



TEKNILLINEN TIEDEKUNTA

# **Esikäsittelyn vaikutus liuotinpohjaiseen delignifointiin**

Mikko Salmi

Prosessitekniikka

Kandidaatintyö

Tammikuu 2021



TEKNILLINEN TIEDEKUNTA

# **Esikäsittelyn vaikutus liuotinpohjaiseen delignifointiin**

Mikko Salmi

Ohjaaja: Juho Sirviö

Prosessitekniikka

Kandidaatintyö

Tammikuu 2021

# TIIVISTELMÄ

Tämän kandidaatintyön teoriaosassa perehdytään nykyaikaisiin teollisen mittakaavan sellunvalmistusmenetelmiin ja uusiin vaihtoehtoisiin menetelmiin delignifoida puumassaa. Työn kokeellisessa osiossa selvitetään sahanpurun esikäsittelyn vaikutusta ligniinin poistamisen tehostavana toimenpiteenä.

Työn kokeellisessa osiossa esikäsittelyn vaikutusta liuotinpohjaisen delignifioinnin tehokkuuteen tutkittiin neljällä eri sahanpurulaadulla. Tutkittavat sahanpurut olivat referenssinäytteenä käytettävä käsittelemätön mäntysahanpuru, mekaanisesti jauhettu mäntysahanpuru, Fenton-hapetettu sahanpuru sekä referenssisahanpuru Fenton-hapetetulle sahanpurulle. Sahanpurunäytteiden delignifointiin käytettiin tymolista ja metaanisulfonihaposta valmistettua syväeutektista liuotinta. Valmiista massasta määritettiin kuiva-ainepitoisuus ja saanto sekä lopuksi määritettiin ligniinipitoisuus TAPPI T 222 om-02 standardilla.

Kokeellisen työn tuloksena on saatu eroja delignifioitumisen tehokkuudelle, kun liuotinpohjaisessa delignifioinnissa käytetään eri menetelmin käsiteltyjä sahanpuruja. Fenton-käsitellylle sahanpurulle saavutettiin tehokkain delignifioituminen. Seuraavissa tutkimuksissa voidaan määrittää kuituominaisuuksia sekä esikäsittelyn soveltuvuus erilaisissa prosesseissa.

# SISÄLLYSLUETTELO

Johdanto .....	5
1. Kirjallisuuskatsaus .....	6
1.1 Puun rakenne .....	6
1.2 Ligniini .....	8
1.3 Delignifointi .....	8
1.4 Sulfiitti sellunkeitto .....	9
1.5 Sulfaatti sellunkeitto .....	9
1.6 Valkaisu .....	10
1.7 Liukoselluloosa .....	11
1.8 Organosolv-prosessit .....	12
1.9 Syväeutektinen liuotin .....	12
1.10 Liuotinpohjainen delignifointi .....	13
2. Kokeellinen osuus .....	15
2.1 Kokeellisen osion johdanto .....	15
2.2 Työn kuvaus .....	15
2.3 Tulosten tarkastelu ja johtopäätökset .....	22
3. Yhteenveto .....	23
LÄHDELUETTELO .....	24

## JOHDANTO

Lignoselluloosapohjainen materiaali on tärkeä raaka-aine monelle perinteiselle materiaalille, kuten paperi ja kartonki. Tulevaisuudessa biomassoja tullaan käyttämään entistä enemmän uusien materiaalien, kuten nanoselluloosan ja pienimolekyylisten yhdisteiden, kuten biopolttoaineiden valmistukseen.

Biomassan hyödyntämisen kannalta on tärkeää, että sen komponentit selluloosa, hemiselluloosa ja ligniini voidaan erottaa toisistaan. Erityisesti ligniinin poisto, eli delignifointi on tärkeää silloin, kun biomassaa käytetään esimerkiksi paperin tai polttoaineiden valmistuksessa.

Teollisessa mittakaavassa massan valmistukseen käytettävät prosessit ovat tehokkaita delignifoinnin osalta, mutta prosessit vaativat paljon energiaa ja kuluttavat ympäristölle haitallisia keitto- sekä valkaisukemikaaleja.

Liutinpohjainen delignifointi perustuu ligniinin selektiiviseen liuottamiseen ja pilkkomiseen luonnonpohjaisilla tai ympäristöä muuten vähemmän kuormittavilla prosesseilla perinteiseen teolliseen delignifointiin verrattuna.

Tämän työn tarkoituksena on tutustua liutinpohjaiseen puun delignifointiin ja tutkia miten sahanpurun esikäsitteily vaikuttaa delignifoinnin tehokkuuteen. Työssä käytettävä liutin pohjautuu luonnosta saatavaan tymoliin ja metaanisulfonihappoon. Työn alussa olevassa kirjallisuuskatsauksessa tutustutaan perinteisiin teollisiin delignifointimenetelmiin sekä uusiin ympäristöystävällisempiin vaihtoehtoihin.

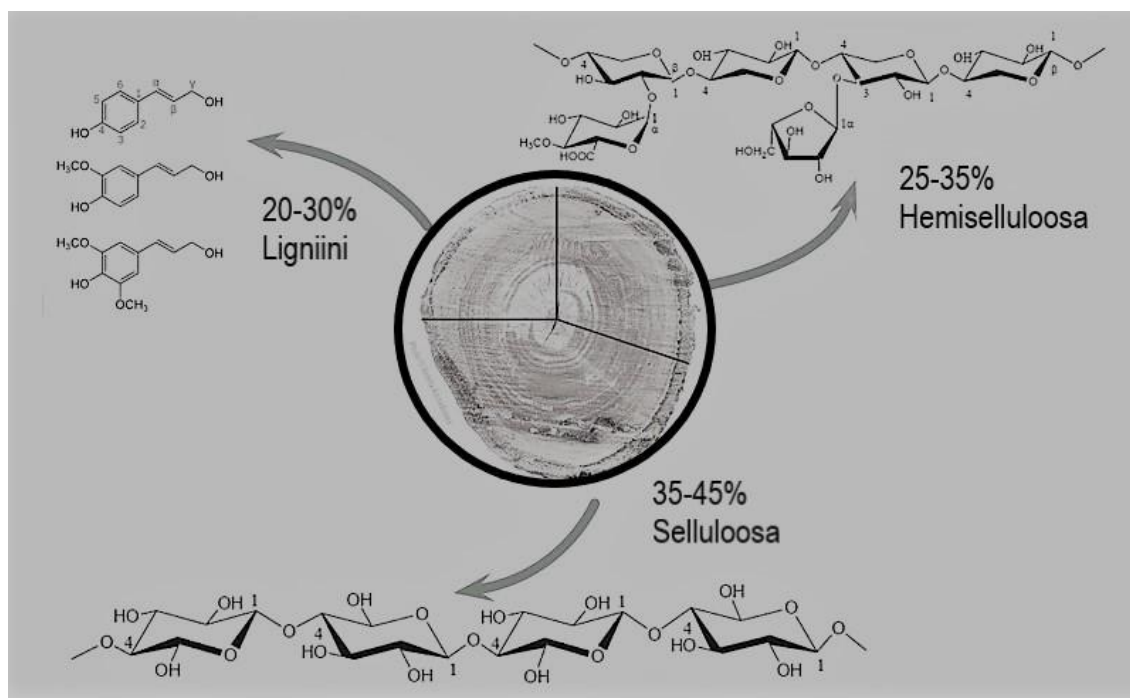
Kiitokset kandidaatintyöni ohjaajalle Juho Sirviölle sekä Kuitu- ja partikkelitekniiikan tutkimusyksikön massalaboratorion henkilökunnalle, jotka ovat mahdollistaneet työni valmistumisen.

# 1. KIRJALLISUUSKATSAUS

## 1.1 Puun rakenne

Puun makroskooppinen rakenne on se, joka voidaan silmin havaita. Puun poikkileikkauksessa keskellä on ydin, jota ympäröi tummempi sydänpuu. Sydänpuuta ympäröi vaaleampi pintapuuta. Vuosirenkaista voidaan laskea puun ikä. Vaaleammat renkaat ovat kevätpuuta ja tummemmat kesäpuuta. Renkaiden paksuuksista nähdään, milloin kasvu on ollut suurinta. Lehtipuilla vuosirenkaat ovat selkeämmin laskettavissa, kun taas havupuilla vuosirenkaat eivät ole aina selkeästi erotettavissa. Puun uloin osa on kaarna, joka suojaa nilaa. Puun kasvaessa nila muuttuu kaarnaksi ja kaarnan uloimmat osat putoavat pois. (Tsoumis 1968)

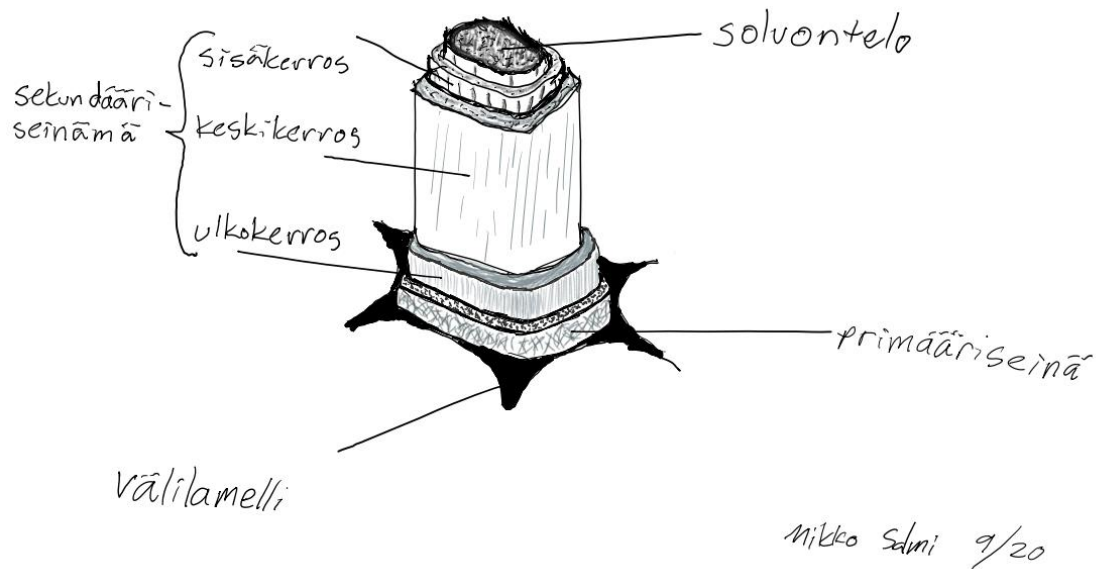
Puun solujen seinät koostuvat rungon muodostavasta selluloosasta sekä hemiselluloosasta ja ligniinistä. Selluloosamolekyylit muodostavat 100-250nm pitkiä kristalliaatteja, jotka muuttuvat amorfisiksi alueiksi. Selluloosan osuus pohjoismaisissa puulajeissa on noin 40% kuiva-aineesta. (Sjöström 1978, s.21)



Kuva 1. Puun kemiallinen koostumus

Kuvassa 1 on mallinnettu puun kemiallisten komponenttien rakennetta. Ligniinin osuus puun kuivasta kiintoaineesta vaihtelee välillä 20-30%, hemiselluloosan osuus 25-35% ja selluloosan osuus on noin 40% puun kuivasta kiintoaineesta. (Stenius, 2000, s.29)

Välilamelli on puun kuituja sitova kerros, joka syntyessään sisältää pektiiniä, mutta lignifioituu nopeasti. Primääriseinä koostuu pääasiallisesti hemiselluloosasta sekä ligniinistä, mutta sisältää myös selluloosan mikrofibrillejä säännöttömänä verkkona. Sekundääriseinän kolme kerrosta muodostuvat mikrofibrillien lamelleista, joiden välissä sijaitsee ligniiniä ja hemiselluloosia. (Sjöström 1978, s.24-25)



Kuva 2. Puukuidun seinärakenne E. Sjöström mukaisesti

## 1.2 Ligniini

Ligniini toimii kasveissa sidosaineena antaen niille luonnollisen rakenteensa. Ligniini koostuu sarjoista hiili-hiili- sekä hiili-happi-sidoksia ollen kompleksinen yhdiste. (Green Chemistry, 2019)

Ligniinin osuus puun kuivapainosta puulajista riippuen vaihtelee välillä noin 20-30%. Soluseinämissä se on liittynyt hemiselluloosaan kovalenttisilla sidoksilla. Ligniinin rakenne on niin monimutkainen, että sen koko rakennekaavaa on mahdotonta esittää yksityiskohtaisesti. UV-mikroskooppitekniikalla on selvitetty ligniinin sisältävän monimutkaisia fenyylipropaaniyksiköistä koostuvia polymeerejä. Delignifioinnissa erottuminen perustuu keittoliemen kemikaalien reaktioihin ligniinin funktionaalisten ryhmien kanssa. Tällaisia funktionaalisia ryhmiä ovat esimerkiksi fenoliset hydroksyyli-, bentsyylialkoholi sekä karbonyyliryhmät. (Isotalo, 2004, s.50-53)

## 1.3 Delignifiointi

Ligniini on tunnetuin uusiutuva aromaattinen polymeeri, joka toimii puussa liiman tavoin sitoen kuituja toisiinsa. Delignifioinnilla tarkoitetaan ligniinin erottamista puukuitujen soluseinästä. Jo lähes vuosisadan ajan on pyritty kehittämään entistä tehokkaampia keinoja ligniinin erottamiselle kasvien biomassasta sekä etsimään arvoa luovia käyttökohteita ligniinituotteille. Puhtaan ligniinin todellista arvoa ja tulevaisuuden käyttökohteiden mahdollisuuksia on vaikea arvioida, sillä nykyiset teollisessa käytössä olevat delignifiointiprosessit vaikuttavat erotetun tuotteen laatuun. Prosessista riippuen ligniiniin on kontaminoitunut hiilihydraatteja tai prosessikemikaaleja. Puhtaan ligniinin läpimurto ja todellinen arvo uutena tulevaisuuden raaka-aineena odottaa vielä uutta, entistä tehokkaampaa ja ympäristöystävällisempää delignifiointimenetelmää. (Green Chemistry, 2016)



## 1.4 Sulfiitti sellunkeitto

Sulfiitti sellunkeitto on kehitetty 1800-luvun lopulla. Prosessissa on keittovaiheessa käytetty eri keittoemäksiä, kuten kalsiumia, magnesiumia, natriumia ja ammoniakkaa. Keittovaiheen aikana tapahtuu useita reaktioita, jotka delignifioivat massaa. Lisäksi tapahtuu ei-haluttuja reaktioita, jotka hajottavat keittokemikaaleja tai reagoivat selluloosan tai hemiselluloosan kanssa. Ligniinin liukeneminen alkaa ligniinin sulfonoinnista, missä muodostuu lignosulfaanista happoa, joka saadaan hydrolyysin avulla liukenevaksi ja näin erotettua massasta. (Deshpande et al. 2016)

## 1.5 Sulfaatti sellunkeitto

Sulfaatti sellunkeitossa hyödynnetään keittokemikaalien talteenottoa ja uudelleen hyödyntämistä. Aluksi puuhake käsitellään pasutuksella, jossa höyry poistaa ilmaa hakkeen huokosista ja edesauttaa keittokemikaalien imeytymistä. Keittimiä on olemassa kahta eri tyyppiä: erä- ja vuokeittimiä. Eräkeittimissä massa siirtyy seuraavaan keittovaiheeseen keiton päätyttyä, kun taas vuokeittimissä hakkeen ja kemikaalien syöttö on jatkuvaa. Keiton eri vaiheet tapahtuvat vyöhykkeissä keittimen sisällä.

Sellutehtaassa lipeä esiintyy eri vaiheissa erilaisissa koostumuksissa. Keittimeen syötetään valkolipeää, joka delignifioi haketta. Ligniinin liuetessa keittolipeään syntyy mustalipeää, joka on keitossa liuenneiden ligniiniyhdisteiden värjäämää. Mustalipeä erotetaan massasta pesulla, minkä jälkeen haihduttamalla lipeästä poistetaan ylimääräinen vesi. Mustalipeä poltetaan soodakattilassa, jolloin orgaaniset komponentit palavat ja syntyvä lämpöenergia hyödynnetään esimerkiksi kaukolämmön ja sähkön tuotantoon. Polton jälkeen seos liuotetaan laihaan valkolipeään, jolloin puhutaan viherlapeästä.

([http://www.knowpulp.com/www\\_demo\\_version/suomi/pulping/general/2\\_cooking/frame.htm](http://www.knowpulp.com/www_demo_version/suomi/pulping/general/2_cooking/frame.htm) [viitattu 2.1.2020])

Keittokemikaalit ovat niin kalliita, että kierrättäminen on välttämätöntä. Soodakattilan tehtävänä on kemikaalien, rikin ja natriumin sekä palamislämmön talteenotto. Rikki pelkistetään natriumsulfidiksi ja natrium reagoi hiilidioksidin kanssa muodostaen natriumkarbonaattia. Laihaan valkolipeään liuotettu kemikaalisula muodostaa viherlipeän, joka kaustistamalla saadaan edelleen keitossa käytettävään muotoon, valkolipeäksi.

[http://www.knowpulp.com/www\\_demo\\_version/suomi/pulping/general/9\\_recovery\\_boiler/frame.htm](http://www.knowpulp.com/www_demo_version/suomi/pulping/general/9_recovery_boiler/frame.htm) [viitattu 2.1.2020]

## 1.6 Valkaisu

Valkaisumenetelmät voidaan jakaa *ligniiniä poistavaan* ja *ligniiniä säästävään* valkaisuun. Tarkoituksena on parantaa sekä massan puhtautta että vaaleutta. Ligniiniä poistavaa eli delignifioivaa valkaisua sovelletaan kemiallisiin massoihin kun taas ligniiniä säästävää sovelletaan mekaanisiin ja puolikemiallisiin massoihin. (Sjöström, 1978, s.147)

Valkaisukemikaalit voidaan luokitella hapettaviin, pelkistäviin sekä uuttaviin kemikaaleihin. Happivalkaisu suoritetaan ennen varsinaista valkaisua, jotta liuennut orgaaninen aines voidaan yhdistää mustalipeään ja polttaa soodakattilassa. Happivalkaisu on tarkemmin määriteltynä keiton jatke, jolla poistetaan ligniiniä. Happi-alkalikäsittely poistaa ennen valkaisua sisältävästä ligniinistä noin puolet, mutta useampivaiheisella käsittelyllä voidaan päästä korkeampiin lukuihin.

Kloorauksessa tapahtuu hapetus- ja korvausreaktioita ligniinin kanssa, mikä aiheuttaa ligniinin liukenemistä. Valkaisun ongelmana on sen aiheuttamat ympäristöhaitat. Päästöjä on pystytty vähentämään lisäämällä happivalkaisua sekä korvaamalla klooria klooridioksidilla tai muilla valkaisukemikaaleilla.

Mekaanisten massojen valkaisussa käytetään peroksidia tai ditioniittia ja valkaisu suoritetaan yksi- tai kaksivaiheisesti. (Isotalo, 2004, s.84-96)

## 1.7 Liukoselluloosa

Selluloosan osuus kuivasta biomassasta on noin 40-50 painoprosenttia ja näin ollen se on yleisin biopolymeeri. Selluloosan tuotanto on levinnyt esimerkiksi Etelä-Amerikkaan, jossa puun kasvu on nopeampaa ja työvoiman kustannukset alhaisempia kuin Pohjois-Euroopassa. Tämä aiheuttaa painetta kehittää korkeamman jalostusasteen tuotteita. Yksi esimerkki on liukoselluloosa. Liukosellun globaali tuotanto vuonna 2013 oli vain 6,4 miljoonaa tonnia, mikä on vain noin neljä prosenttia tavallisen paperin valmistamiseen käytettävän sellun tuotannosta.

Liukoselluloosaa käytetään selluloosajohdannaisiin ja uusiutuvien tekstiilikuitujen valmistukseen. Liukoselluloosalle on tunnusomaista korkea vaaleusaste ja alhainen makromolekulaarinen polydispersiivisyys. Tuote koostuu yli 90 prosenttisesti selluloosasta. Tuote valmistetaan tyypillisimmin puusta joko happosulfiitti tai esihydrolyysisulfaattimenetelmällä (PHK). Sulfiittiprosessiin liittyy raaka-ainerajoitteita sekä epätehokkuutta kemikaalien kierrättämiseen.

Liukoselluloosan valmistaminen nykyaikaisimmalla sellunvalmistusmenetelmällä, sulfaattiprosessilla, vaatii PHK-käsittelyn. PHK-prosessi alentaa saantoa sekä aiheuttaa haasteita hemiselluloosan hyödyntämiseen. Kuitenkin molemmat, happosulfiitti sekä PHK-menetelmä perustuvat rikin käyttöön, mikä on haaste ympäristökysymysten näkökulmasta. (Green Chemistry, 2016)

Keiton tavoitteena on poistaa ligniini ja hemiselluloosa. Imegroituimisella tarkoitetaan keittonesteen imeytymistä hakkeeseen. Jotta tämä tapahtuu tehokkaasti, on hakkeen pituuden oltava 18-20mm. Sulfiittikeittomenetelmissä massan lopulliset ominaisuudet eli alfaselluloosapitoisuus ja viskositeetti säädetään pH:n, lämpötilan ja reaktioajan avulla. Esihydrolyysisulfaattimenetelmän ensimmäisessä vaiheessa suoritetaan hapan hydrolyysi ja toisessa alkalinen ligniinin poisto. (Isotalo, 2004, s.78-79)

## 1.8 Organosolv-prosessit

Uusilla vaihtoehtoisilla rikittömällä ja ympäristöystävällisemmällä liuottimilla voidaan saavuttaa yksinkertaisempia ja energiatehokkaampia prosesseja. Tunnetuimpia ovat organosolv-prosessit, joissa keittoliuksena käytetään orgaanista kemikaalia. Liuotinkeittojen avulla on saavutettu korkeampia saantoja perinteisiin keittomenetelmiin verrattuna, mutta korkean vaaleuden saamiseksi vaaditaan usein kloorikäsittelyä. Liuotinkeitoissa päätuotemassan ohella saadaan pienimolekyylisen ligniinifraktion lisäksi hemiselluloosista peräisin olevia hiilihydraatteja. Haasteena prosessille muodostuu orgaanisten liuottimien suhteellisen korkea hinta. Prosessien tulisi sisältää vain pieniä liuotintappioita sekä liuottimen reagoitua puun ainesosien kanssa. Ligniinin ja hiilihydraattien voisi ajatella hyödynnettävän kemikaalien valmistuksen raaka-aineeksi, mutta keittoprosessin kannattavuuden tulee perustua ensisijaisesti korkealaatuiseen kuituun. (Alen, 1987, s.9-11)

## 1.9 Syväeutektinen liuotin

Syväeutektiset liuottimet (deep eutectic solvent, DES) ovat kustannustehokkaita, myrkyttömiä ja yksinkertaisesti valmistettavia ympäristöystävällisiä, uusiutuvia liuottimia. Syväeutektiset liuottimet ovat mahdollinen tulevaisuuden vaihtoehto esikäsitteilyyn liukoselluloosan ja muiden biokemikaalien valmistuksessa. (Green Chemistry, 2018)

Biomassasta valmistettavat syväeutektiset liuottimet hajottavat puukuidun vahvaa rakennetta jatkokäsittelyä varten. Kokeelliset tutkimukset ovat osoittaneet syväeutektisen liuottimen kierrätettävyyden olevan ainakin 90% liuottimen tehon heikentymättä kierrätysyösklien välillä. (Green Chemistry, 2019)

## 1.10 Liuotinpohjainen delignifointi

RSC Advances -lehden artikkelissa julkaistussa tutkimuksessa selvitettiin eri liuottimien vaikutusta vehnän oljen komponenttien liuottamiseen. Taulukossa on tutkimuksessa saadut tulokset. Liuottimina käytettiin muurahais happoa (FA), konsentroitua fosforihappoa (CPA), 1-allyyli-3-metyyliimidazolium kloriinia ([AMIM]Cl) sekä N-metyylimorfoliini-N-oksidiä (NMMO). (RSC Adv., 2017,7, 10609)

*liuotin*       $G_{ln^A}(\%)$     $X_{ln^B}(\%)$     $L_{ig^C}(\%)$     $SY^D(\%)$     $R_{Gln^E}(\%)$     $S_{Xln^F}(\%)$     $DD_G(\%)$

<i>FA</i>	75,5	6,2	8,3	40,7	87,5	89,2	84,0
<i>CPA</i>	63,5	4,2	22,2	41,1	73,7	91,9	52,5
<i>[AMIM]Cl</i>	37,2	27,4	15,4	77,8	82,5	8,9	43,2
<i>NMMO</i>	39,1	28,9	11,5	73,2	81,5	9,6	60,1

Taulukko 1. Liuotinkäsittelyn jälkeiset komponenttien prosenttiosuudet näytteessä.

**Missä**  $G_{ln^A}$ =glukaanin pitoisuus,  $X_{ln^B}$ =xylaanin pitoisuus,  $L_{ig^C}$ =ligniinin pitoisuus,  $SY^D$ =kuiva-aineen saanto alkuperäisestä kuiva-aineen painosta,  $R_{Gln^E}$ =glukaanin takaisinsaanto alkuperäisestä glukaanin painosta,  $S_{Xln^F}$ =xylaanin liukeneminen alkuperäisestä xylaanin painosta,  $DD_G$ =delignifioitumisaste alkuperäisestä ligniinin painosta. (RSC Adv., 2017,7, 10609)

Tuloksista nähdään, että muurahaishappo (FA) on liuottanut ligniiniä tehokkaimmin kokeessa käytetyistä liuottimista. Delignifioitumisaste on 84% ja ligniinin pitoisuus on 8,3%. Toisaalta muurahaishappo on liuottanut suuren osan xylaania aiheuttaen alhaisemman saannon. N-metyylimorfoliini-N-oksidi ei ole liuottanut ligniiniä samalla asteella kuin muurahaishappo, mutta saannon osalta on päästy huomattavasti suurempaan lukemaan. Tuloksista voidaan päätellä, että tarkastelemalla vain yhtä muuttujaa ei mahdollisesti päästä kokonaisuuden kannalta parhaimpaan lopputulokseen. Delignifioidun massan komponentteja on syytä tarkastella kokonaisuutena.

## 2. KOKEELLINEN OSUUS

### 2.1 Kokeellisen osion johdanto

Työn tarkoituksena oli selvittää laboratorio-olosuhteissa mäntysahanpurun esikäsittelyn vaikutusta delignifioitumiseen liuotinpohjaisessa delignifointiprosessissa. Työssä tutkittiin yhteensä neljää erilaista sahanpurua, joista yksi oli referenssinäyte, käsittelemätöntä mäntysahanpurua. Lisäksi tutkittiin jauhettua sahanpurua, rautakäsiteltyä fenton mäntypurua sekä referenssipurua fenton mäntypurulle. Työssä käytettiin liuottimena syväeutektista liuotinta. Valmiista massasta määritettiin kuiva-ainepitoisuus ja saanto sekä lopuksi määritettiin ligniinipitoisuus TAPPI T 222 om-02 standardilla.

### 2.2 Työn kuvaus

Työn alussa valmistettiin syväeutektinen liuos punnitsemalla 24,25 g metaanisulfonihappoa dekanterilasiin ja lisäämällä 75,75 g tymolia. Dekanterilasi laitettiin öljyhauteeseen, jonka lämpötila asetettiin 60°C. Liuosta sekoitettiin lapasekoittajalla 200 rpm kunnes liuos muuttui kirkkaaksi ja kellertäväksi. Valmiiseen liuokseen lisättiin 10 g kyseisellä toistolla tutkittavaa sahanpurua. Seosta sekoitettiin 5 minuutin ajan nopeudella 450 rpm. Tämän jälkeen seokseen lisättiin 100 ml etanolia ja seosta sekoitettiin 30 sekuntia nopeudella 200 rpm. Dekanterilasi nostettiin pois hauteesta ja seos suodatettiin suodatinpaperille. Suodosta pestiin 100 ml etanolilla. Massa siirrettiin uuteen dekanterilasiin ja lisättiin noin 200 ml etanolia. Seosta sekoitettiin noin 10 minuutin ajan Ultra Turrax -sekoittajalla nopeudella 10 000 rpm. Seos suodatettiin samalla suodatinpaperilla ja pestiin käyttämällä noin 100 ml etanolia ja noin 200 ml deionisoitua vettä. Pesty massa otettiin talteen näyteastian ja se punnittiin. Kuiva-ainepitoisuus määritettiin käyttämällä siihen valmistettua laitetta.

Massan valmistaminen kaikista neljästä eri sahanpurusta suoritettiin edellä selostetulla menetelmällä. Seuraavassa taulukossa on esitetty jokaisen pestyn massan märkäpaino näytepurkissa.

Päivämäärä	Näyte	Näytepurkin massa	Yhteismassa	Massan märkäpaino
26.11.19	referenssinäyte	23,11 g	41,62 g	<b>18,51 g</b>
27.11.19	jauhettu sahanpuru	18,55 g	31,38 g	<b>12,83 g</b>
29.11.19	mäntypuru fenton, referenssi	18,65 g	33,56 g	<b>14,91 g</b>
5.12.2019	mäntypuru fenton	18,67 g	34,04 g	<b>15,37 g</b>

Taulukko 2. Näytemassojen märkäpaino.



Jokaiselle massanäytteelle määritettiin kuiva-ainepitoisuus käyttämällä siihen valmistettua analyysilaitetta. Laitteen toimintaperiaate kuvattuna lyhyesti: Näyte asetetaan laitteeseen. Laite punnitsee massanäytteen. Laitteen kansi suljetaan ja lämmitys käynnistetään. Laite lämmittää näytettä, kunnes sen massa ei enää vähene. Kuiva-ainepitoisuuden laskenta tapahtuu jakamalla kuivatun massan paino määrän massan painolla ja kertomalla luku 100%. Saanto saatiin kuiva-ainepitoisuuden ja märkäpainon tulona. Kuiva-ainepitoisuudet ja saanto esitetään taulukoituna seuraavassa taulukossa.

Näyte	kuiva-ainepitoisuus	saanto
referenssinäyte	31,1 %	5,757 g
jauhettu sahanpuru	31,9 %	4,093 g
mäntypuru fenton, referenssi	23,2 %	3,459 g
mäntypuru fenton	22,7 %	3,489 g

Taulukko 3. Näytemassojen kuiva-ainepitoisuudet ja saanto.



Kuva 3. Analyysilaitte kuiva-ainepitoisuuden määrittämiseen

**Massanäytteiden ligniinipitoisuuden määrittäminen TAPPI T 222 om-02 standardilla**

Massanäytteitä säilytettiin jääkaapissa, kunnes vallitseva tilanne maailmalla jälleen mahdollisti laboratoriotyöskentelyn. Jääkaapissa olleet näytteet laitettiin kuivauskaappiin kuivamaan 23.6.2020. Kuivatuista näytteistä määritettiin edelleen kuiva-ainepitoisuus 25.6.2020. Kuiva-ainepitoisuudet esitetään seuraavassa taulukossa.

Näyte	kuiva-ainepitoisuus, kuivattu massa
referenssinäyte	92,6 %
jauhettu sahanpuru	94,4 %
mäntypuru fenton, referenssi	96,2 %
mäntypuru fenton	96,2 %

Taulukko 4. Kuivattujen massanäytteiden kuiva-ainepitoisuudet.

Kuivatut massanäytteet jauhettiin minuutin ajan nopeudella 600 rpm.

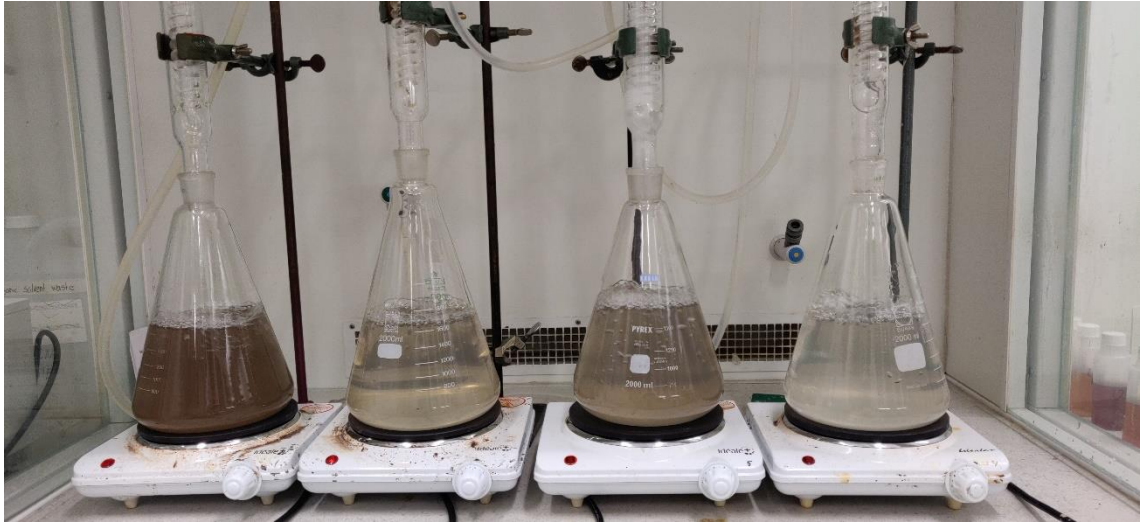
Kuivattua ja jauhettua massaa punnittiin  $2,0 \text{ g} \pm 0,1 \text{ g}$  kuiva-ainetta dekanterilasiin keittoa varten. Laskennassa hyödynnettiin taulukon 3. kuiva-ainepitoisuuksia. Laskennassa käytettiin kaavaa:

$$\text{punnittava määrä} = \frac{\text{tarvittava kuiva - aineen määrä}}{\text{kuiva - ainepitoisuus}}$$

Näyte	punnittava määrä	punnittu määrä
referenssinäyte	2,16 g $\pm$ 0,1 g	2,1658 g
jauhettu sahanpuru	2,12 g $\pm$ 0,1 g	2,1255 g
mäntypuru fenton, referenssi	2,08 g $\pm$ 0,1 g	2,0941 g
mäntypuru fenton	2,08 g $\pm$ 0,1 g	2,0926 g

Taulukko 5. Kuivatun ja jauhetun massan punnittu määrä keittoa varten.

Näytteisiin lisättiin pienissä osissa ja huolellisesti sekoittaen 40 ml rikkihappoa automaattipipetillä. Näytteet olivat jäähauteessa rikkihappoa lisättäessä. Huolellisen dispersion jälkeen näytteet laitettiin 20°C hauteeseen 2 tunnin ajaksi. Näytteitä sekoitettiin säännöllisesti niiden ollessa hauteessa. Tämän jälkeen näytteet siirrettiin kukin omaan 2000 ml erlenmeyeriin ja lisättiin 1540 ml deionisoitua vettä. Seosta alettiin lämmittämään suurimmalla lämpötila-asetuksella ja asetusta pienennettiin optimaalisen keittymisen saavuttamiseksi. Seoksia keitettiin noin 4 h. Keiton jälkeen liukenemattoman materiaalin eli ligniinin annettiin laskeutua yön yli pohjalle. Ligniini erotettiin nesteestä sintterin avulla. Sinttereiden massat punnittiin ja sarjanumerot kirjattiin ylös. Erottamisen jälkeen ligniiniä pestiin kuumalla vedellä, kunnes pH-liuskalla mitattu lukema oli välillä 6-7. Näytteet kuivattiin kuivauskaapissa 100°C lämpötilassa kolmen vuorokauden ajan, minkä jälkeen näytteet jäähdytettiin eksikaattorissa huoneenlämpöön ja massat punnittiin analyysivaa'alla.



Kuva 4. Keittojärjestely

Näyte	sinterin sarjanumero	tyhjäpaino	paino	ligniinin massa
referenssinäyte	6293	29,233 g	29,508 g	0,275 g
jauhettu sahanpuru	6281	29,691 g	29,810 g	0,119 g
mäntypuru fenton, referenssi	3	28,883 g	28,963 g	0,08 g
mäntypuru fenton	6326	29,705 g	29,741 g	0,036 g

Taulukko 6. Ligniinianalyysin ligniininäytteiden massa.

Ligniiniipitoisuus prosentteina laskettiin kaavalla:

$$\text{ligniini, \%} = \frac{A \times 100}{W},$$

missä  $A$  = ligniinin paino (g) ja  $W$  = kuivatun massanäytteen paino (g)

Näyte	laskenta, ligniini, %	ligniini, %
referenssinäyte	$\frac{0,275 \text{ g} \times 100}{2,1658 \text{ g}}$	12,7
jauhettu sahanpuru	$\frac{0,119 \text{ g} \times 100}{2,1255 \text{ g}}$	5,6
mäntypuru fenton, referenssi	$\frac{0,08 \text{ g} \times 100}{2,0941 \text{ g}}$	3,8
mäntypuru fenton	$\frac{0,036 \text{ g} \times 100}{2,0926 \text{ g}}$	1,7

Taulukko 7. Ligniinianalyysin ligniinipitoisuudet



Kuva 5. Ligniininäytteet sinttereissä vasemmalta lukien: mäntypuru fenton, referenssinäyte, mäntypuru fenton referenssi, jauhettu sahanpuru

### 2.3 Tulosten tarkastelu ja johtopäätökset

Eri sahanpurunäytteistä valmistetuilla massanäytteillä on syntynyt vaihtelua kuiva-ainepitoisuudessa. Referenssinäytteellä ja jauhetulla sahanpurulla kuiva-ainepitoisuudet ovat yli 30% kun taas fenton-käsitellyillä sahanpuruilla on saavutettu hieman reilu 20% kuiva-ainepitoisuudet. Tässä kohtaa koetta referenssinäytteestä ja jauhetusta sahanpurusta valmistetut massat näyttäisivät sitovan suhteellisesti enemmän vettä. Vastaavasti saanto on n. 1-2g alhaisempi fenton-käsitellyillä näytteillä. Näytteitä siirrettäessä astioista toiseen on pieniä määriä jäänyt reunoille, mikä vaikuttaa tuloksiin. Tulokset ovat kuitenkin tältä osin vertailukelpoisia keskenään, sillä kaikissa vaiheissa kaikille näytteille käytettiin samoja menetelmiä ja samanlaisia työvälineitä. Ligniinipitoisuuden määrittämisessä keittopullojen tyhjentäminen kaikesta ligniinistä onnistui hyvin käytettäessä reilusti deionisoitua vettä ja tarkastelemalla pullon pintaa eri valaistuskulmista kaiken mahdollisen ligniinin ottamiseksi talteen sinttereihin. Ligniinin pesun ja kuivattamisen jälkeen nähdään silmämääräisesti eroa ligniinin värissä, muodossa ja määrässä. TAPPI T 222 om-02 standardilla suoritettulla ligniinipitoisuuden määrittämisellä referenssinäytteelle saatiin selkeästi suurin ligniinipitoisuus (12,7%). Jauhetulla sahanpurulla saatiin ligniinipitoisuudeksi 5,6%, mäntypuru fenton referenssinäytteelle 3,8% ja mäntypuru fentonille 1,7%. Tuloksista nähdään, että sahanpurun esikäsitelyllä on ollut vaikutusta delignifioitumisen tehokkuuteen liuotinpohjaisessa delignifioinnissa.

### 3. YHTEENVETO

Tässä työssä tutkittiin esikäsittelyn vaikutusta liuotinpohjaisessa delignifioinnissa. Työssä käytettiin neljää eri tavoin käsiteltyä sahanpurua, joista yksi oli referenssinäytteenä käytettävä käsittelemätöntä mäntysahanpurua.

Uusien ympäristöystävällisempien ja vähemmän energiaa kuluttavampien materiaalien valmistusmenetelmät ovat ajankohtainen aihe. Liuotinpohjaisella puun delignifioinnilla voitaisiin välttyä ympäristölle haitallisten kemikaalien käytöltä ja prosessi voitaisiin toteuttaa alhaisemmissa lämpötiloissa perinteisiin teollisiin delignifiointimenetelmiin verrattuna. Työn kirjallisuuskatsauksessa tutustuttiin teollisiin delignifiointimenetelmiin ja valkaisuun sekä käsiteltiin uuden tyyppisten delignifiointimenetelmien mahdollisuuksia.

Työssä käytetty liuotin valmistettiin tymolista ja metaanisulfonihaposta, jotka ovat nykyisin käytössä oleviin teollisiin kemikaaleihin verrattuna ympäristöystävällisempiä ja vaativat toimiakseen alhaisempia lämpötiloja, mikä auttaa energiankulutuksen pienentämisessä.

Sahanpurujen esikäsittelyllä saavutettiin eroja delignifioinnissa, millä voidaan osaltaan vaikuttaa prosessin vaatimaan energian ja kemikaalien sekä massanvalmistusprosessin pituuteen. Työssä ei tutkittu valmistettujen massojen kuituominaisuuksia, mikä voisi olla mahdollinen jatkotutkimuksen aihe. Kuituominaisuudet vaikuttavat massojen loppukäyttövaihtoehtoihin.

## LÄHDELUETTELO

George Tsoumis, 1968. WOOD AS RAW MATERIAL, Source, Structure, Chemical Composition, Growth, Degradation and Identification, s.12-13

Deshpande R., Sundvall L., Grundberg H., Germgård U., 2016, The Influence of Different Types of Bisulfite Cooking Liquors on Pine Wood Components, BioResources 11(3) s.5961-5973

[http://www.knowpulp.com/www\\_demo\\_version/suomi/pulping/general/2\\_cooking/frame.htm](http://www.knowpulp.com/www_demo_version/suomi/pulping/general/2_cooking/frame.htm) [viitattu 2.1.2020]

[http://www.knowpulp.com/www\\_demo\\_version/suomi/pulping/general/9\\_recovery\\_boiler/frame.htm](http://www.knowpulp.com/www_demo_version/suomi/pulping/general/9_recovery_boiler/frame.htm) [viitattu 2.1.2020]

Green Chemistry., 2016, 18, 5133

Green Chem., 2016, 18, 5466, Wood biorefinery based on  $\gamma$ -valerolactone/water fractionation†

Green Chem., 2018, 20, 2711, Multiple hydrogen bond coordination in threeconstituent deep eutectic solvents enhances lignin fractionation from biomass

Eero Sjöström, 1978, Puukemia, Teoreettiset perusteet ja sovellutukset

Raimo Alen, 1987, Puun delignifointi orgaanisissa liuottimissa, Liukenevan ligniinifraktion ominaisuuksia, s. 9-11

Kaija Isotalo, 2004, Puu- ja sellukemia s.50-53

RSC Adv., 2017,7, 10609

Per Stenius, 2000, Forest Products Chemistry, s.29