



TEKNILLINEN TIEDEKUNTA

# LIGNIININ HYÖDYNTÄMISPOTENTIALIT

Oona Ravaska

PROSESSITEKNIikka

Kandidaatintyö

Marraskuu 2022

# TIIVISTELMÄ

Ligniinin hyödyntämispotentiaalit

Oona Ravaska

Oulun yliopisto, Prosessitekniikan tutkinto-ohjelma

Kandidaatintyö 2022

Työn ohjaaja yliopistolla: Elisa Koivuranta

Tämän kandidaatintyön tavoitteena on tutustua ligniinin mahdollisuuksiin uusissa sovelluskohteissa. Työ kohdennetaan sellunvalmistuksen sivutuotteena saatavan ligniinin mahdollisuuksiin ja erityisesti Kraft-ligniiniin.

Ligniini on luonnon monimutkainen polymeeri, jota esiintyy heti selluloosan jälkeen eniten maapallolla. Valtaosa ligniinistä poltetaan sellutehtailla energiaksi, mutta tulevaisuudessa ligniinillä uskotaan olevan potentiaalia myös tuotteiden raaka-aineena. Työssä tutustutaan ligniinin hyödyntämismahdollisuuksiin liimoissa, hiilikuiduissa sekä biomuoveissa ja komposiiteissa.

Työssä käsitellään ligniinin erilaisia erotusmenetelmiä sekä ligniinin eristämistä Kraft-sellun mustalipeästä. Hyödyntämiskohteiden lisäksi työssä pohditaan myös ligniinin käyttöön liittyviä haasteita. Tämä kandidaatintyö suoritetaan kirjallisuuskatsauksena.

# ABSTRACT

Lignin utilization potentials

Oona Ravaska

University of Oulu, Process Engineering

Bachelors' thesis 2022

Supervisor at the university: Elisa Koivuranta

The aim of this bachelors' thesis is to get familiar with potential novel applications for lignin. The work is focused on the possibilities of lignin obtained as a by-product of pulp production, and especially on kraft lignin.

Lignin is nature's complex polymer, which is the second most abundant polymer on Earth after cellulose. Most of the lignin is burned to produce energy in the pulp mills, but in the future, lignin is believed to have potential as a raw material as well. This work introduces the possibilities of lignin utilization in adhesives, carbon fibers and bioplastics and composites.

The work introduces different kinds of separation methods for lignin and the isolation process of lignin from the black liquor of kraft pulp. In addition to utilization targets, the work also considers challenges related to the use of lignin. This bachelor thesis is performed as a literature review.

# SISÄLLYSLUETTELO

TIIVISTELMÄ

ABSTRACT

SISÄLLYSLUETTELO

JOHDANTO .....	4
2 LIGNOSELLULOOSA RAAKA-AINEENA .....	6
3 LIGNIININ ERISTÄMINEN ERI PROSESSEISSA .....	8
3.1 Kraft-keitto .....	8
3.2 Sulfiittikeitto .....	10
3.3 Soodakeitto.....	10
3.4 Organosolv-keitto.....	11
3.5 Ligniinin erottaminen mustalipeästä .....	11
4 SOVELLUSKOHTEET .....	13
4.1 Liimat .....	14
4.2 Hiilikuidut .....	14
4.3 Biomuovit ja komposiitit.....	15
5 HAASTEET .....	17
Yhteenveto .....	19
LÄHDELUETTELO.....	21

## JOHDANTO

Nykypäivän yhteiskunnassa arvostetaan ekologisuutta ja kestäväää kehitystä. Ilmastonmuutos ja yleinen tietoisuus lisää monen muun asian rinnalla myös tarvetta uusille ympäristöystävällisille raaka-aineille ja materiaaleille. Nykypäivänä useat ihmiset kiinnittävät huomiota tuotteiden valinnassa niiden materiaaleihin, hiilijalanjälkiin ja kierrätettävyyteen. Myös suuremmassa mittakaavassa valtiot asettavat vaatimuksia tuotteille, jotta niiden valmistus ja hyödyntäminen on turvallista niin ihmisen kuin ympäristönkin kannalta.

Vaatimukset uusille ympäristöystävällisille raaka-aineille on toiminut ajavana voimana myös kiinnostuksessa ligniinin kehittämisestä tuotteiden raaka-aineena. Ligniini on luonnon polymeeri, jota on heti selluloosan jälkeen eniten maapallolla. Tällä hetkellä sen pääasiallinen käyttökohde on toimia energian lähteenä sellutehtaalla, mutta sen ominaisuuksien ansiosta sillä uskotaan olevan tulevaisuudessa potentiaalia toimia raaka-aineena erinäisten tuotteiden ja materiaalien valmistuksessa. Erityisesti kiinnostusta ligniinissä on herättänyt sen runsas esiintyvyys ja fyysiset sekä kemialliset ominaisuudet.

Tämän kandidaatintyön tarkoituksena on perehtyä ligniinin mahdollisuuksiin uusissa käyttökohteissa sekä esitellä, mistä ligniiniä saadaan ja kuinka sen erottaminen tapahtuu. Työssä esitellään lignoselluloosan koostumusta ja käydään läpi kolmen tärkeimmän komponentin selluloosan, hemiselluloosan ja ligniinin ominaisuuksia ja tehtävää lignoselluloosassa. Perehdytään erinäisiin delignifointi menetelmiin, kuten Kraft-keittoon, sulfiittisellunvalmistukseen, soodakeittoon ja organosolv-keittoon. Valtaosa saatavilla olevasta ligniinistä on peräisin Kraft prosessista, joka on otettu huomioon työn rajaamisessa. Työssä käsitellään myös ligniinin erottamista Kraft prosessin mustalipeästä LignoBoost menetelmällä.

Potentiaalia ligniinillä on paljon, joka on johtanut uusien käyttökohteiden suunnittelemiseen useille eri osa-alueille. Työn rajaamisen vuoksi tässä työssä käsitellään ligniinin mahdollista hyödyntämistä liimoissa, hiilikuiduissa sekä biomuoveissa ja komposiiteissa. Runsaiden mahdollisuuksien ja potentiaalin lisäksi ligniinin hyödyntäminen sisältää kuitenkin runsaasti huomioon otettavia haasteita.

Työn tavoitteena on kirjallisuuden pohjalta esitellä, mitä ligniini on ja mikä sen merkitys tulevaisuudessa mahdollisesti on.

## 2 LIGNOSELLULOOSA RAAKA-AINEENA

Lignoselluloosalla tarkoitetaan kasvipohjaista biomassaa, joka koostuu pääasiassa kolmesta tärkeimmästä komponentista, jotka ovat selluloosa, hemiselluloosa ja ligniini. Nämä kolmekomponenttia muodostavat puiden ja muiden kasvien soluihin tukevan ja suojaavan rakenteen eli soluseinän. Jokaisella komponentilla on oma rooli niin soluseinämässä kuin lignoselluloosassakin. Selluloosa muodostaa pitkiä fibrillejä soluseinämälle ja hemiselluloosa puolestaan toimii ikään kuin täyteaineena fibrillien väliin jäävässä tilassa. Ligniinin roolina on toimia sitovana aineena selluloosa fibrillien ja hemiselluloosan välissä. (Ek et al., 2009a)

Selluloosa on yleisin biopolymeeri maailmalla. Tämä johtuu siitä, että selluloosa toimii pääkomponenttina suurimman osan maailman kasvien soluseinissä. Selluloosa esiintyy soluseinässä fibrilleinä ja antaa solulle sen muodon sekä vahvuuden pysyä muodossaan. Selluloosa on veteen liukenematon hiilihydraatti, jolla on tärkeä merkitys useilla elollisen luonnon osa-alueilla. Kemialliselta rakenteeltaan sitä voidaan pitää melko yksinkertaisena ja se on yleisesti hyvin samankaltainen riippumatta kasvista. Myöskään havupuiden ja lehtipuiden selluloosan rakenteissa ei ole merkittäviä eroja, toisin kuin hemiselluloosassa. Selluloosasta tärkeintä on muistaa sen merkittävyys sekä sen runsas esiintyvyys maapallolla. (Ek et al., 2009a; Vuorinen, 2021)

Toisena pääkomponenttina lignoselluloosassa toimii hemiselluloosa, jota on esimerkiksi puun kuiva massasta 20–35 %. Hemiselluloosa on monimutkainen hiilihydraatti eli polysakkaridi. Sen tehtävä soluseinällä on täyttää selluloosa fibrillien väliin jäävää tilaa eli se toimii soluseinällä fibrillien väliaineena. Toisinkuin selluloosa on hemiselluloosan kemiallinen rakenne erilainen riippuen puusta tai kasvista ja siihen vaikuttavat myös muun muassa kasvuolosuhteet sekä kasvuvaihe. Nimen taustalla vaikuttaa kuitenkin se, että hemiselluloosa on yleisesti kemiallisilta ominaisuuksiltaan ja rakenteeltaan samankaltainen kuin selluloosa, mutta se on helpommin hydrolysoitavissa, joka viittaa siihen, että hemiselluloosa on mahdollista liuottaa veden avulla. (Ek et al., 2009a; Vuorinen, 2021)

Kolmas pääkomponentti on ligniini. Ligniini toimii soluseinällä sidosaineena, joka sitoo selluloosa fibrillit ja hemiselluloosan toisiinsa muodostaen tiiviin materiaalin. Se on heti selluloosan jälkeen toiseksi eniten esiintyvä biopohjainen polymeeri maailmalla. Sen

kemiallista rakennetta pidetään yhtenä monimutkaisempuna rakenteena, mikä polymeerillä voi olla. Ligniini erottaa puupohjaiset materiaalit muista kasvipärisistä materiaaleista. Eroavaisuudet johtuvat ligniinin määrästä. Puu sisältää suuria määriä ligniiniä, jonka ansiosta puulla on sille tyypilliset ominaisuudet kuten jäykkyys. Havupuissa ligniini pitoisuus on 15–35 % ja lehtipuilla noin 20 %. Hemiselluloosan tavoin on ligniinissä eroja riippuen sen lähteenä olevasta puusta tai kasvista. (Ek et al., 2009a; Vuorinen, 2021)



### **3 LIGNIININ ERISTÄMINEN ERI PROSESSEISSA**

Ligniiniä saadaan sivutuotteena sellun valmistuksesta. Sellua voidaan valmistaa useilla eri menetelmillä. Valmistusmenetelmällä on vaikutusta sivutuotteena saatavan ligniinin koostumukseen, ominaisuuksiin ja mahdollisiin käyttökohteisiin. Tärkeää on muistaa, että sellunvalmistuksessa sellu on aina päätuote ja ligniiniä saadaan sivutuotteena. (Ek et al., 2009b)

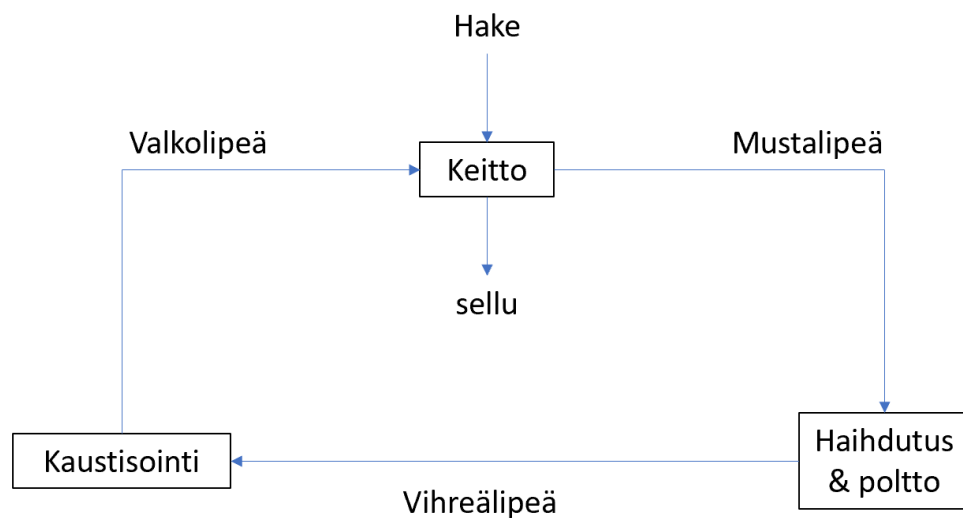
Yleisempänä sellunvalmistus menetelmänä on Kraft-keitto. Kraft eli sulfaattikeitto sekä sulfiittikeitto soveltuvat tyypillisesti puupohjaisille materiaaleille, jonka vuoksi Kraft-keitto onkin tyypillisin menetelmä selluteollisuudessa. Muita valmistusmenetelmiä ovat muun muassa Organosolv- ja soodakeitto, jotka puolestaan soveltuvat aiemmin mainittuja paremmin muille kuin puu materiaaleille, esimerkiksi oljille ja bambulle. Kraft on ja tulee olemaan vielä pitkään suosituin menetelmä. Sen korvaaminen ja paremman menetelmän kehittäminen vaatisi suuria ratkaisuja muun muassa kemikaalien kierrätyksessä, raaka-aineen hyödyntämisen laajuudessa sekä ympäristön hyvinvoinnin takaamisessa. Tässä työssä perehdytään kuitenkin sellunvalmistus menetelmiin pääasiassa vain ligniinin näkökulmasta. (Ek et al., 2009b; Alen, 2022)

#### **3.1 Kraft-keitto**

Kraft-keitto on yleisin kemiallisen sellunvalmistusmenetelmä maailmalla. Kraft keitossa hyödynnetään sulfaatteja pilkkomaan ja liuottamaan ligniiniä puuhakkeesta. Prosessissa hyödynnettävien sulfaattien vuoksi Kraft-keitosta käytetään usein myös nimeä sulfaattisellu. (Ek et al., 2009b)

Kraft-keitossa puuhake keitetään valkolipeässä. Valkolipeä toimii siis keitto kemikaalina, joka sisältää keitossa liuottamiseen tarvittavat kemikaalit, natriumhydroksidin ja natriumsulfaatin. Keitosta saadaan erilleen päätuotteena sellukuituja ja sivutuotteena niin sanottua mustalipeää. Mustalipeä on seos, joka sisältää puun ligniiniä ja keittokemikaaleja sekä myös osan hemiselluloosasta. Keiton jälkeen sellukuidut jatkavat matkaa tuotantoprosessissa ja mustalipeä lähtee kohti kemikaalikiertoa. (Ek et al., 2009b; Alen, 2022)

Kemikaalit kiertävät sellunvalmistuksessa, joka tarkoittaa, että keiton jälkeen jäljelle jäänyt mustalipeä otetaan talteen ja se jatko käsitellään takaisin valkolipeäksi, jolloin se voidaan käyttää uudelleen keitto prosessissa. Tätä kutsutaan kemikaalikierroksi. Kuvassa 1 esitetään yksinkertaistettu kaavio kemikaalikierrosta. Kraft prosessissa mustalipeä käy ensiksi läpi haihdutus- sekä polttoprosessin, jonka jälkeen tuotetta voidaan kutsua vihreälipeäksi. Haihdutus suoritetaan ensimmäisenä, koska keiton jälkeen mustalipeä sisältää suuren määrän nestettä, jolloin sen poltto ei ole vielä kannattavaa. Haihdutuksessa mustalipeästä haihtuu runsaasti nestettä ja tämän jälkeen sen poltto on huomattavasti kustannustehokkaampaa. Poltto suoritetaan soodakattilassa, josta saadaan ulos niin sanottua viherlapeä. Vihreälipeälle suoritetaan vielä kaustisointi, jonka jälkeen tuotteeksi saadaan haluttu valkolipeä, joka on nyt valmis käytettäväksi uudelleen keittokemikaalina. (Ek et al., 2009b; Alen, 2022)



Kuva 1. Yksinkertaistettu kaavio kuvaamaan kemikaalikiertoa kraft-keitossa.

Kraft-keitosta saatava ligniini sisältää rakenteeseensa paljon epäpuhtauksia, kuten sidoksia rikkilajikkeisiin. Kraft ligniini sisältää myös suuria määriä fenoliryhmiä ja pieniä määriä hiilihydraatteja sekä tuhkaa. Epäpuhtauksien vuoksi Kraft-ligniini joudutaan usein käsittelemään kemiallisesti ennen kuin sitä on mahdollista hyödyntää raaka-aineena. (Kumar et al., 2020)

### 3.2 Sulfiittikeitto

Sulfiittikeitossa aktiivisina kemikaaleina ligniinin liuottamisessa hyödynnetään pääasiassa rikkihappoa ja bisulfiitti-ioneita. Toisin kuin Kraft menetelmää, voidaan sulfiittikeittoa hyödyntää laajalle pH-alueelle. Sulfiittikeitto termi pitää sisällään useita eri sulfiittikeitto prosesseja. Käytännössä vallitseva pH määrittää, mitä sulfiittikeitto menetelmää tulee käyttää. (Ek et al., 2009b; Alen, 2022)

Kraft-keitto on korvannut suurimman osan sulfiittikeitoista, koska sulfiittikeitolla on huomattavasti enemmän ympäristölle haitallisia päästöjä ja sen kemikaalikierto ei ole yhtä tehokas, kuin Kraft-keitolla. (Ek et al., 2009b)

Sulfiittikeitosta saatavaa ligniini poikkeaa merkittävästi muista ligniineistä. Se on vesiliukoinen, ja omaa suuren molekyylipainon. Sulfiitti ligniini sisältää suuria määriä hiilihydraatteja ja tuhkaa. (Kumar et al., 2020)

### 3.3 Soodakeitto

Soodakeitto on yksi ensimmäisistä keksityistä kemiallisista sellunvalmistusmenetelmistä. Soodakeitossa aktiivisena keittokemikaalina toimii natriumhydroksidi. Soodakeitossa hyödynnetään siis natriumhydroksidia, joka toimii keittokemikaalina myös Kraft prosessissa yhdessä natriumsulfidin kanssa. Koska soodakeitossa hyödynnetään aktiivisena kemikaalina vain natriumhydroksidia, pidetään sitä usein rikittömänä vaihtoehtona sellunvalmistukselle. (Ek et al., 2009b; Alen, 2022)

Soodakeiton käyttö vaatii yleensä katalyytin läsnäolon, jotta sen käyttö on kannattavaa. Ilman katalyyttiä, kun keittokemikaalina toimii vain natriumhydroksidi, on prosessi huomattavasti hitaampi ja tämä vaikuttaa negatiivisesti tuotetun sellun määrään ja laatuun. Soodakeitto soveltuu ominaisuuksiltaan parhaiten käytettäväksi muille kuin puu materiaaleille, kuten bambulle. (Alen, 2022)

Rikkivapaat olosuhteet vaikuttavat myös ligniinin rakenteeseen, joka johtaakin siihen, että sooda ligniini poikkeaa Kraft- ja sulfiitti ligniinistä. Sooda ligniini on yleensä tiiviimpää ja vaikeammin käsiteltävää, kuin Kraft- ja sulfiitti ligniini. Se sisältää pieniä määriä hiilihydraatteja ja tuhkaa. (Kumar et al., 2020)

### 3.4 Organosolv-keitto

Organosolv-keitto on yleinen nimitys sellunvalmistus menetelmille, jotka hyödyntävät orgaanisia liuottimia epäorgaanisten sijasta. Organosolv-keitossa hyödynnetään siis orgaanisia liuottimia liuottamaan ja pilkkomaan puun ligniiniä. Yleisiä liuottimia Organosolv-keitossa ovat erilaiset variaatiot esimerkiksi etanolista, metanolista ja muurahaishaposta. Organosolv-keitto vaatii korkean lämpötilan ja paineen sekä mahdollisen katalyytin, jotta haluttu reaktio prosessissa saadaan tapahtumaan. (Ek et al., 2009b; Alen, 2022)

Organosolv-keittoa pidetään lupaavana vaihtoehtona selluntuotannolle tulevaisuudessa. Sen etuna on liuottimien orgaanisuus, joka tarjoaa sellunvalmistukselle sulfaatittomat sekä kloorittomat olosuhteet, jonka ansiosta sitä voidaan pitää vähäsaasteisempänä, kun esimerkiksi Kraft-keittoa. Organosolv-keiton laajamittaisessa käytössä on kuitenkin vielä haasteita, kuten kannattavan menetelmän löytäminen liuottimien talteen ottamiselle ja regeneroimiselle. Prosessin vaatimat korkea lämpötila ja paine nostavat myös energian tarvetta ja sen myötä myös taloudellisia kustannuksia. (Ek et al., 2009b; Alen, 2022)

Organosolv-keitosta saatava ligniini on yleisesti rakenteeltaan hyvin samankaltainen kuin käsitlemätön ligniini, mutta käytännössä rakenteeseen vaikuttaa merkittävästi sen läpikäymät esikäsittelyt. Organosolv ligniini on homogeenista ja omaa matalan molekyylipainon. Lisäksi se sisältää vain hyvin vähäisen määrän hiilihydraatteja ja tuhkaa, jonka vuoksi se onkin hyvin puhdasta ligniiniä. Organosolv ligniini on siinä erikoinen, että se on mahdollista muuttaa jälkikäsittelyiden avulla sooda- tai Kraft ligniiniksi. (Kumar et al., 2020)

### 3.5 Ligniinin erottaminen mustalipeästä

Ligniinin erottaminen keitossa muodostuvasta mustalipeästä mahdollistaa ligniinin käyttämisen raaka-aineena muihin kohteisiin. Ilmastonmuutoksen myötä tullut tarve kestävimille prosesseille ja tuotteille on toiminut ajavana voimana myös ligniinin erotusprosessien kehittämisessä. Teollisesti käytössä on kolmea erilaista erotusprosessia Kraft-ligniinille, jotka ovat: LignoBoost, LignoForce ja WestVaco. Tässä työssä tutustumme tarkemmin LignoBoost prosessiin. (Kienberger et al., 2021)

LignoBoost prosessi on alun perin kehitetty yliopistojen ja tutkimuslaitoksien toimesta, mutta sen kaupallistamisen ja teollisuuden tarpeita vastaavaksi kehittämisen takana on suomalainen yritys Valmet (Kienberger et al., 2021). LignoBoost prosessin voidaan karkeasti ajatella sisältävän kaksi vaihetta, jotka ovat erottaminen ja puhdistaminen. Ensimmäisessä vaiheessa ligniini erotetaan keiton mustalipeästä. Erottaminen vaatii pH:n laskemista noin 13,5 aina 10. pH:n alentaminen saostaa lietteessä olevan ligniinin ja näin ollen mahdollistaa ligniinin suodattamisen kammiosuodattimessa. pH:n laskemisessa hyödynnetään hiilidioksidia. Ensimmäisen vaiheen tuotteesta voidaan puhua raakaligniininä. (Valmet, 2022)

Toinen vaihe on raakaligniinin puhdistaminen valmiiksi tuotteeksi. Ensimmäisen vaiheen tuotteena saatu ligniini pestään matalan pH:n omaavassa liuoksessa. Tämän jälkeen pestystä ligniinistä poistetaan vesi toisessa kammiosuodattimessa ja tuotteena saadaan ligniiniä. Ligniinin puhtaus on riippuvainen pesuvaiheen olosuhteissa, mutta yleisesti LignoBoost menetelmä tuottaa hyvin puhdasta ligniiniä. (Valmet, 2022)

Suomessa Stora Ensolla on Kotkassa, Sunilassa vuonna 2015 tuotannon aloittanut tehdas, joka tuottaa LignoBoost menetelmällä Kraft ligniiniä. Stora Enso mainostaa tehtaan olevan suurin Kraft ligniiniä erottava tehdas maailmassa ja sen tuotantokapasiteetti on tällä hetkellä noin 50 000 tonnia. Tehtaan ligniinin kerrotaan olevan peräisin havupuusellun valmistuksesta. (Stora Enso, 2022)

## 4 SOVELLUSKOHTEET

Ligniini on herättänyt laajaa kiinnostusta sen ominaisuuksien sekä runsaan esiintyvyyden ansiosta. Se on monimutkainen luonnon polymeeri, jota on heti selluloosan jälkeen eniten maapallolla. Ligniiniä pidetään luonnon omana sidosaineena ja myös useat uudet innovaatiot hyödyntäisivät ligniiniä sidosaineena. Ligniini omaa aromaattisen rakenteen, jonka vuoksi sen uskotaan olevan oivallinen vaihtoehto öljypohjaisien raaka-aineiden korvaajaksi useisiin eri käyttötarkoituksiin. (Chio et al., 2019; Ek et al., 2009a)

Ligniiniä saadaan muun muassa selluteollisuuden sivutuotteena. Sen suurin tämänhetkinen käyttökohde on toimia polttoaineena energiantuotannossa eli käytännössä se poltetaan sellutehtaiden oman energiatarpeen turvaamiseksi (Wang et al., 2022). Vaikkakin ligniinille on vireillä uusia käyttökohteita ei sen käyttöä energiantuotannossa voida unohtaa. Tehtaat vaativat valtavia määriä energiaa toimiakseen ja ligniinin poltto on lähes välttämätöntä sellutehtaiden energiatarpeen suojaamiseksi. On kuitenkin mahdollista ottaa osa ligniinistä talteen ja hyödyntää muutoin.

Yhtenä suurena haasteena ligniinin hyödyntämiselle raaka-aineena on ligniinien vaihtelevuus riippuen sen alkuperästä. Käytännössä ligniinin alkuperällä on vaikutusta ligniinin rakenteeseen ja kemiallisiin ominaisuuksiin. Tämä vaikeuttaa ligniinin käyttöä raaka-aineena, koska se ei ole tasalaatuista. (Chio et al., 2019)

Vaihtoehtoisia sovelluskohteita ligniinille on jo olemassa ja paljon uusia kehitellään jatkuvasti. Yleisesti pohjana ligniinin uusissa käyttökohteissa löytyy tarve korvata uusiutumattomia raaka-aineita ympäristön suojelemiseksi ja ihmisen terveyden turvaamiseksi. Yhteiskunta nykypäivänä vaatii ekologisempien menetelmien ja materiaalien käyttöä teollisuudessa, jonka vuoksi myös paine kehittää ligniinille käyttökohteita raaka-aineena on kasvanut. Työn rajaamisen vuoksi tässä työssä tutustutaan ligniinin hyödyntämiseen liimoissa, etenkin puutavarateollisuuden tarpeisiin, hiilikuidussa sekä biomuoveissa ja komposiiteissa. Valtaosa saatavilla olevasta ligniinistä on Kraft- ligniiniä, joka on otettu huomioon myös uusissa sovelluskohteissa.

## 4.1 Liimat

Ligniini pohjaisille liimoille on herännyt kiinnostusta etenkin puutavarateollisuudessa. Puutavarateollisuus pystyisi hyödyntämään ligniini pohjaisia liimoja hartseissa, joita puolestaan voitaisiin hyödyntää muun muassa lastulevyissä ja vanerissa. Myös tässä kuten useissa muissakin ligniinin uusissa käyttökohteissa on syy kiinnostukselle peräisin tarpeesta korvata fossiilipohjaisia raaka-aineita ja edistää tuotteiden ympäristöystävällisyyttä sekä lisätä turvallisuutta ihmisen terveyden kannalta. (Ang et al., 2019; Huang et al., 2022)

Ligniinin käyttö liimoissa kohdistuu liimojen öljypohjaisten raaka-aineiden osittaiseen tai kokonaiseen korvaamiseen. Ligniinillä pystyttäisiin korvaamaan liimoissa käytettäviä fenoleita. UMP:n mukaan ligniinillä voidaan jo parhaillaan korvata kaksi kolmas osaa käytettävistä fenoleista (Töyssy, 2019). Ligniinillä uskotaan olevan runsaasti potentiaalia liimojen valmistuksessa ja sen uskotaan soveltuvan käyttötarkoitukseen, koska se omaa paljon samankaltaisia kemiallisia ominaisuuksia, kun nykyisin käytetty fenoli. (Ang et al., 2019; Huang et al., 2022)

Yksiselitteistä liimojen valmistaminen ligniinistä ei kuitenkaan ole. Ligniinin huono reaktiivisuus vaikeuttaa sen yhteistyötä muiden liiman komponenttien kanssa. Jotta voitaisiin valmistaa täysin ligniini pohjainen liima, täytyisi ligniiniin reaktiivisuutta parantaa, joka puolestaan nostaisi käyttökustannuksia ja pidentäisi valmistusaikaa. Tämän vuoksi ligniiniä pyritäänkin käyttämään yhdessä kopolymeerin kanssa. (Ang et al., 2019; Huang et al., 2022)

## 4.2 Hiilikuidut

Kiinnostus ligniinin hyödyntämiseen hiilikuidun valmistamisessa on herättänyt kiinnostusta samoista syistä, kun ligniinin hyödyntäminen muuallakin. On tarve saada tuotettua ekologisempia materiaaleja ja hyödynnettyä kiertotaloutta sekä päästävää eroon fossiilisten raaka-aineiden riippuvuudesta (Wang et al., 2022). Materiaalina hiilikuitu on kevyt mutta kestävä. Öljypohjaisen hiilikuidun valmistamisen kustannukset ovat korkeat, joka vaikeuttaa hiilikuidun laajempaa käyttöä esimerkiksi autoteollisuudessa. Autoteollisuudelle on asetettu suuria ympäristötavoitteita, joihin on pyritty muun muassa uusilla biopohjaisilla polttoaineilla. Polttoaineiden lisäksi ajoneuvojen painojen

pienentäminen vähentäisi auton aiheuttamia päästöjä ja tähän pystyisimme hyödyntämään hiilikuitua. (Poursorkhabi et al., 2020; Qu et al., 2021)

Ligniiniä pidetään potentiaalisena raaka-aineena hiilikuidun esiasteen valmistuksessa sen korkean hiilipitoisuuden ja aromaattisen rakenteen vuoksi. Ongelmia ligniinin hyödyntämisessä hiilikuidun esiasteena on tuottanut ligniinin vaihteleva koostumus. Ligniinin rakenteeseen ja ominaisuuksiin vaikuttaa sen lähtöperä eli minkä prosessin sivuvirtana se on saatu. Vaihteleva rakenne aiheuttaa hankaluuksia ligniinin kehräämisessä. (Wang et al., 2022) Ligniinin tulisi olla mahdollisimman puhdasta hiilikuitujen valmistuksessa eli tuhkan määrä ligniinissä tulisi olla minimissään. Tämän vuoksi organosolv ligniinin uskotaan soveltuvan kyseiseen käyttötarkoitukseen parhaiten. (Poursorkhabi et al., 2020) Valtaosa saatavilla olevasta ligniinistä on kuitenkin kraft- ligniiniä, joten ei ole realistista suunnitella tuotetta organosolv ligniinin varaan.

Ligniiniin pohjaisen hiilikuidun kustannukset ovat matalammat, joka tekee siitä kiinnostavan teollisesta näkökulmasta. Matalammat valmistuskustannukset mahdollistaisivat halvemman hinnan, joka puolestaan mahdollistaisi laajemman käytön hiilikuidulle. Prosessi ei kuitenkaan ole yksinkertainen ja ligniinin epäpuhtauksien poistaminen nostattaa helposti kustannuksia. (Qu et al., 2021; Wang et al., 2022)

### **4.3 Biomuovit ja komposiitit**

Biopohjaiset muovit eivät varsinaisesti ole mikään uusi innovaatio. Niitä on valmistettu hyödyntäen useita eri luonnon raaka-aineita kuten maissitärkkelystä, sokeriruokoa tai selluloosaa. Useilla näillä raaka-aineilla on kuitenkin muitakin, tärkeämpiä käyttökohteita, joka rajoittaa niiden laajamittaista käyttöä biomuoveihin. Varsinkin ruoka-aineena käytettävien raaka-aineiden laajamittaisella käytöllä voi olla negatiivisia vaikutuksia ruokamarkkinoille. (Al Mamun et al., 2016) Tämän vuoksi ligniinin uskotaan olevan potentiaalinen vaihtoehto hyödynnettäväksi biomuoveissa. Ligniiniä on runsaasti saatavilla, se on edullista ja sillä uskotaan olevan potentiaalia kyseiseen käyttötarkoitukseen. (Kun & Pukanszky, 2017)

Myös biomuoveissa ligniinillä on tarkoitus korvata öljypohjaisia raaka-aineita, joko osittain tai kokonaan. Nykyisin suurin osa kestopuoveista valmistetaan öljypohjaisista raaka-aineista. Suurimpia ongelmia öljypohjaisissa muoveissa on niiden hidas



maatuvuus, joka lisää ympäristön taakkaa sekä tietenkin raaka-aineen fossiilisuus. (Parit & Jiang, 2020)

Ligniinillä on huonot virtausominaisuudet, jotka vaikeuttavat sen käyttöä termoplastisena polymeerinä. Tämän vuoksi onkin todettu olevan kannattavinta käyttää ligniiniä seoksina muiden polymeerien kanssa. Tämä mahdollistaa ligniinin hyödyntämisen yhdessä niin synteettisten kuin luonnonpolymeerien kanssa. (Parit & Jiang, 2020) Suurin osa saatavilla olevasta ligniinistä on peräisin Kraft-prosessista. Kraft-prosessista peräisin olevan ligniinin rakenne poikkeaa runsaasti luonnollisesta ligniinistä, joka olisi oivallisin vaihtoehto muoveihin. Kraft ligniini tulee käsitellä esikäsitellä kemiallisesti, jotta sen hyödyntäminen muoveissa on mahdollista. (Parit & Jiang, 2020; Kun & Pukanszky, 2017)

## 5 HAASTEET

Ligniinin hyödyntäminen raaka-aineena ei ole yksinkertaista ja siihen liittyy useita haasteita. Kolme suurinta haastetta ligniinin kanssa ovat epätasainen rakenne, ainutlaatuinen kemiallinen rakenne ja erilaiset epäpuhtaudet, kuten tuhka. Yleisenä haasteena ligniinin hyödyntämisessä raaka-aineena on ligniinien variaatiot. Ligniinin rakenne ja kemialliset ominaisuudet vaihtelevat riippuen ligniinin erotusmenetelmästä. Variaatioiden vuoksi ligniiniä ei voida pitää tasalaatuisena raaka-aineena, joka vaikeuttaa ligniinin prosessointia. (Vishtal & Kraslawski, 2011)

Useat sovelluskohteet vaativatkin ligniinin käsittelemisen kemiallisesti ennen kuin hyödyntäminen on järkevää. Käsittelyiden tekeminen nostaa kustannuksia. Kustannuksien nousu voi vaikuttaa negatiivisesti sovelluksen taloudelliseen kannattavuuteen. Kannattavuutta voidaanakin pitää yhtenä suurena haasteena ligniinin hyödyntämiselle. (Vishtal & Kraslawski, 2011; Kun & Pukanszky, 2017)

Ligniinin polttaminen energiaksi on tällä hetkellä ligniinin suurin käyttökohde. Se on sellutehtaille erittäin merkittävä käyttökohde sillä se mahdollistaa käytännössä tuotannon energiaomavaraisuuden. Tämän vuoksi kannattavuus ligniinin hyödyntämiselle muissa tarkoituksissa on suuri haaste. Etenkin vallitseva maailmantilanne ja energiakriisi voivat vaikuttaa negatiivisesti ligniinipohjaisten tuotteiden kehitystyötä, sillä ligniini on tärkeä energian lähde.

Sellutehtaita on maailmalla monta, mutta vain muutamissa on jokin ligniinin talteenottojärjestelmä, kuten LignoBoost tai LignoForce. Tämän vuoksi suurin osa ligniinistä on mahdotonta hyödyntää muutoin kuin polttamalla. Järjestelmien lisääminen vanhoihin tehtaisiin vaatisi suuria taloudellisia investointeja, jonka vuoksi se on epätodennäköistä. Myös uusia tehtaita nousee jatkuvasti, mutta myös niissä ligniini nähdään erinomaisena energian lähteenä, jonka vuoksi talteenottojärjestelmät eivät ole kovin yleisiä.

Yksi merkittävä haaste ligniinin hyödyntämiselle on jo valmiiksi olemassa olevat tuotantolinjat ja laitokset, jotka eivät välttämättä suoraan sovellu uusille ligniinipohjaisille prosesseille. Tuotteita kuten liimoja valmistetaan jo omissa tuotantolaitoksissa ja näiden tuotantolaitosten prosessi tulisi muuttaa ligniinipohjaisille

raaka-aineille sopivaksi, joka puolestaan tietäisi suuria kustannuksia yritykselle. Jotta ligniinipohjaisten tuotteiden osuus markkinoilla kasvaisi tulisi sen hyödyntämisen olla valmistaville yrityksille kannattavaa.

## Yhteenveto

Ligniini on luonnon monimutkainen polymeeri. Se on yksi kolmesta lignoselluloosan tärkeimmistä komponenteista selluloosan ja hemiselluloosan ohella. Yhdessä nämä kolme komponenttia muodostavat kasvien soluihin tukevan ja suojaavan rakenteen eli soluseinän. Jokaisella komponentilla on oma tehtävänsä kasvin soluseinällä. Ligniinin tehtävänä on toimia sidosaineena selluloosa fibrillien ja hemiselluloosan välillä, muodostaen tiiviin kokonaisuuden.

Ligniiniä saadaan sellun valmistuksen sivutuotteena. Sellun keitossa pyritään irrottamaan puun ligniiniä kemikaalien ja keitto-olosuhteiden avulla. Sellua voidaan valmistaa useilla menetelmillä, mutta Kraft-keitto on selvästi muita menetelmiä edellä, jonka vuoksi se on käytetyin menetelmä nykypäivänä ja sillä uskotaan olevan vahva asema myös tulevaisuudessa. Valta osa ligniinistä päätyy sellutehtailla energiaksi. Tämä mahdollistaa sellutehtaiden energian tarpeen turvaamisen. Osa ligniinistä olisi kuitenkin mahdollista ottaa talteen ja hyödyntää muutoin.

Uusia sovelluskohteita ligniinille on vireillä lukuisia, mutta työn rajaamisen vuoksi tässä työssä keskityttiin liimoihin, hiilikuituihin ja biomuoveihin sekä komposiitteihin. Uudet sovelluskohteet perustuvat pääasiassa tarpeeseen korvata öljypohjaisia raaka-aineita muilla ei fossiilisilla, ympäristöystävällisillä raaka-aineilla. Ligniini on herättänyt kiinnostusta kyseiseen käyttötarkoitukseen, koska sitä on runsaasti ja sen aromaattisen rakenteen ansiosta sen uskotaan soveltuvan öljypohjaisten raaka-aineiden korvaajaksi. Useat sovelluskohteet haluaisivat hyödyntää ligniiniä siihen missä se esiintyy luonnossakin eli sidosaineena. Uusissa käyttökohteissa ligniiniä hyödynnetään usein korvaamaan osa jostain muusta raaka-aineesta, kuten liimoissa ligniinillä pystytään parhaillaan korvaamaan osa tarvittavista fenoleista.

Ligniinin hyödyntäminen ei kuitenkaan ole yksinkertaista vaan se sisältää paljon ongelmia, joihin tarvittaisiin ratkaisuja, jotta ligniinin laajamittainen käyttö olisi mahdollista ja kannattavaa. Haasteita ligniinin kanssa on niin sen ominaisuuksien, kuten heikkojen virtausominaisuuksien ja epätasaisen koostumuksen kanssa kuin myös ligniinin tuomisessa teollisuuden prosesseihin. Ligniini on erilaista riippuen sen lähtöperästä eli puulajikkeesta sekä myös erotusmenetelmästä ja erinäisistä kemiallisista

käsittelyistä. Tämä tekee ligniinistä vaikean raaka-aineen, sillä sen koostumus on riippuvainen lukuisista tekijöistä.

Kokonaisuutena ligniini on kiinnostava raaka-aine, jolla uskotaan olevan paljon potentiaalia tulevaisuudessa, kun öljyn ja muiden fossiilisten raaka-aineiden käytöstä pyritään pääsemään eroon. Ligniinin hyödyntäminen vaatii kuitenkin vielä runsaasti lisää tietoa ja olemassa olevien haasteiden ratkaisemista.

## LÄHDELUETTELO

Al Mamun, A., Nikousaleh, M. A., Feldmann, M., Ruppel, A., Sauer, V., Kleinhans, S. & Heim, H-P., 2016, 8- Lignin Reinforcement in Bioplastic Composites. *Lignin in Polymer Composites*, S. 153-165.

Ang, A.F., Ashaari, Z., Lee, S.H., Tahir, M.T. & Halis, R., 2019, Lignin-Based copolymer adhesives for composite wood panels – A review. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Volume 95.

Chio, C., Sain, M & Qin, W., 2019, Lignin utilization: A review of lignin depolymerization from various aspects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 107, S. 232-249.

Ek, M., Gellerstedt, G & Henriksson, G., 2009a. *Pulp and Paper Chemistry and Technology*, Volume 1, *Wood Chemistry and Wood Biotechnology*, Berliini: De Cruyter

Ek, M., Gellerstedt, G & Henriksson, G., 2009b. *Pulp and Paper Chemistry and Technology*, Volume 2, *Pulping Chemistry and Technology*, Berliini: De Cruyter

ForestBioFacts, Alen, R., 2022, *Pulping and biorefining*. [verkkosivu]. Saatavissa: <https://forestbiofacts.com/pulping-and-biorefining/> [viitattu:14.5.2022].

ForestBioFacts, Vuorinen, T., 2021, *Biomass chemistry and physiology*. [verkkosivu]. Saatavissa: <https://forestbiofacts.com/biomass-chemistry-and-physiology/> [viitattu:14.5.2022].

Huang, C., Peng, Z., Li, J., Li, X., Jiang, X. & Dong, Y., 2022, Unlocking the role of lignin for preparing the lignin-based wood adhesive: A review. *Industrial Crops and Products*, Volume 187 (A).

Kienberger, M., Maitz, S., Pichler, T. & Demmelmayr, P., 2021, Systematic Review on Isolation Processes for Technical Lignin. *Processes*, 9 (5).

Kumar, A., Anushree, Kumar, J & Bhaskar, T., 2020 , Utilization of lignin: A sustainable and eco-friendly approach. *Journal of the Energy Institute*, 93 (1), S. 235-271.

Kun, D. & Pukanszky, B., 2017, Polymer/lignin blends: Interactions, properties, applications. *European Polymer Journal*, Volume 93, S. 618-641.

Parit, M. & Jiang, Z., 2020, Towards lignin derived thermoplastic polymers. *International Journal of Biological Macromolecules*, Volume 165 (B), S. 3180-3197.

Poursorkhabi, V., Abdelwahab, M.A., Misra, M., Khalil, H., Gharabaghi, B. & Mohanty, A. K., 2020. Processing, Carbonization, and Characterization of Lignin Based Electrospun Carbon Fibers: A Review [verkkodokumentti]. *Frontiers: Frontiers in Energy Research*. Saatavissa: <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fenrg.2020.00208/full> [viitattu:27.5.2022]

Qu, W., Yang, J., Sun, X., Bai, X., Jin, H. & Zhang, M., 2021, Towards producing high-quality lignin-based carbon fibers: A review of curial factors affecting lignin properties and conversion techniques. *International Journal of Biological Macromolecules*, Volume 189, S. 768-784.

Stora Enso, Ligniini. [verkkosivu]. Saatavissa: <https://www.storaenso.com/fi-fi/products/lignin> [viitattu:5.9.2022]

Töyssy, S., 2019. Ligniinin läpimurto, UPM.FI. [verkkosivu]. Saatavissa: <https://www.upm.com/fi/ajankohtaista/artikkelit/2019/11/ligniinin-lapimurto/> [viitattu:5.9.2022]

Valmet, LignoBoost- the process. [verkkosivu]. Saatavissa: <https://www.valmet.com/pulp/other-value-adding-processes/lignin-extraction/lignoboost-process/> [viitattu:11.9.2022]

Vishtal, A. & Kraslawski, A., 2011. Challenges in industrial applications of technical lignins, *BioResources*, 6(3), S. 3547-3568.

Wang, S., Bai, J., Innocent, M.T., Wang, Q., Xiang, H., Tang, J. & Zhu, M., 2022, Lignin-based carbon fibers: Formation, modification and potential applications. *Green Energy & Environment*, 7 (4), S. 578-605.