3           | +4,6   | mg      |

**Taulukko XVI** Mangaanin massatase UC030, RC70PP ja NF270 membraaneilla suoritetuissa suodatuksissa. Määrät koko syötössä ja kerätyssä permeaatissa ja konsentraatissa

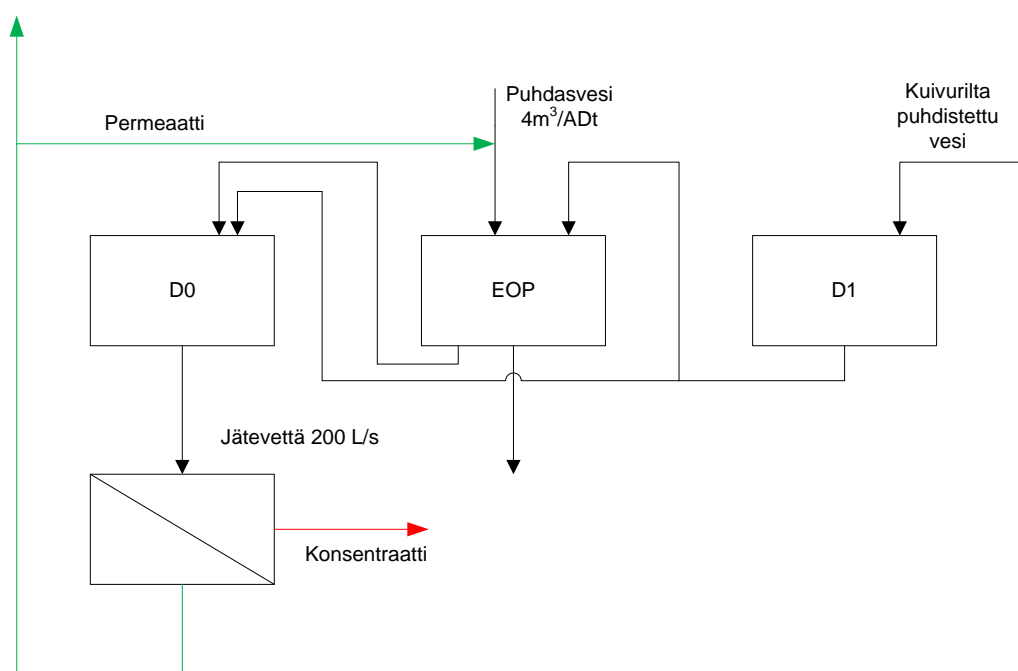
| Membraani | Syöttö | Permeaatti | Konsentraatti | Muutos | Yksikkö |
|-----------|--------|------------|---------------|--------|---------|
| UC030     | 61,5   | 57,8       | 0,003         | -3,7   | mg      |
| RC70PP    | 60,6   | 61,2       | 4,4           | +5     | mg      |
| NF270     | 57,6   | 14,8       | 15,6          | -27,2  | mg      |

Raudan massataseesta voi huomata, että UC030 ja RC70PP membraaneilla permeaatissa oleva raudan määrä on suurempi kuin syötössä oleva. NF270 membraanilla suodatetussa taas konsentraatissa rautaa esiintyy enemmän. Näissä tulokset eivät kuitenkaan täsmää, mutta muutos on kaikissa tapauksissa suuruusluokaltaan samaa. Mangaanin määrittämisestä tulokset ovat muuten samansuuntaiset, mutta muutokset tuloksissa eivät ole yhdenmukaisia. NF270 membraanilla muutos on suurempi kuin muilla. Mittauksia varten suurin osa näytteistä oli laimennettava puoleen ja NF270 konsentraattia mitatessa laimennos

oli 25-kertainen. Laimennokset voivat aiheuttaa epävarmuutta mittauksissa, varsinkin viimeisessä mittauksessa, koska tarvittu laimennos oli paljon suurempi muihin verrattuna. Tuloksista on silti nähtävissä, että ultrasuodatuksissa mangaani on läpäissyt membraanit. Nanosuodatuksessa taas on pystytty jo erottamaan osa mangaanista.

## 11.2. Suodatusyksikköjen suunnittelu

Kuvassa 25 on esitetty esimerkkinä mahdollinen lohkokaavio valkaisuun ensimmäisestä vaiheesta tulevan jäteveden puhdistukseen ja permeaatin uudelleenkäyttöön. Eräällä suomalaisella sellutehtaalla on käytössä kolmivaiheinen valkaisu, johon ainoastaan alkaliseen vaiheeseen tuodaan puhdasta vettä, jonka lämpötila on 70 °C.



**Kuva 25** Lohkokaavio kolmivaiheiselle valkaisuun, jossa ensimmäisen happaman vaiheen jätevesi puhdistetaan ja kierrätetään takaisin prosessiin.

Syntyvän jäteveden määrä on 200 L/s, joka on enemmän kuin tarvittava 4 m<sup>3</sup>/ADt. Puhdistettua vettä voisi siis ohjata muualle prosessiin. Taulukossa XVII ja XVIII on laskettu vuorvojen perusteella mahdolliseksi todettujen membraanien permeabiliteetit, kapasiteetit ja syötön käsittelyyn tarvittavan membraanipinta-alan.

**Taulukko XVII** Kokeellisesti määritetyt permeabiliteetit ja kapasiteetit kuoriveden suodatukselle, sekä teoreettinen tarvittava suodatuspinta-ala. Pinta-ala laskettu syöttöarvolle 25 L/s.

|        | Paine, bar | Permeabiliteetti,<br>kg/(m <sup>2</sup> hbar) | Kapasiteetti,<br>L/h | Tarvittava pinta-ala<br>kun syöttö 25 L/s,<br>m <sup>2</sup> |
|--------|------------|---|----------------------|--|
| UC030  | 1          | 465   | 42                   | 174  |
| RC70PP | 1          | 108   | 9,7                  | 762  |
| NF270  | 1-2        | 19,2  | 2,8                  | 2640   |

**Taulukko XVIII** Kokeellisesti määritetyt permeabiliteetit ja kapasiteetit valkaisu happamien suodosten suodatukselle, sekä teoreettinen tarvittava suodatuspinta-ala. Pinta-ala laskettu syöttöarvolle 200 L/s.

|        | Paine, bar | Permeabiliteetti,<br>kg/(m <sup>2</sup> hbar) | Kapasiteetti,<br>L/h | Tarvittava pinta-ala<br>kun syöttö 200 L/s,<br>m <sup>2</sup> |
|--------|------------|---|----------------------|---|
| UC030  | 1          | 420   | 38                   | 1559  |
| RC70PP | 1          | 98  | 8,9                  | 6691  |
| NF270  | 4          | 10,6  | 3,8                  | 16698   |

Kapasiteetit jäivät molemmissa suodatuksissa alhaisiksi, joka taas heijastuu tarvittavaan membraanipinta-alaan. Todellisuudessa paineet olisivat suuremmat kuin kokeissa käytetyt paineet. RC70PP membraanilla käytettävä paine olisi 3 bar ja NF270 membraanilla 8 bar. UC030 membraanilla todellisuudessa käytettävä paine on sama kuin kokeissa käytetty. Paineet vaikuttavat kapasiteetin ja tarvittavan pinta-alan kokoon merkittävästi kuten on huomattavissa taulukoista XIX ja XX.

**Taulukko XIX** Permeaattivuo, kapasiteetti ja tarvittava suodatuspinta-ala valkaisu happamien suodosten suodatukselle, kun käytetään todellisuudessa käytettäviä paineita.

|        | Paine, bar | Permeaattivuo, kg/(m <sup>2</sup> h) | Kapasiteetti, L/h | Tarvittava pinta-ala, m <sup>2</sup> |
|--------|------------|--------------------------------------|-------------------|--------------------------------------|
| UC030  | 1          | 420                                  | 38                | 320                                  |
| RC70PP | 3          | 293                                  | 26                | 2250                                 |
| NF270  | 8          | 85                                   | 8                 | 7556                                 |

**Taulukko XX** Permeaattivuo, kapasiteetti ja tarvittava suodatuspinta-ala kuorimon jätevesien suodatukselle, kun käytetään todellisuudessa käytettäviä paineita.

|        | Paine, bar | Permeaattivuo, kg/(m <sup>2</sup> h) | Kapasiteetti, L/h | Tarvittava pinta-ala, m <sup>2</sup> |
|--------|------------|--------------------------------------|-------------------|--------------------------------------|
| UC030  | 1          | 465                                  | 42                | 174                                  |
| RC70PP | 3          | 324                                  | 29                | 279                                  |
| NF270  | 8          | 153                                  | 14                | 572                                  |

Tehdasmittakaavassa käytettäviä CR-yksiköitä käytetään paperin valmistuksessa jätevedenpuhdistukseen ultrasuodatuksella. Suurimmat CR-yksiköt ovat Kirkniemen CR 1010/100 ja CR 1000/60 (kuva 26).



**Kuva 26** Kirkniemen paperitehtaalle asennettuja CR1000/60 yksiköitä. [54]

Taulukossa XXI on esitetty CR 1010/100 suodattimen tekniset tiedot.

**Taulukko XXI** CR 1010/100 suodattimen tekniset tiedot [32,54]

|                   |                    |
|-------------------|--------------------|
| Suodatuspinta-ala | 140 m <sup>2</sup> |
| Kasettien määrä   | 100 kpl            |
| Halkaisija        | 1000 mm            |
| Moottorin teho    | 110 kW             |
| Energian kulutus  | 22 kWh/h           |
| Laitteiston koko  | 4,3mx1,4mx2,4m     |

Taulukoiden XIX ja XX perusteella on mahdollista laskea tarvittavien CR 1000/60 ja CR 1010/100 yksiköiden määrä. Taulukoissa XXII ja XXIII on esitetty yksiköiden määrät, jotka tarvitaan suodattamaan jätevedet.

**Taulukko XXII** Laskettujen kapasiteettien perusteella laskettujen CR-yksiköiden määrä valkaisun happamien suodosten suodattamiseen. Syöttö 200 L/s.

|        | CR 1000/60 | CR 1010/100 |
|--------|------------|-------------|
| UC030  | 19         | 11          |
| RC70PP | 28         | 16          |
| NF270  | 94         | 54          |

**Taulukko XXIII** Laskettujen kapasiteettien perusteella laskettujen CR-yksiköiden määrä kuoriveden suodattamiseen. Syöttö 25 L/s

|        | CR 1000/60 | CR 1010/100 |
|--------|------------|-------------|
| UC030  | 2          | 1           |
| RC70PP | 3          | 2           |
| NF270  | 7          | 4           |

Taulukoissa esitettyjen suodattimien määrien perusteella voidaan laskea investointikustannukset sekä arvioida käyttökustannuksia. Käyttökustannuksista on esitetty arvio taulukossa XXIV. Osa kustannuksista on arvioitu tehtyjen kokeiden perusteella ja osa laitteiden perusteella.



**Taulukko XXIV** Käyttökustannukset suodatusyksiköille

|                              | Valkaisun<br>happamat | Kuorimon<br>jätevesi | Yksikkö                  |
|------------------------------|-----------------------|----------------------|--------------------------|
| Suodattimien määrä           | 54                    | 4                    | kpl                      |
| Suodatuspinta-ala            | 140                   | 140                  | m <sup>2</sup> /suodatin |
| Jäteveden määrä              | 720                   | 90                   | m <sup>3</sup> /h        |
| Permeaatin määrä             | 637                   | 79                   | m <sup>3</sup> /h        |
| Käyttöpäivien määrä          | 350                   | 350                  | d                        |
| Sähkön kulutus [32]          | 22                    | 22                   | kWh/h/suodatin           |
| Sähkön hinta [56]            | 0,0679                | 0,0679               | €/kWh                    |
| Pesukemikaalin kulutus       | 0,39                  | 0,39                 | kg/m <sup>2</sup> /pesu  |
| Pesukemikaalin hinta<br>[57] | 4,2                   | 4,2                  | €/kg                     |
| Membraanien hinta<br>[58]    | 15,7                  | 15,7                 | €/m <sup>2</sup>         |
| Energia                      | 0,13                  | 0,08                 | €/m <sup>3</sup>         |
| Pesu                         | 0,12                  | 0,07                 | €/m <sup>3</sup>         |
| Membraanit                   | 0,02                  | 0,01                 | €/m <sup>3</sup>         |
| <b>Yhteensä</b>              | <b>0,27</b>           | <b>0,16</b>          | <b>€/m<sup>3</sup></b>   |

Valkaisun happamien jätevesien suodattamisen käyttökustannukset ovat 0,27 €/m<sup>3</sup> ja kuorimon jätevesien 0,16 €/m<sup>3</sup>. Pesutiheytenä laskelmissa on käytetty yksi pesu viikossa. Sutela [59] on esittänyt Kirkniemen ultrasuodatusyksikön käyttökustannuksia yhdeksälle suodattimelle. Nämä kustannukset ovat 0,19 €/m<sup>3</sup>. Valkaisun happamien jätevesien suodattamisen käyttökustannukset ovat tähän verrattuna 42 % suuremmat ja kuorimon jätevesien puhdistuksen kustannukset hieman pienemmät. Kirkniemen prosessiin verrattuna kulut, varsinkin energian kulutuksen osalta, ovat alhaiset. Lasketut energiakustannukset perustuvat ainoastaan suodattimien energian kulutukseen eivätkä siten ota huomioon pumppauksesta johtuvaa kulutusta. Suodattimien määrä vaikuttaa kaikkiin kustannusten osa-alueisiin. Laskelmista puuttuvat työvoiman kustannukset. Nämä ovat riippuvaisia suodatusprosessin integroinnista olemassa olevaan prosessiin ja yrityksen työvoimapolitiikasta, joten niiden arvioiminen yleisellä tasolla vaikeaa.

Taulukoissa XXII ja XXIII esitettyjen suodattimien määrien perusteella voidaan esittää arvio suodattimien kokonaishinnalle. Suodattimien yksikköhinta on 781 250 €/suodatin ja kokonaishinnaksi suodattimille saadaan 42 200 000 € valkaisu- ja happamien suodosten suodattamiseen ja 3 100 000 € kuorimon jätevesien suodattamiseen [32]. Investointi kustannuksien arvioiminen yleisellä tasolla koko prosessille on vaikeaa. Kustannukset vaihtelevat riippuen jo olemassa olevasta prosessista, putkistorakenteista, tarvittavasta tilan määrästä ja puhdistetun veden käyttökohteista.

## 12. JOHTOPÄÄTÖKSET

Koko työn tarkoituksena oli selvittää miten sellutehtaan prosesseista syntyvää jätevettä voidaan puhdistaa, varsinkin membraanitekniikan avulla ja millainen puhtausaste voidaan saavuttaa. Oli myös selvitettävä millaisia kustannuksia kyseinen puhdistusmenetelmä aiheuttaa ja onko sitä mahdollista soveltaa sellutehtaassa vedenkäytön vähentämiseen. Kokeissa käytetyt membraanit olivat katkaisukooltaan välillä 30 000 – 200 Da ja valmistusmateriaalit olivat RC, PES ja PA. Suodatuksiin käytetyt vedet tulivat eräältä suomalaiselta sellutehtaalta, jossa valmistetaan kemiallista sellua. Kaikki suodatukset tehtiin CR-250 suodattimella.

Suodatusten perusteella voidaan todeta, että kumpaakin jätevettä suodatettaessa tulokset olivat samankaltaiset. UC030 ja RC70PP membraanit antoivat tasaisen vuon koko suodatuksen ajan ja suodatusaika oli järkevä. UH004 ja NP010 membraaneilla suodatukset jouduttiin keskeyttämään, koska vuo tippui hyvin alhaiseksi, eikä paineen nostaminen auttanut. Näiden membraanien materiaalit ovat hydrofobisempia kuin muiden käytettyjen membraanien. Tämän vuoksi niiden käyttö on hankalaa jätevesien puhdistuksessa. NF270 membraanilla suodatukset pystyttiin viemään loppuun asti ja vuo oli kohtalaisen hyvä lähes koko suodatuksen ajan. Paine kyseisessä suodatuksessa oli kuitenkin alhainen verrattuna todellisuudessa käytettävään paineeseen.

Veden puhtaudelle ei Suomessa ole asetettu tarkkoja kriteereitä vaan ne ovat tehdaskohtaisia. On siis vaikea arvioida onko suodatuksissa saatu permeaatti tarpeeksi puhdasta korvaamaan puhtaan veden prosesseissa.

Retentioiden perusteella paras membraani vesien puhdistukseen on nanosuodatukseseen soveltuva NF270. Sillä saavutettiin kuorimon jätevesien suodatuksessa yli 80 % retentio kaikilla osa-alueilla. Valkaisun happamien suodosten suodatuksessa kaikilla osa-alueilla ei päästy yhtä hyviin lukemiin. Käytetyt suodatuspaineet olivat melko alhaisia nanosuodatusmembraaneille. Nanosuodatuksessa pienillä paineilla osmoottinen paine vaikuttaa tuloksiin, kun taas korkeammilla paineilla vaikutus pienenee.

CR -suodattimilla käytettävä paine nanosuodatuksessa olisi todellisuudessa noin 8 bar. Suodatuskokeissa käytetty paine oli vain puolet tästä. Suurempaa painetta käytettäessä voisi siis olla mahdollista saada parempi vuo ja sitä kautta myös parempi kapasiteetti. On myös mahdollista, että suurilla painella membraani voi tukkeutua nopeammin. Tämä vaikuttaisi tarvittavien pesujen määrään ja sitä kautta myös käyttökustannuksiin.

Kirjallisuuden perusteella valkaisu happamien suodosten suodattaminen on ongelmallista. Kokeiden perusteella itse suodatus ei ollut ongelmallinen. Retentiot tosin jäivät tietyiltä osin pienemmiksi kuin oli toivottavaa. Esimerkiksi johtokyvyn retentio jäi alle 50 %.

Käyttökustannukset prosesseille ovat  $0,27 \text{ €/m}^3$  ja  $0,16 \text{ €/m}^3$ . Nanosuodatusprosessin kustannukset ovat hieman suuremmat kuin olemassa olevalla ultrasuodatusprosessilla Kirkniemessä. Prosessien kapasiteetteja ajatellen kustannukset nanosuodatusprosessilla ovat suhteellisen pienet verrattuna Kirkniemen prosessiin. Näissä suurimmat tekijät ovat pesu- ja energiakustannukset. Todellisuudessa kulut ovat suuremmat, kun otetaan huomioon todellinen energiankulutus. Energiakustannuksissa kuitenkin on otettava huomioon, että prosessin tarkoituksena on uudelleen käyttää suodatettua vettä. Tällöin voidaan saada säästöjä käytetyn veden määrästä, mutta myös mahdollisista veden lämmityskuluista.

Työssä tutkitut jätevedet johdetaan yleensä tehtaan jätevesiin ja sitä kautta puhdistamolle. Puhdistamalla ne uudelleenkäytettäväksi pienentää puhdistamon kuormitusta ja tiputtaa kustannuksia. Prosessien vesikiertojen sulkeminen nanosuodatuksen avulla vaatii vielä lisää tutkimusta, mutta tämän työn puitteissa suoritettujen tutkimusten perusteella on mahdollista. Suurien syöttövirtojen myötä suodattimien määrä kasvaa, jolloin investoinnit voivat olla suuria. Membraanitekniikan etuna on sen yksinkertaisuus. Siinä puhdistus tapahtuu yhdessä vaiheessa, kun taas esimerkiksi saostus- tai hapetusmenetelmiin tarvitaan useampi vaihe. Haihdutus menetelmänä on myös tehokas, mutta vaatii paljon energiaa. Lisätutkimuksen myötä prosessia on mahdollista optimoida, jolloin siitä voidaan tulevaisuudessa saada vaihtoehto vedenkulutuksen vähentämiseen sellutehtailla.

### 13. JATKOTUTKIMUS

Tehdyt suodatuskokeet ja niistä saadut analyysit tarjoava suppeasti tietoa mitoitukseen ja investointi- ja käyttökustannuslaskelmiin. Nanosuodatuksen kapasiteettiin vaikuttavat paine, pH ja lämpötila. Näiden varsinaista vaikutusta tulisi tutkia lisää, varsinkin paineen nostoa sillä suoritetuissa kokeissa käytetty paine oli alhainen.

Suodatukset olivat kestoaltaan lyhyitä. Suunniteltavan prosessin kannalta olisi hyvä saada tietoa miten membraani käyttäytyy pidempi aikaisessa suodatuksessa. Myös erilaisten suodattimien, kuten spiraalimoduulien tutkiminen olisi järkevää, sillä suodatin tyypin valinta vaikuttaa kustannuksiin sekä kapasiteetteihin. Valkaisun alkalisia suodoksia on pidetty suodattavuudeltaan helpompina jakeina käsitellä. Niiden puhdistamista on tutkittu paljon, mutta projektin kannalta olisi hyödyllistä vertailun vuoksi suorittaa samat suodatukset myös alkalisille suodoksille.

Kuorimon sulkemisessa ongelmaksi on muodostunut hajuhaitat. Nämä johtuvat bakteerien toiminnasta. Hajua aiheuttavat bakteerit käyttävät ravinnokseen monosakkarideja. Monosakkaridien ja fenolisten yhdisteiden retentiota pitäisi seurata, sillä fenoliset yhdisteet hillitsevät näiden bakteerien toimintaa. Mikäli fenoliset yhdisteet poistuvat ja monosakkaridit jäävät kiertoon voivat hajuhaitat pahentua.

Konsentraattien hyödyntämistä käsiteltiin tässä työssä suppeasti. Tämä johtui työn rajauksesta. Kuitenkin energian säästön ja puhdistamon kuormituksen vähentämisen kannalta tätäkin osa-aluetta pitäisi tutkia lisää. Saatu konsentraatti sisälsi edelleen runsaasti vettä. Konsentraatin väkevöittäminen edelleen voisi helpottaa sen käyttöä tai hävittämistä. Valkaisun happamien suodosten suodattamisesta saadut konsentraatit voivat sisältää valkaisusta peräisin olevia ympäristölle hyvin haitallisia komponentteja. Näiden käsittelyyn tulee kiinnittää huomiota, sillä eräänä tavoitteena on kuitenkin vähentää ympäristöä kuormittavien yhdisteiden pääsyä luontoon. Myös pitkälle konsentroidun tuotteen käyttömahdollisuudet olisi hyvä kartoittaa. Mahdollisuuksia olisi esimerkiksi orgaanisten happojen valmistaminen märkähapetuksella.

## LÄHTEET

- 1 Gullichsen, J., Fiber line operations, Gullichsen, J., Fogelhol, C.-J., Chemical pulping 6A, 1999 Fapet Oy , s. 38-41, 107-109, 117, 138-139
- 2 VTT, Prowledge Oy, KnowPulp 10.0, 2011, Sellutekniikan ja automaation oppimisympäristö, Saatavilla <http://deck.cc.lut.fi/knowpulp/suomi/kps/ui/frontpage.htm>, viitattu 7.12.2012
- 3 Sixta, H., Potthast, A., Krottschek, A.,W., Chemical pulping processes, Sixta, H., Handbook of pulp, 2006 Wiley VCH Verlag GmbH & Co., s. 122-126, 231, 378-380
- 4 Sixta, H., Süß, H.-U., Potthast. A., Schwanninger, M., Krottschek, A.,W., Pulp bleaching, Sixta, H., Handbook of pulp, 2006 Wiley VCH Verlag GmbH & Co., s.609-613, 628-632, 771-775, 890, 893-894
- 5 Vakkilainen, E., Chemical recovery, Gullichsen, J., Fogelhol, C.-J., Chemical pulping 6B, 1999 Fapet Oy, s. 7-11
- 6 Fogelholm, C.-J., Suutela. J., Heat and power co-generation, Gullichsen, J., Fogelhol, C.-J., Chemical pulping 6B, 1999 Fapet Oy, s. 303-304, 312
- 7 Gullichsen, J., Preparation and handling of bleaching chemicals, Gullichsen, J., Fogelhol, C.-J., Chemical pulping 6B, 1999 Fapet Oy, s. 391
- 8 Pokhrel, D., Viraraghavan, T., Treatment of pulp and paper mill wastewater-a review, Science of the total environment, 2004, (333) 37-58
- 9 Ali, M., Sreekrishnan, T.R., Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents: a review, Advances in environmental research, 2001, (5) 175-196
- 10 Reeve, D., Silva, C., M., Closed cycle systems for manufacture of bleached chemical wood pulp, Gullichsen, J., Fogelhol, C.-J. (ed), Chemical pulping 6B, 1999 Fapet Oy, s.449-456

- 11 Sumathi, S., Hung, Y.-T., Treatment of pulp and paper mill wastes, Wang, L.K, Hung, Y.T., Lo, H.H., Yapijakis, C., Waste treatment in the process industries, Taylor&Francis Group, s. 453-497
- 12 Chandra, S., Effluent minimization—a little water goes a longway, TAPPI Journal 1997, 80 (12), 37-42
- 13 Maartens, A., Jacobs, E.P., Swart, P., UF of pulp and paper effluent: membrane fouling-prevention and cleaning, Journal of membrane science, 2002, (209) 81-92
- 14 Bleaching of Chemical pulp, Metso, saatavilla [http://metso.com/MP/Marketing/vault2mp.nsf/BYWID/WID-050209-2256E-94DC4/\\$File/MPS%20R%202034%20066-02.pdf?OpenElement](http://metso.com/MP/Marketing/vault2mp.nsf/BYWID/WID-050209-2256E-94DC4/$File/MPS%20R%202034%20066-02.pdf?OpenElement) , Viitattu 7.12.2012
- 15 Calvo, L., Gilarranz M.A., Casas, J.A., Mohedano, A.F., Rodríguez, J.J., Detoxification of Kraft pulp ECF bleaching effluents by catalytic hydrotreatment. Water research, 2007, (41) 915-923
- 16 Lastra, A., Gómez, D., Romero, J., Francisco, J.L., Luque, S., Álvarez, J.R., Removal of metal complexes by nanofiltration in a TCF pulp mill: technical and economical feasibility. Journal of membrane science, 2004, (242), 97-105
- 17 Fälth, F., Jönsson, A-S., Wimmerstedt, R., Ultrafiltration of effluents from chlorine-free, kraft pulp bleach plants. Desalination, 2001, (133), 155-165
- 18 Svärd, S., H., Jour, P., Bryant, P.S., Basta, J., Aggarwal, P., Increasing the biotreatability of ECF bleaching effluents by ultrafiltration and partial closure of alkaline filtrates, 1998 Pulping Conference Proceedings, saatavilla <http://www.tappi.org/Downloads/unordered/UNTITLED---ENV00491pdf.aspx>, viitattu 7.12.2012
- 19 Gunns pulp mill, saatavilla [http://www.gunnspulpmill.com.au/iis/V7/V7\\_A8.pdf](http://www.gunnspulpmill.com.au/iis/V7/V7_A8.pdf), viitattu 10.12.2012

- 20 Saunamäki, R., Savolainen, M., Effluent-free drum debarking, 1998 Environmental Conference Proceedings, saatavilla <http://www.tappi.org/Downloads/unsorted/UNTITLED---env98247pdf.aspx>, Viitattu 7.12.2012
- 21 Rouvari, K., Märkäkuorimon kiertovesien optimipoisto ja korroosio. Diplomityö. Lappeenrannan teknillinen yliopisto. Energia- ja ympäristötekniikan osasto, s.
- 22 Leiviskä, T., Sarpola, A., Tanskanen, J., Removal of lipofilic extractives from debarking wastewater by adsorption on kaolin or enhanced coagulation with chitosan and kaolin, 2012, Applied clay science, (61) s. 22-28
- 23 Fälth, F., Jönsson, A.-S., Brinck, J., Wimmerstedt, R., Ultrafiltration of bleach plant filtrate when using evaporation condensate as washing liquor, TAPPI Journal 2000, 83 (5), 1-7
- 24 Mänttari, M., Nyström, M., Utilization of membrane processes in treating various effluents generated in pulp and paper industry, Pabby, A.K., Rizvi, S.S.H., Sastre, A.M., Handbook of Membrane Separations Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications, CRC Press 2008 s. 981-1006
- 25 Alexandersson, T., Water reuse in paper mills Measurements and control problems in biological treatment. Licentiate thesis Lund University, 2003, s.
- 26 Leiviskä, T., Rämö, J., Nurmesniemi, H., Pöykiö, R., Kuokkanen, T., Size fractionation of wood extractives, lignin and trace elements in pulp and papermill wastewater before and after biological treatment. Water research, 2009, (43), 3199-3206
- 27 Kokkola, 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
- 28 Dahl, O, Evaporation of acidic effluent from kraft pulp bleaching, reuse of the condensate and further processing of the concentrate, 1999, Oulun yliopisto, s. 25, 27-31, 64, 67, 96-99



- 29 Nuortila-Jokinen, J., Huuhilo, T., Nyström, M., Closing Pulp and Paper Mill Water Circuits with Membrane Filtration, *Annals of New York academy of science*, 2003, 984 (39-52)
- 30 Maples, G., Ambady, R., Caron, J.R., Stratton, S., Canovas, V.R. BFRÔ: A new process toward bleach plant closure, 1994, *Tappi Journal*, 77 (71-80)
- 31 Wilhelms, T., Prosessivesien kierrätys sellutehtaalla. Diplomityö Aalto yliopisto, 2009
- 32 Arola, K., Ultrafiltration of pulp mill bleaching effluents. Diplomityö, Lappeenrannan teknillinen yliopisto, 2012
- 33 Reid, D. W., Clark, F.M., Johansson, N.G., Hicks, A.G., Walker, J.R., Evaluation of bleach plant partial closure, part two: a North American ECF kraft mill with oxygen delignification, 1998 Pulping Conference Proceedings, Saatavilla <http://www.tappi.org/Downloads/unordered/UNTITLED--ENV99305pdf.aspx>, viitattu 7.12.2012
- 34 Shukla, S.K., Kumar, V., Mudgal, M., Morchhale, R.K., Bansal, A.L., Utilization of concentrate of membrane filtration of bleach plant effluent in brick production, *Journal of Hazardous Materials*, 2010, (184) 585-590
- 35 van Rijn, C.J.M., Nano and micro engineered membrane technology, 2004, Elsevier, s. 4, 6-9
- 36 Membrane filtration OptiFilter™ A crucial part of your process, saatavilla [http://www.metso.com/MP/Marketing/mpv2store.nsf/BYWID/WID-030410-2256CB49AE/\\$File/OptiFilter\\_CR\\_12\\_2003.pdf?openElement](http://www.metso.com/MP/Marketing/mpv2store.nsf/BYWID/WID-030410-2256CB49AE/$File/OptiFilter_CR_12_2003.pdf?openElement), viitattu 7.12.2012
- 37 Cheryan, M., Ultrafiltration and microfiltration handbook, 1998, Technomic Publishing Company s.237-239, 245, 249-254, 257-266

- 38 Ramaz, M., Lombardo., G., Suty, H., Ansel, J.P., The adequate level of organic substance removal to recycle bleach plant effluents, 1998, Environmental Conference Proceedings, s. 1367-1374
- 39 Rosa, M.J., de Pinho, M.N., The role of ultrafiltration and nanofiltration on the minimization of the environmental impact of bleached pulp effluents, Journal of membrane science, 1995, (102) 155-161
- 40 Puro, L., Kallioinen, M., Mänttäre, M., Natarajan, G., Cameron, D.C., Nyström, M., Performance of RC and PES ultrafiltration membranes in filtration of pulp mill process waters, Desalination, 2010, (264) 249-255
- 41 Ekegren, Ö., Bjurhem, J.-E., Filipsson, S., Treatment of bleach plant effluents by membrane filtration, 1993 Environmental Conference, s. 403-411
- 42 Mänttäre, M., Viitikko, K., Nyström, M., Nanofiltration of biologically treated effluents from the pulp and paper industry, Journal of membrane science, 2006 (272) 152-160
- 43 Koch Membrane Systems, Saatavilla <http://www.kochmembrane.com/Default.aspx>, Viitattu 7.12.2012
- 44 Leiviskä, T., Coagulation and size fractionation studies on pulp and paper mill process and wastewater streams, *Acta Univ. Oul. C 348* 2009, Oulun yliopisto, s. 25-30
- 45 Vepsäläinen, M., Kivisaari, H., Pulliainen, M., Oikari, A., Sillanpää, M., Removal of toxic pollutants from pulp mill effluents by electrocoagulation, Separation and purification technology, 2011, (81) 141-150
- 46 Nordin, A.-K., Jönsson A.-S., Case study of an ultrafiltration plant treating bleach plant effluent from a pulp mill, Desalination, 2006, 201, 277-289
- 47 Catalkaya, E.C., Kargi, F., Color, TOC and AOX removals from pulp mill effluent by advanced oxidation processes: A comparative study, Journal of hazardous materials, 2007 (B139) 244-253

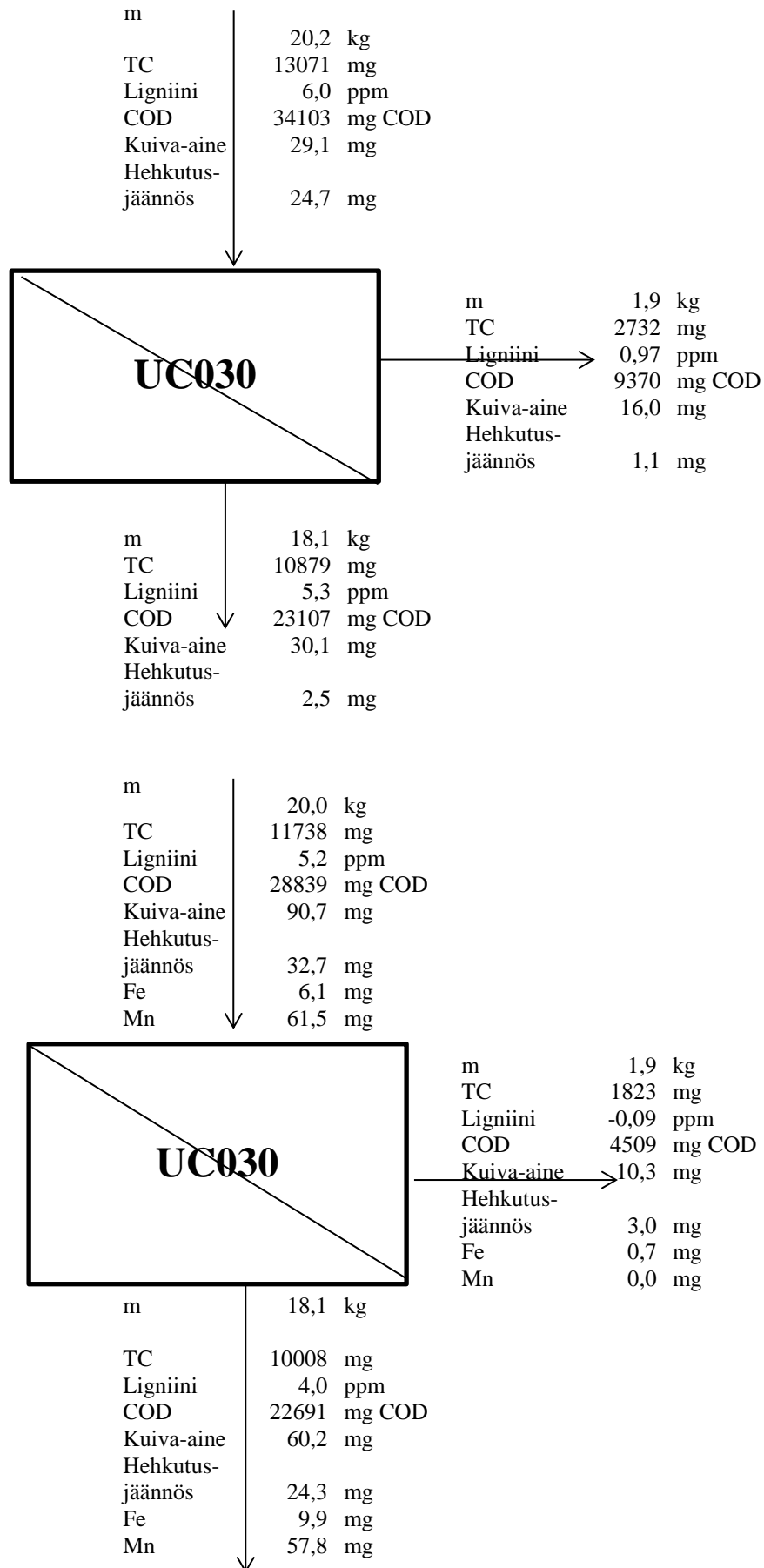
- 48 NADIR Spiral Modules (MF/UF/NF), saatavilla  
[http://www.daicen.co.jp/english/membrane/mem\\_spec/nadir\\_spec.html](http://www.daicen.co.jp/english/membrane/mem_spec/nadir_spec.html), viitattu 18.6.2013
- 49 Instruction manual, Ultrafiltration membranes, Alfa Laval, saatavilla  
<http://www.alfalaval.com/solution-finder/products/flat-sheet-membranes/Documents/Instruction%20manual%20-%20Ultrafiltration%20membranes%20-%20EN.pdf>, viitattu 18.6.2013
- 50 Dow Product information, saatavilla  
[http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh\\_0074/0901b803800749e1.pdf?filepath=liquidseps/pdfs/noreg/609-00519.pdf&fromPage=GetDoc](http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_0074/0901b803800749e1.pdf?filepath=liquidseps/pdfs/noreg/609-00519.pdf&fromPage=GetDoc), viitattu 18.6.2013
- 51 Ab Ecolab Oy, Käyttöturvallisuustiedote Ultrasil 110 pesuaine, saatavilla  
[http://productcatalogue.ecolab.fi/UserFiles/VarePDF/422\\_5\\_2.pdf](http://productcatalogue.ecolab.fi/UserFiles/VarePDF/422_5_2.pdf), viitattu 2.7.2013
- 52 P3 Ultrasil 110 esite, saatavilla  
[http://aspal.fi/assets/pic/E2232\\_tt.pdf](http://aspal.fi/assets/pic/E2232_tt.pdf), viitattu 2.7.2013
- 53 KCL, Massan ja puun kokonaisligniinipitoisuus, KCL 115b:82
- 54 Metso paper, M-real Oyj Kirkniemi Mills Finland, saatavilla  
[http://www.metso.com/MP/Marketing/mpv2store.nsf/BYWID/WID031120-2256C444E8/\\$File/Mreal\\_Kirkniemi\\_1103.pdf?openElement](http://www.metso.com/MP/Marketing/mpv2store.nsf/BYWID/WID031120-2256C444E8/$File/Mreal_Kirkniemi_1103.pdf?openElement), viitattu 10.4.2013
- 55 Nurminen, P., OptiCycle your pulp and paper process, Seminar: Developing future technologies- membranes, 8.6.2011, saatavilla  
[http://www.vtt.fi/files/news/2011/future\\_water\\_technologies/pasi\\_nurminen\\_opticycle\\_your\\_pulp\\_and\\_paper\\_process.pdf](http://www.vtt.fi/files/news/2011/future_water_technologies/pasi_nurminen_opticycle_your_pulp_and_paper_process.pdf), viitattu 23.10.2013
- 56 Eurostat, Electricity for industrial customers, saatavilla  
<http://epp.eurostat.ec.europa.eu/tgm/table.do;jsessionid=9ea7d07e30ee4fb4f453fefb5450ca44d82beb9a8f330.e340aN8Pc3mMc40Lc3aMaNyTaxmMe0?tab=table&plugin=1&language=en&pcode=ten00114>, viitattu 23.2.2014

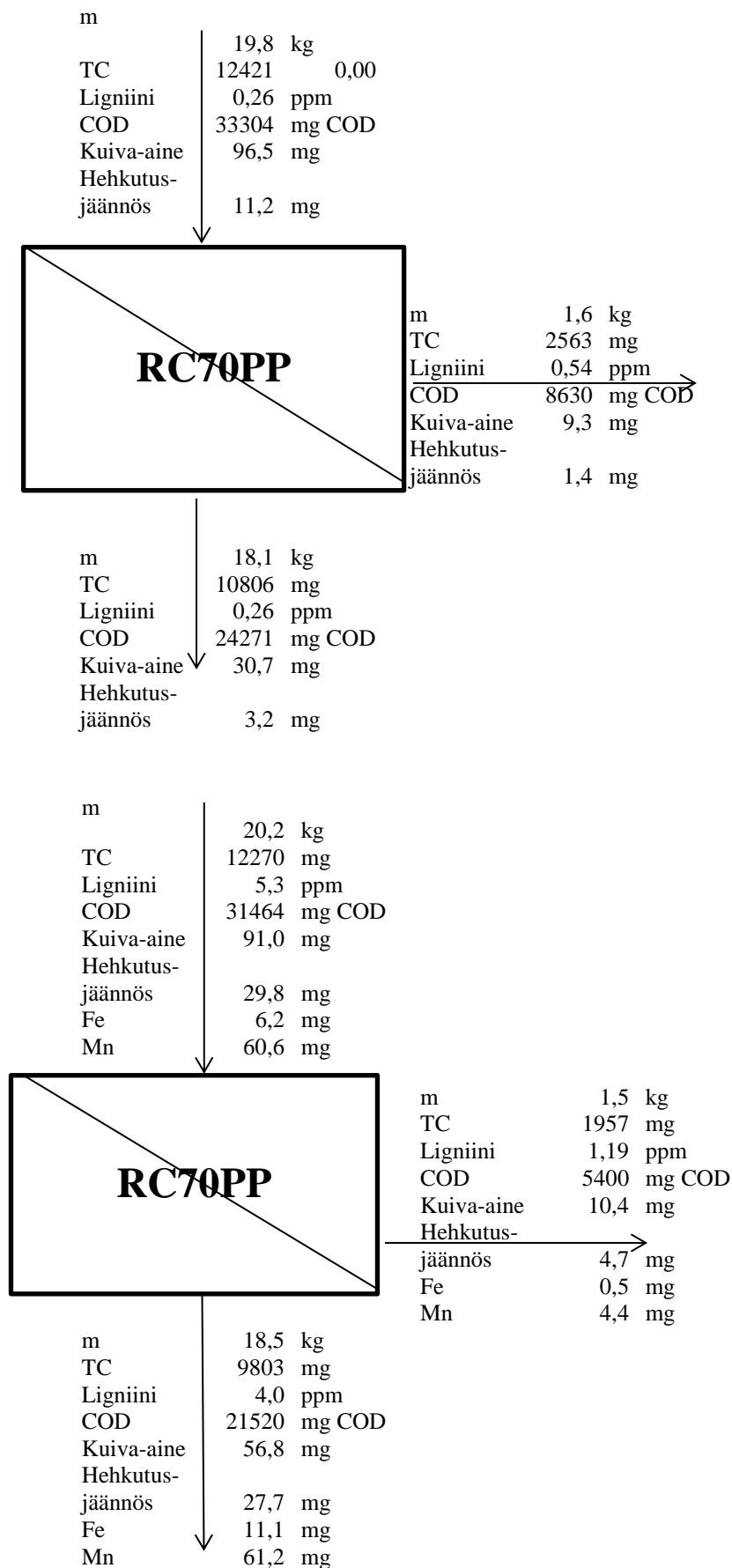
- 57 Pro Products, saatavilla  
<http://gallery.mailchimp.com/13a5a56c5f3c0385c415cda70/files/CH-EMICALS.8.pdf>, viitattu 23.11.2013
- 58 Watersurplus, saatavilla <http://www.watersurplus.com/new-products.cfm?s=284>, viitattu 23.11.2013
- 59 Sutela, T. (2008) Membrantechnik in der Papierindustrie. PTS Symposim, München, Germany, 27-28.3.2008

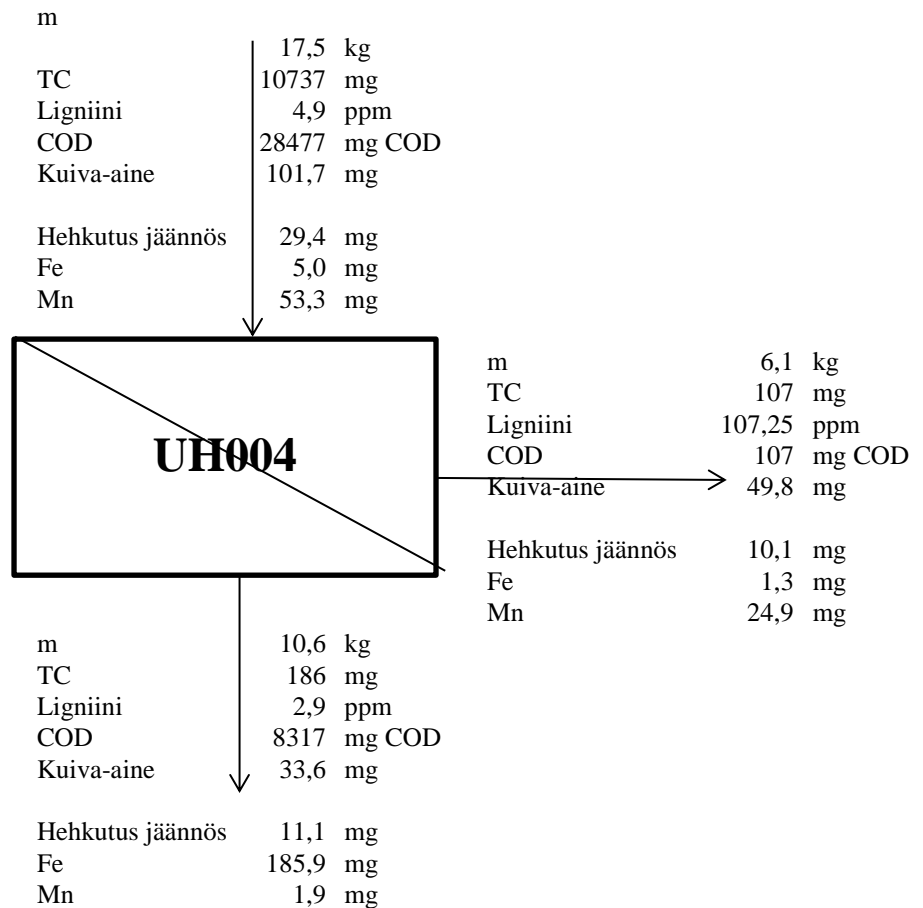
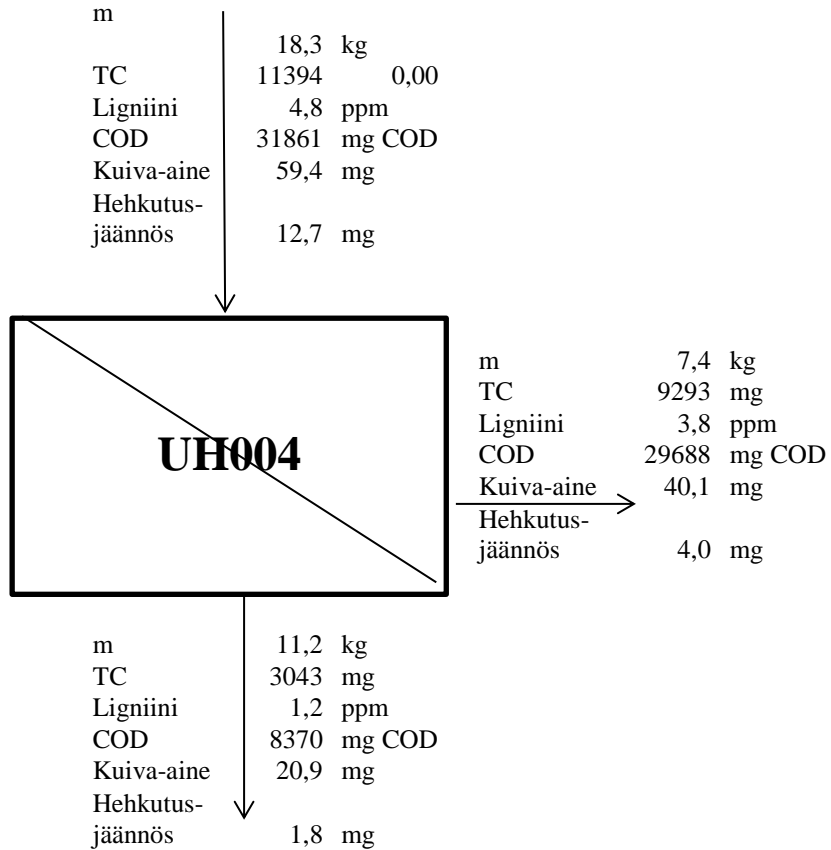
**LIITELUETTELO**

|         |   |
|---------|---|
| LIITE 1 | Suodatusten massataseet                         |
| LIITE 2 | Analyysituloksia: Kokonaishiili                 |
| LIITE 3 | Analyysituloksia: UV-Vis                        |
| LIITE 4 | Analyysituloksia: pH, johtokyky, sameus         |
| LIITE 5 | Analyysituloksia: COD                           |
| LIITE 6 | Analyysituloksia: Mangaani, rauta               |
| LIITE 7 | Analyysituloksia: Kuiva-aine ja hehkutusjäännös |

LIITE 1 (1/5)



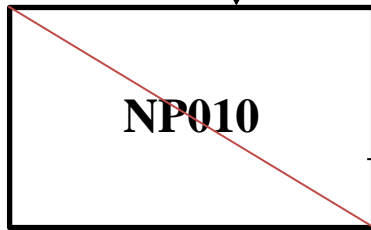






m

|                  |       |        |
|------------------|-------|--------|
| TC               | 20,4  | kg     |
| Ligniini         | 13742 | 0,00   |
| COD              | 5,6   | ppm    |
| Kuiva-aine       | 41745 | mg COD |
|                  | 82,8  | mg     |
| Hehkutus jäännös | 8,6   | mg     |



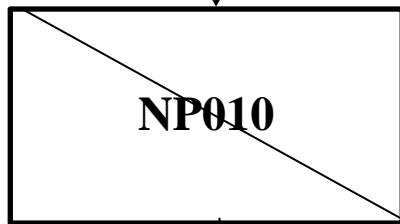
|                  |       |        |
|------------------|-------|--------|
| m                | 19,9  | kg     |
| TC               | 14518 | mg     |
| Ligniini         | 10,8  | ppm    |
| COD              | 41756 | mg COD |
| Kuiva-aine       | 78,7  | mg     |
| Hehkutus jäännös | 3,6   | mg     |

m

|                  |       |        |
|------------------|-------|--------|
| TC               | 0,53  | kg     |
| Ligniini         | 115,0 | mg     |
| COD              | 0,04  | ppm    |
| Kuiva-aine       | 317   | mg COD |
|                  | 0,69  | mg     |
| Hehkutus jäännös | 0,13  | mg     |

m

|                      |       |        |
|----------------------|-------|--------|
| TC                   | 18,7  | kg     |
| Ligniini             | 11529 | mg     |
| COD                  | 5,3   | ppm    |
| Kuiva-aine           | 30165 | mg COD |
| Hehkutus-<br>jäännös | 89,8  | mg     |
| Fe                   | 22,4  | mg     |
| Mn                   | 5,0   | mg     |
|                      | 55,4  | mg     |

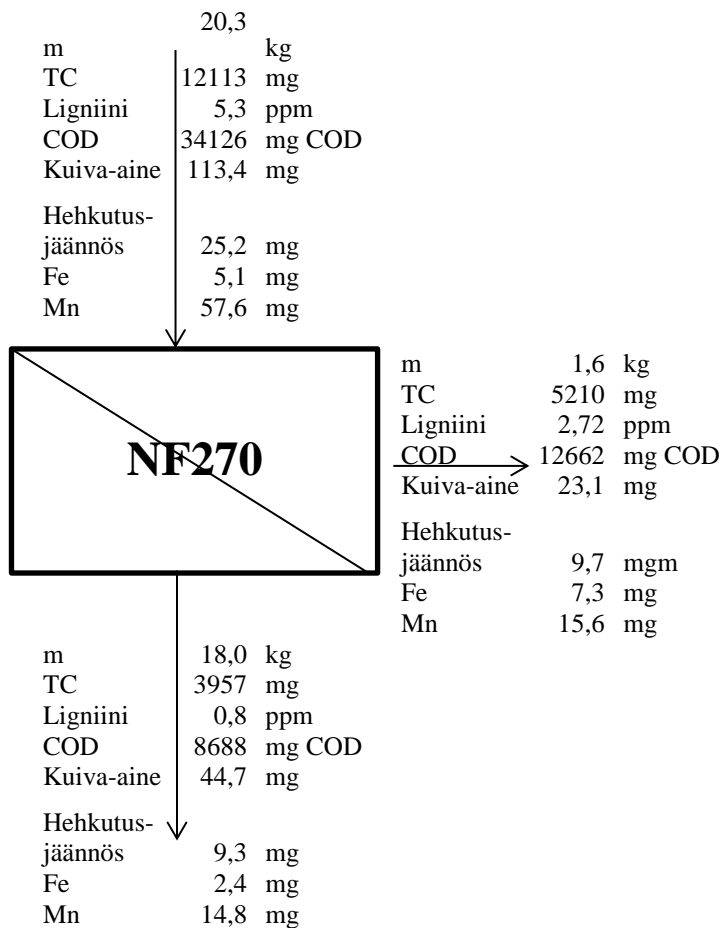
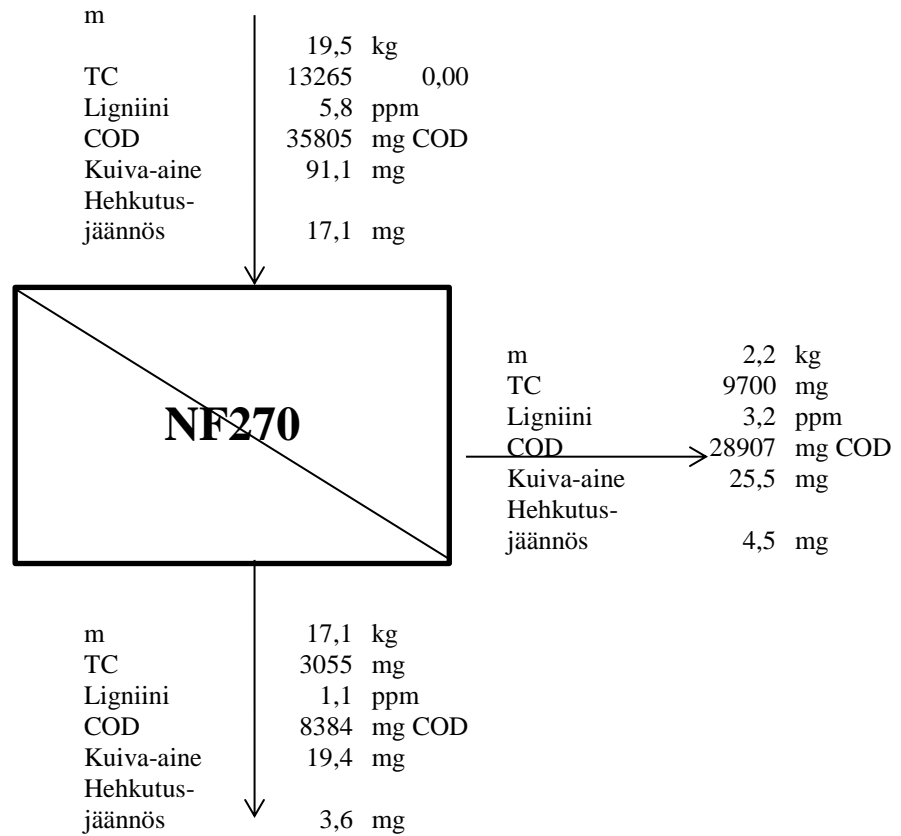


|                      |       |        |
|----------------------|-------|--------|
| m                    | 18,1  | kg     |
| TC                   | 10941 | mg     |
| Ligniini             | 5,01  | ppm    |
| COD                  | 26676 | mg COD |
| Kuiva-aine           | 97,6  | mg     |
| Hehkutus-<br>jäännös | 17,9  | mg     |
| Fe                   | 3,2   | mg     |
| Mn                   | 62,1  | mg     |

m

|                      |      |        |
|----------------------|------|--------|
| TC                   | 0,6  | kg     |
| Ligniini             | 199  | mg     |
| COD                  | 0,0  | ppm    |
| Kuiva-aine           | 419  | mg COD |
| Hehkutus-<br>jäännös | 1,9  | mg     |
| Fe                   | 0,64 | mg     |
| Mn                   | 0,18 | mg     |
|                      | 0,90 | mg     |

LIITE 1 (2/5)



LIITE 2 (1/2)

|    | Näyte                            | Laimennoske-<br>rroin | TC    | TC<br>todellinen | TC         | TC<br>todelline<br>n | ka     |
|----|----------------------------------|-----------------------|-------|------------------|------------|----------------------|--------|
| 1  | Kuorivesi<br>(kanisteri1)        | 10                    | 64,15 | 641,50           | 62,90      | 629,00               | 635,3  |
| 2  | Kuorivesi (siivilöity<br>UC030)  | 10                    | 64,55 | 645,50           | 65,00      | 650,00               | 647,8  |
| 3  | Kuorivesi (kons.<br>UC030)       | 20                    | 71,51 | 1430,20          | 75,27      | 1505,40              | 1467,8 |
| 4  | Kuorivesi (perm.<br>UC030)       | 10                    | 59,79 | 597,90           | 60,27      | 602,70               | 600,3  |
| 5  | Kuorivesi<br>(kanisteri2)        | 10                    | 62,83 | 628,30           | 63,21      | 632,10               | 630,2  |
| 6  | Kuorivesi (siivilöity<br>RC70PP) | 10                    | 62,24 | 622,40           | 63,45      | 634,50               | 628,5  |
| 7  | Kuorivesi (kons.<br>RC70PP)      | 20                    | 78,94 | 1578,80          | 80,54      | 1610,80              | 1594,8 |
| 8  | Kuorivesi (perm.<br>RC70PP)      | 10                    | 59,19 | 591,90           | 60,13      | 601,30               | 596,6  |
| 9  | Kuorivesi (siivilöity<br>UH004)  | 10                    | 61,37 | 613,70           | 63,08      | 630,80               | 622,3  |
| 10 | Kuorivesi (kons.<br>UH004)       | 20                    | 62,17 | 1243,40          | 63,66      | 1273,20              | 1258,3 |
| 11 | Kuorivesi (perm.<br>UH004)       | 10                    | 26,94 | 269,40           | 27,42      | 274,20               | 271,8  |
| 12 | Kuorivesi (kanisteri<br>3)       | 10                    | 65,4  | 654,00           | 65,62      | 656,20               | 655,1  |
| 13 | Kuorivesi (siivilöity<br>NF270)  | 10                    | 68,03 | 680,30           | 68,31      | 683,10               | 681,7  |
| 14 | Kuorivesi (perm.<br>NF270)       | 5                     | 35,64 | 178,20           | 35,64      | 178,20               | 178,2  |
| 15 | Kuorivesi (kons.<br>NF270)       | 20                    | 218,3 | 4366,00          | 220,6<br>0 | 4412,00              | 4389,0 |
| 16 | Kuorivesi (kanisteri<br>4)       | 10                    | 63,51 | 635,10           | 66,02      | 660,20               | 647,7  |
| 17 | Kuorivesi (siivilöity<br>NP010)  | 10                    | 67,13 | 671,30           | 67,51      | 675,10               | 673,2  |
| 18 | Kuorivesi (perm.<br>NP010)       | 5                     | 43,49 | 217,45           | 43,49      | 217,45               | 217,5  |
| 19 | Kuorivesi (kons.<br>NP010)       | 10                    | 72,41 | 724,10           | 73,62      | 736,20               | 730,2  |

## LIITE 2 (2/2)

|    | Näyte         | Laimennoskerroin | TC    | TC todellinen | TC    | TC todellinen | ka     |
|----|---------------|------------------|-------|---------------|-------|---------------|--------|
| 1  | UC030 alkup.  | 10               | 58,17 | 581,7         | 59,46 | 594,6         | 588,2  |
| 2  | UC030 perm.   | 10               | 54,78 | 547,8         | 55,84 | 558,4         | 553,1  |
| 3  | UC030 kons.   | 10               | 96,98 | 969,8         | 97,9  | 979           | 974,4  |
| 4  | RC70PP alkup. | 10               | 60,60 | 606,0         | 61,07 | 610,7         | 608,4  |
| 5  | RC70PP perm.  | 10               | 52,97 | 529,7         | 53,21 | 532,1         | 530,9  |
| 6  | RC70PP kons.  | 10               | 125,9 | 1259,0        | 127,4 | 1274          | 1266,5 |
| 7  | UH004 alkup.  | 10               | 61,05 | 610,5         | 61,49 | 614,9         | 612,7  |
| 8  | UH004 perm.   | 5                | 70,52 | 352,6         | 70,62 | 353,1         | 352,9  |
| 9  | UH004 kons.   | 10               | 105,4 | 1054,0        | 106,0 | 1060          | 1057,0 |
| 10 | NP010 alkup.  | 10               | 61,55 | 615,5         | 61,52 | 615,2         | 615,4  |
| 11 | NP010 perm.   | 5                | 64,25 | 321,3         | 63,73 | 318,65        | 320,0  |
| 12 | NP010 kons.   | 10               | 60,16 | 601,6         | 60,42 | 604,2         | 602,9  |
| 13 | NF270 alkup.  | 10               | 59,59 | 595,9         | 60,03 | 600,3         | 598,1  |
| 14 | NF270 perm.   | 5                | 44,11 | 220,6         | 44,06 | 220,3         | 220,4  |
| 15 | NF270 kons.   | 20               | 160,4 | 3208,0        | 162,2 | 3244          | 3226,0 |

LIITE 3 (1/2)

|    | Näyte                         | Laimennoskerroin | Absorbanssi |        | 203nm    | 205nm    | 203nm | 205nm |
|----|-------------------------------|------------------|-------------|--------|----------|----------|-------|-------|
|    |                               |                  | 203nm       | 205nm  |          |          |       |       |
| 1  | Kuorivesi (kanisteri1)        | 10               | 2,8145      | 2,5312 | 28,1450  | 25,3120  | 0,26  | 0,23  |
| 2  | Kuorivesi (siivilöity UC030)  | 20               | 1,644       | 1,4661 | 32,8800  | 29,3220  | 0,30  | 0,27  |
| 3  | Kuorivesi (kons. UC030)       | 20               | 2,8784      | 2,7611 | 57,5680  | 55,2220  | 0,52  | 0,50  |
| 4  | Kuorivesi (perm. UC030)       | 10               | 3,2265      | 2,9604 | 32,2650  | 29,6040  | 0,29  | 0,27  |
| 5  | Kuorivesi (kanisteri2)        | 10               | 2,9147      | 2,6433 | 29,1470  | 26,4330  | 0,26  | 0,24  |
| 6  | Kuorivesi (siivilöity RC70PP) | 10               | 2,8489      | 2,5726 | 28,4890  | 25,7260  | 0,26  | 0,23  |
| 7  | Kuorivesi (kons. RC70PP)      | 20               | 2,9514      | 2,8483 | 59,0280  | 56,9660  | 0,54  | 0,52  |
| 8  | Kuorivesi (perm. RC70PP)      | 10               | 2,8894      | 2,6066 | 28,8940  | 26,0660  | 0,26  | 0,24  |
| 9  | Kuorivesi (siivilöity UH004)  | 10               | 2,9014      | 2,6284 | 29,0140  | 26,2840  | 0,26  | 0,24  |
| 10 | Kuorivesi (kons. UH004)       | 20               | 2,8444      | 2,6235 | 56,8880  | 52,4700  | 0,52  | 0,48  |
| 11 | Kuorivesi (perm. UH004)       | 10               | 1,1491      | 0,9759 | 11,4910  | 9,7590   | 0,10  | 0,09  |
| 12 | Kuorivesi (kanisteri 3)       | 10               | 2,9068      | 2,6260 | 29,0680  | 26,2600  | 0,26  | 0,24  |
| 13 | Kuorivesi (siivilöity NF270)  | 10               | 3,2653      | 3,0150 | 32,6530  | 30,1500  | 0,30  | 0,27  |
| 14 | Kuorivesi (perm. NF270)       | 10               | 0,7244      | 0,6179 | 7,2440   | 6,1790   | 0,07  | 0,06  |
| 15 | Kuorivesi (kons. NF270)       | 50               | 3,2164      | 2,9489 | 160,8200 | 147,4450 | 1,46  | 1,34  |
| 16 | Kuorivesi (kanisteri 4)       | 10               | 2,8703      | 2,5903 | 28,7030  | 25,9030  | 0,26  | 0,24  |
| 17 | Kuorivesi (siivilöity NP010)  | 10               | 3,0107      | 2,7374 | 30,1070  | 27,3740  | 0,27  | 0,25  |
| 18 | Kuorivesi (perm. NP010)       | 10               | 0,9047      | 0,7746 | 9,0470   | 7,7460   | 0,08  | 0,07  |
| 19 | Kuorivesi (kons. NP010)       | 20               | 2,9999      | 2,7358 | 59,9980  | 54,7160  | 0,55  | 0,50  |

LIITE 3 (2/2)

|    | Näyte            | Laimennoske<br>rroin | Absorbanssi |           | 203<br>nm | 205<br>nm | 203<br>nm | 205<br>nm |
|----|------------------|----------------------|-------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
|    |                  |                      | 203<br>nm   | 205<br>nm |           |           |           |           |
| 1  | UC030<br>alkup.  | 10                   | 2,8924      | 2,8167    | 28,9240   | 28,1670   | 0,26      | 0,26      |
| 2  | UC030<br>perm.   | 10                   | 2,7097      | 2,6301    | 27,0970   | 26,3010   | 0,25      | 0,24      |
| 3  | UC030<br>kons.   | 20                   | 3,0240      | 2,9664    | 60,4800   | 59,3280   | 0,55      | 0,54      |
| 4  | RC70PP<br>alkup. | 10                   | 2,9855      | 2,9074    | 29,8550   | 29,0740   | 0,27      | 0,26      |
| 5  | RC70PP<br>perm.  | 10                   | 2,4430      | 2,3679    | 24,4300   | 23,6790   | 0,22      | 0,22      |
| 6  | RC70PP<br>kons.  | 40                   | 2,1499      | 2,1094    | 85,9960   | 84,3760   | 0,78      | 0,77      |
| 7  | UH004<br>alkup.  | 10                   | 3,0793      | 3,0022    | 30,7930   | 30,0220   | 0,28      | 0,27      |
| 8  | UH004<br>perm.   | 5                    | 2,1022      | 2,0069    | 10,5110   | 10,0345   | 0,10      | 0,09      |
| 9  | UH004<br>kons.   | 40                   | 1,5927      | 1,5557    | 63,7080   | 62,2280   | 0,58      | 0,57      |
| 10 | NP010<br>alkup.  | 10                   | 3,0986      | 3,0191    | 30,9860   | 30,1910   | 0,28      | 0,27      |
| 11 | NP010<br>perm.   | 5                    | 1,7510      | 1,6674    | 8,7550    | 8,3370    | 0,08      | 0,08      |
| 12 | NP010 kons.      | 10                   | 3,0390      | 2,9604    | 30,3900   | 29,6040   | 0,28      | 0,27      |
| 13 | NF270<br>alkup.  | 10                   | 2,8744      | 2,8744    | 28,7440   | 28,7440   | 0,26      | 0,26      |
| 14 | NF270<br>perm.   | 5                    | 1,0009      | 0,9386    | 5,0045    | 4,6930    | 0,05      | 0,04      |
| 15 | NF270 kons.      | 50                   | 3,7621      | 3,7042    | 188,1050  | 185,2100  | 1,71      | 1,68      |

LIITE 4 (1/1)

|    | Näyte                         | pH   | johtokyky, $\mu\text{S}/\text{cm}$ | sameus, NTU |
|----|-------------------------------|------|------------------------------------|-------------|
| 1  | Kuorivesi (kanisteri1)        | 4,32 | 201,1                              | 205         |
| 2  | Kuorivesi (siivilöity UC030)  | 4,28 | 204,4                              | 209         |
| 3  | Kuorivesi (perm. UC030)       | 4,45 | 175,1                              | 17,8        |
| 4  | Kuorivesi (kons. UC030)       | 4,59 | 283,2                              | 2690        |
| 5  | Kuorivesi (kanisteri2)        | 4,45 | 202,9                              | 178         |
| 6  | Kuorivesi (siivilöity RC70PP) | 4,42 | 194,6                              | 181         |
| 7  | Kuorivesi (perm. RC70PP)      | 4,16 | 185,5                              | 7,3         |
| 8  | Kuorivesi (kons. RC70PP)      | 4,66 | 290,5                              | 4082        |
| 9  | Kuorivesi (siivilöity UH004)  | 4,62 | 201,9                              | 330         |
| 10 | Kuorivesi (perm. UH004)       | 4,85 | 75,89                              | 3,01        |
| 11 | Kuorivesi (kons. UH004)       | 4,53 | 337,1                              | 1100        |
| 12 | Kuorivesi (kanisteri 4)       | 4,41 | 199,4                              | 461         |
| 13 | Kuorivesi (siivilöity NP010)  | 4,38 | 202,5                              | 292         |
| 14 | Kuorivesi (perm. NP010)       | 5,60 | 83,21                              | 5,53        |
| 15 | Kuorivesi (kons. NP010)       | 4,54 | 187,3                              | 346         |
| 16 | Kuorivesi (kanisteri 3)       | 4,19 | 206,3                              | 316         |
| 17 | Kuorivesi (siivilöity NF270)  | 4,33 | 204,0                              | 283         |
| 18 | Kuorivesi (perm. NF270)       | 6,06 | 70,89                              | 1,53        |
| 19 | Kuorivesi (kons. NF270)       | 4,79 | 783,3                              | 3686        |

|    | Näyte         | pH   | johtokyky, $\text{mS}/\text{cm}$ | sameus, NTU |
|----|---------------|------|----------------------------------|-------------|
| 1  | UC030 alkup.  | 2,39 | 4,147                            | 54,6        |
| 2  | UC030 perm.   | 2,40 | 4,026                            | 2,19        |
| 3  | UC030 kons.   | 2,43 | 3,717                            | 359         |
| 4  | RC70PP alkup. | 2,38 | 4,093                            | 65,2        |
| 5  | RC70PP perm.  | 2,40 | 3,958                            | 1,54        |
| 6  | RC70PP kons.  | 2,43 | 3,724                            | 493         |
| 7  | UH004 alkup.  | 2,38 | 4,102                            | 71,9        |
| 8  | UH004 perm.   | 2,46 | 3,442                            | 0,752       |
| 9  | UH004 kons.   | 2,32 | 4,753                            | 117         |
| 10 | NP010 alkup.  | 2,38 | 4,040                            | 72,8        |
| 11 | NP010 perm.   | 2,52 | 2,975                            | 0,262       |
| 12 | NP010 kons.   | 2,40 | 3,917                            | 33,2        |
| 13 | NF270 alkup.  | 2,38 | 3,976                            | 58,5        |
| 14 | NF270 perm.   | 2,36 | 3,031                            | 0,154       |
| 15 | NF270 kons.   | 2,48 | 8,758                            | 1358        |

LIITE 5 (1/1)

|    | Näyte                         | COD1 | COD2 | CODka | COD tod |
|----|-------------------------------|------|------|-------|---------|
| 1  | Kuorivesi (kanisteri1)        | 155  | 193  | 174   | 1740    |
| 2  | Kuorivesi (siivilöity UC030)  | 162  | 176  | 169   | 1690    |
| 3  | Kuorivesi (kons. UC030)       | 524  | 483  | 503,5 | 5035    |
| 4  | Kuorivesi (perm. UC030)       | 128  | 127  | 127,5 | 1275    |
| 5  | Kuorivesi (kanisteri2)        | 169  | 166  | 167,5 | 1675    |
| 6  | Kuorivesi (siivilöity RC70PP) | 176  | 161  | 168,5 | 1685    |
| 7  | Kuorivesi (kons. RC70PP)      | 565  | 509  | 537   | 5370    |
| 8  | Kuorivesi (perm. RC70PP)      | 133  | 135  | 134   | 1340    |
| 9  | Kuorivesi (siivilöity UH004)  | 175  | 173  | 174   | 1740    |
| 10 | Kuorivesi (kons. UH004)       | 420  | 384  | 402   | 4020    |
| 11 | Kuorivesi (perm. UH004)       | 753  | 742  | 747,5 | 747,5   |
| 12 | Kuorivesi (kanisteri 3)       | 174  | 155  | 164,5 | 1645    |
| 13 | Kuorivesi (siivilöity NF270)  | 176  | 192  | 184   | 1840    |
| 14 | Kuorivesi (perm. NF270)       | 485  | 493  | 489   | 489     |
| 15 | Kuorivesi (kons. NF270)       | 1347 | 1269 | 1308  | 13080   |
| 16 | Kuorivesi (kanisteri 4)       | 242  | 206  | 224   | 2240    |
| 17 | Kuorivesi (siivilöity NP010)  | 215  | 194  | 204,5 | 2045    |
| 18 | Kuorivesi (perm. NP010)       | 591  | 607  | 599   | 599     |
| 19 | Kuorivesi (kons. NP010)       | 222  | 198  | 210   | 2100    |

|    | Näyte         | COD1 | COD2 | CODka  | COD tod |
|----|---------------|------|------|--------|---------|
| 1  | UC030 alkup.  | 143  | 146  | 144,5  | 1445    |
| 2  | UC030 perm.   | 1255 | 1253 | 1254   | 1254    |
| 3  | UC030 kons.   | 251  | 231  | 241    | 2410    |
| 4  | RC70PP alkup. | 178  | 134  | 156    | 1560    |
| 5  | RC70PP perm.  | 1169 | 1162 | 1165,5 | 1165,5  |
| 6  | RC70PP kons.  | 347  | 352  | 349,5  | 3495    |
| 7  | UH004 alkup.  | 146  | 179  | 162,5  | 1625    |
| 8  | UH004 perm.   | 783  | 785  | 784    | 784     |
| 9  | UH004 kons.   | 281  | 260  | 270,5  | 2705    |
| 10 | NP010 alkup.  | 175  | 147  | 161    | 1610    |
| 11 | NP010 perm.   | 671  | 676  | 673,5  | 673,5   |
| 12 | NP010 kons.   | 143  | 151  | 147    | 1470    |
| 13 | NF270 alkup.  | 174  | 163  | 168,5  | 1685    |
| 14 | NF270 perm.   | 486  | 482  | 484    | 484     |
| 15 | NF270 kons.   | 798  | 770  | 784    | 7840    |



## LIITE 6 (1/1)

|    |               | Mangaani  |                     |                  |
|----|---------------|-----------|---------------------|------------------|
|    | Näyte         | Laimennos | konsentraatio, mg/L | Tod. Kons., mg/L |
| 1  | UC030 alkup.  | 2         | 1,54000771          | 3,08             |
| 2  | UC030 perm.   | 2         | 1,59779608          | 3,20             |
| 3  | UC030 kons.   | 2         | 1,43852639          | 2,88             |
| 4  | RC70PP alkup. | 2         | 1,50205648          | 3,004            |
| 5  | RC70PP perm.  | 2         | 1,65756261          | 3,32             |
| 6  | RC70PP kons.  | 2         | 1,42472148          | 2,85             |
| 7  | UH004 alkup.  | 2         | 1,52035308          | 3,04             |
| 8  | UH004 perm.   | 1         | 1,91636348          | 1,92             |
| 9  | UH004 kons.   | 2         | 2,03251529          | 4,07             |
| 10 | NP010 alkup.  | 2         | 1,47757494          | 2,96             |
| 11 | NP010 perm.   | 1         | 1,44280255          | 1,44             |
| 12 | NP010 kons.   | 2         | 1,70998383          | 3,42             |
| 13 | NF270 alkup.  | 2         | 1,42109096          | 2,84             |
| 14 | NF270 perm.   | 1         | 0,823974788         | 0,82             |
| 15 | NF270 kons.   | 25        | 0,386787236         | 9,67             |

|    |               | Rauta     |                     |                  |
|----|---------------|-----------|---------------------|------------------|
|    | Näyte         | Laimennos | konsentraatio, mg/L | Tod. Kons., mg/L |
| 1  | UC030 alkup.  | 1         | 0,304766625         | 0,30             |
| 2  | UC030 perm.   | 1         | 0,547376752         | 0,55             |
| 3  | UC030 kons.   | 1         | 0,384265602         | 0,38             |
| 4  | RC70PP alkup. | 1         | 0,307577252         | 0,31             |
| 5  | RC70PP perm.  | 1         | 0,602768719         | 0,60             |
| 6  | RC70PP kons.  | 1         | 0,351645887         | 0,35             |
| 7  | UH004 alkup.  | 1         | 0,285591602         | 0,29             |
| 8  | UH004 perm.   | 1         | 0,567800105         | 0,57             |
| 9  | UH004 kons.   | 1         | 0,220090508         | 0,22             |
| 10 | NP010 alkup.  | 1         | 0,267074287         | 0,27             |
| 11 | NP010 perm.   | 1         | 0,287738889         | 0,29             |
| 12 | NP010 kons.   | 1         | 0,178949729         | 0,18             |
| 13 | NF270 alkup.  | 1         | 0,25218913          | 0,25             |
| 14 | NF270 perm.   | 1         | 0,135985553         | 0,14             |
| 15 | NF270 kons.   | 25        | 0,180299401         | 4,51             |

## LIITE 7 (1/5)

|    | Näyte                         | Näytteen massa, mL | Upokas, g | Upokas+haihku, g | Hekutusjäännös+upokas, g |
|----|-------------------------------|--------------------|-----------|------------------|--------------------------|
| 1  | Kuorivesi (kanisteri1)        | 5,0791             | 49,0439   | 49,4920          | 49,4808                  |
| 2  | Kuorivesi (siivilöity UC030)  | 5,2175             | 51,1719   | 51,1746          | 51,1628                  |
| 3  | Kuorivesi (perm. UC030)       | 10,1002            | 48,6647   | 48,6814          | 48,6617                  |
| 4  | Kuorivesi (kons. UC030)       | 5,0709             | 44,8140   | 44,8618          | 44,8170                  |
| 5  | Kuorivesi (kanisteri2)        | 5,1044             | 46,4110   | 46,4230          | 46,4098                  |
| 6  | Kuorivesi (siivilöity RC70PP) | 5,0582             | 51,0000   | 51,0070          | 50,9860                  |
| 7  | Kuorivesi (perm. RC70PP)      | 10,1273            | 54,9113   | 54,9184          | 54,9031                  |
| 8  | Kuorivesi (kons. RC70PP)      | 5,1343             | 51,6361   | 51,6646          | 51,6407                  |
| 9  | Kuorivesi (siivilöity UH004)  | 5,0059             | 54,0798   | 54,0819          | 54,0763                  |
| 10 | Kuorivesi (perm. UH004)       | 10,0350            | 53,9950   | 54,0121          | 53,9962                  |
| 11 | Kuorivesi (kons. UH004)       | 5,1025             | 48,1919   | 48,2210          | 48,1883                  |
| 12 | Kuorivesi (kanisteri 3)       | 5,0243             | 49,6783   | 49,6996          | 49,6793                  |
| 13 | Kuorivesi (siivilöity NF270)  | 5,0695             | 47,0219   | 47,0459          | 47,0161                  |
| 14 | Kuorivesi (perm. NF270)       | 10,0404            | 54,8462   | 54,8618          | 54,8502                  |
| 15 | Kuorivesi (kons. NF270)       | 5,0756             | 51,6142   | 51,6668          | 51,6191                  |
| 16 | Kuorivesi (kanisteri 4)       | 5,1613             | 44,7945   | 44,8146          | 44,796                   |
| 17 | Kuorivesi (siivilöity NP010)  | 5,0603             | 46,3694   | 46,3996          | 46,3719                  |
| 18 | Kuorivesi (perm. NP010)       | 10,0948            | 54,0614   | 54,0792          | 54,064                   |
| 19 | Kuorivesi (kons. NP010)       | 5,0284             | 53,9114   | 53,9273          | 53,9124                  |

## LIITE 7 (2/5)

| Näyte                            | Näytteen<br>massa<br>mL | Upokas<br>g | Upokas+haihku<br>g | Hehkutusjäännös+upokas<br>g |
|----------------------------------|-------------------------|-------------|--------------------|-----------------------------|
| Kuorivesi (kanisteri1)           | 5,1225                  | 51,1474     | 51,1515            | 51,1474                     |
| Kuorivesi (siivilöity UC030)     | 5,0108                  | 46,9939     | 47,0201            | 46,9943                     |
| Kuorivesi (perm. UC030)          | 10,1543                 | 49,4717     | 49,4874            | 49,4725                     |
| Kuorivesi (kons. UC030)          | 5,1427                  | 50,9379     | 50,9779            | 50,9423                     |
| Kuorivesi (kanisteri2)           | 5,2618                  | 49,6574     | 49,676             | 49,6586                     |
| Kuorivesi (siivilöity<br>RC70PP) | 5,1207                  | 54,8804     | 54,8996            | 54,8848                     |
| Kuorivesi (perm. RC70PP)         | 10,0401                 | 53,9242     | 53,9405            | 53,9246                     |
| Kuorivesi (kons. RC70PP)         | 5,0741                  | 50,1436     | 50,1743            | 50,1479                     |
| Kuorivesi (siivilöity<br>UH004)  | 5,0312                  | 51,6205     | 51,6384            | 51,6229                     |
| Kuorivesi (perm. UH004)          | 10,0404                 | 46,3867     | 46,4007            | 46,3888                     |
| Kuorivesi (kons. UH004)          | 5,1261                  | 48,1802     | 48,2067            | 48,1830                     |
| Kuorivesi (kanisteri 3)          | 5,0313                  | 54,0672     | 54,0765            | 54,0707                     |
| Kuorivesi (siivilöity NF270)     | 5,1215                  | 44,8017     | 44,8254            | 44,8062                     |
| Kuorivesi (perm. NF270)          | 10,0337                 | 51,7193     | 51,7264            | 51,7195                     |
| Kuorivesi (kons. NF270)          | 5,2322                  | 62,0626     | 62,1291            | 62,0788                     |
| Kuorivesi (kanisteri 4)          | 5,0509                  | 50,3219     | 50,335             | 50,3243                     |
| Kuorivesi (siivilöity NP010)     | 5,2145                  | 49,4068     | 49,418             | 49,4086                     |
| Kuorivesi (perm. NP010)          | 10,2466                 | 52,0626     | 52,0713            | 52,0649                     |
| Kuorivesi (kons. NP010)          | 5,0025                  | 56,017      | 56,0408            | 56,0178                     |

## LIITE 7 (3/5)

| Kuorivesi (kanisteri1)        | Näytteen massa, mL | Upokas, g | Upokas+haihku, g | Hehkutusjäännös+upokas, mg |
|-------------------------------|--------------------|-----------|------------------|----------------------------|
| Kuorivesi (siivilöity UC030)  | 5,2251             | 54,8581   | 54,87            | 54,8615                    |
| Kuorivesi (perm. UC030)       | 5,2016             | 51,1008   | 51,1131          | 51,1131                    |
| Kuorivesi (kons. UC030)       | 10,1531            | 54,0684   | 54,0864          | 54,0704                    |
| Kuorivesi (kanisteri2)        | 5,0221             | 51,6162   | 51,6211          | 51,618                     |
| Kuorivesi (siivilöity RC70PP) | 5,1442             | 44,7984   | 44,8159          | 44,803                     |
| Kuorivesi (perm. RC70PP)      | 5,1004             | 49,6463   | 49,677           | 49,6477                    |
| Kuorivesi (kons. RC70PP)      | 10,0426            | 50,8995   | 50,9172          | 50,9026                    |
| Kuorivesi (siivilöity UH004)  | 5,2928             | 46,4994   | 47,0304          | 46,9963                    |
| Kuorivesi (perm. UH004)       | 5,2993             | 50,1372   | 50,1527          | 50,142                     |
| Kuorivesi (kons. UH004)       | 10,0923            | 49,4678   | 49,4883          | 48,1819                    |
| Kuorivesi (kanisteri 3)       | 5,2406             | 48,1811   | 48,1923          | 49,468                     |
| Kuorivesi (siivilöity NF270)  | 5,2875             | 46,3768   | 46,4015          | 46,3812                    |
| Kuorivesi (perm. NF270)       | 5,2587             | 53,9154   | 53,931           | 53,92                      |

## LIITE 7 (4/5)

| Näyte         | Näytteen massa,<br>mL | Upokas,g | Upokas+haihku,<br>g | Hehkutusjäännös+upokas,<br>g |
|---------------|-----------------------|----------|---------------------|------------------------------|
| UC030 alkup.  | 5,0419                | 46,9802  | 47,0066             | 46,9875                      |
| UC030 perm.   | 10,0254               | 51,083   | 51,122              | 51,0965                      |
| UC030 kons.   | 5,0803                | 50,8885  | 50,9176             | 50,8953                      |
| RC70PP alkup. | 5,1518                | 48,1775  | 48,201              | 48,1856                      |
| RC70PP perm.  | 10,0991               | 49,4674  | 49,4964             | 49,4826                      |
| RC70PP kons.  | 5,0198                | 50,12    | 50,1593             | 50,1439                      |
| UH004 alkup.  | 5,027                 | 49,6325  | 49,6611             | 49,6407                      |
| UH004 perm.   | 10,2122               | 46,3669  | 46,3964             | 46,3776                      |
| UH004 kons.   | 5,0294                | 46,9827  | 47,0253             | 46,9907                      |
| NP010 alkup.  | 5,0421                | 48,1854  | 48,2102             | 48,1921                      |
| NP010 perm.   | 10,0293               | 48,1813  | 48,2104             | 48,1922                      |
| NP010 kons.   | 5,1885                | 54,842   | 54,8751             | 54,8451                      |
| NF270 alkup.  | 5,0076                | 49,6358  | 49,6731             | 49,6421                      |
| NF270 perm.   | 10,0509               | 50,8911  | 50,9247             | 50,8952                      |
| NF270 kons.   | 5,2175                | 49,4794  | 49,5539             | 49,5108                      |

## LIITE 7 (5/5)

| Näyte         | Näytteen massa,<br>mL | Upokas,g | Upokas+haihku,<br>g | Hehkutusjäännös+upokas,<br>g |
|---------------|-----------------------|----------|---------------------|------------------------------|
| UC030 alkup.  | 5,1932                | 51,3772  | 51,3972             | 51,3867                      |
| UC030 perm.   | 10,0437               | 49,22    | 49,2478             | 49,2335                      |
| UC030 kons.   | 5,0986                | 48,1759  | 48,203              | 48,1855                      |
| RC70PP alkup. | 5,1273                | 52,169   | 52,1919             | 52,1761                      |
| RC70PP perm.  | 10,0777               | 48,6572  | 48,6903             | 48,6723                      |
| RC70PP kons.  | 5,1585                | 49,9465  | 49,9757             | 49,9535                      |
| UH004 alkup.  | 5,1533                | 53,8538  | 53,8843             | 53,8627                      |
| UH004 perm.   | 10,0225               | 44,7928  | 44,8274             | 44,8033                      |
| UH004 kons.   | 5,1031                | 51,0774  | 51,1173             | 51,0862                      |
| NP010 alkup.  | 5,1013                | 48,1862  | 48,2100             | 48,1916                      |
| NP010 perm.   | 10,1434               | 54,0621  | 54,0936             | 54,0719                      |
| NP010 kons.   | 5,0309                | 53,9102  | 53,9322             | 53,9171                      |
| NF270 alkup.  | 5,0356                | 51,3764  | 51,3953             | 51,3826                      |
| NF270 perm.   | 10,1128               | 51,6159  | 51,6325             | 51,6223                      |
| NF270 kons.   | 5,0409                | 50,1398  | 50,2119             | 50,1699                      |