

LAPPEENRANNAN TEKNILLINEN YLIOPISTO
Teknillinen tiedekunta
Kemiantekniikan koulutusohjelma
Erotustekniikan laboratorio

Jyri Nyman

LIGNIININ HIENOJAUHATUS PLANEETTAMYLLYLLÄ

Kandidaatintyö

Työn ohjaaja: Tutkijaopettaja Ritva Tuunila

Pvm: 17.10.2013

TIIVISTELMÄ

Lappeenrannan Teknillinen Yliopisto

Teknillinen tiedekunta

Kemiantekniikan koulutusohjelma

Erotustekniikan laboratorio

Tekijä: Jyri Nyman

Nimi: Ligniinin hienojauhatus planeettamylyllä

Kandidaatintyö 2013

37 sivua, 6 taulukkoa, 15 kuvaa, 0 liitettä

Työn ohjaaja: Ritva Tuunila

Hakusanat: Ligniini, hienojauhatus, planeettamyly

Kirjallisuusosassa tarkastellaan ligniiniä luonnon polymeerinä sekä sen kemiallisia perustietoja. Aiheena on myös sen tuotanto ja käyttö uusiutuvana raaka-ainelähteenä energian-, materiaali- ja kemikaalituotantoon sekä niiden mahdolliset tulevaisuudennäkymät. Mekaanisten prosessien osalta keskitytään kiintoaineen hienontamiseen. Lisäksi perehdytään planeettamylyyn toiminnan teoriaan sekä tuoreimpiin tutkimuksiin planeettamylyjauhatukseen liittyen.

Työn kokeellisen osan tarkoituksena oli tutkia ligniinin jauhautuvuutta, sillä partikkelien pienentämisellä voidaan kasvattaa ligniininijauheen ominaisalaa ja tasoittaa sen kokojakaamaa. Jauhautuvuuden avulla voidaan esimerkiksi arvioida ligniinille tehtävän hienojauhatuksen kannattavuutta jatkoprosesseja varten. Tutkimuskysymyksinä oli ”kuinka hyvin ligniini jauhautuu planeettamylyllä?”, ”onko kylmäsittelyllä vaikutusta jauhatustulokseen?”, ”miten eri parametrit (jauhatusaika, kuulakoko ja kierrosnopeus) vaikuttavat jauhatustulokseen?” sekä ”muuttaako hienojauhatus ligniinin kemiallista koostumusta?”. Tutkittavana materiaalina oli kaupallinen kraft-ligniini ja koelaitteena käytettiin planeettamylyä. Syötölle ja kaikille jauhatustuotteille suoritettiin partikkelikokoanalyysi, ja lisäksi syötölle ja erittäin hienoksi jauhetulle tuotteelle suoritettiin FTIR-analyysi.

Kokeiden mukaan ligniini oli hyvin jauhautuvaa, eikä kylmäsittelyllä ollut merkittävää vaikutusta jauhatukseen. Kuulakoon pienentäminen sekä jauhatusajan ja kierrosnopeuden kasvattaminen alensivat ligniininijauheen partikkelikokoja. Lisäksi hienojauhatuksen ei todettu muuttaneen ligniinin kemiallista koostumusta.

ABSTRACT

Lappeenranta University of Technology

Faculty of Technology

Department of Chemical engineering

Laboratory of Separation Technology

Author: Jyri Nyman

Title: Fine grinding of lignin with planetary ball mill

Bachelor's Thesis 2013

37 pages, 6 tables, 15 figures, 0 appendices

Supervisor: Ritva Tuunila

Key words: Lignin, fine grinding, planetary ball mill

In the literature section the material properties of lignin as a natural polymer and its structure were studied. Its production and applications as a renewable source material for energy, material and chemical industry and their possibilities in future were also viewed. About the mechanical unit operations, particle size comminution was focused for its theory, mechanisms energy consumption and especially fine grinding with tumbling ball mill. In addition, the attention was paid for activity theory of planetary ball mill and its recent researches.

The purpose of the experimental section was to research grindability of lignin, because size reduction increases specific surface area of powder and makes it homogenous. Growth of specific surface area quickens chemical processes for example and the viability of grinding before follow-up processes can be estimated by grindability. The research questions were: "how well the lignin is grinded by a planetary ball mill?", "does cold treatment affect to grinding product", "how do different parameters (time, ball size and speed of the mill) affect to particle size" and "does fine grinding change the chemical composition?". A commercial kraft-lignin was as examined material, and the exams were done by a planetary ball mill. The feed and all grinding products were analyzed for particle size, and also the feed and very fine product were analyzed by FTIR-analyzer.

As the result, the lignin was grinded easily, and the cold treatment did not affect. Reducing the ball size and increasing the grinding time and the rotation speed of the mill reduced the particle size of the products. In addition, the fine grinding did not affect to chemical composition of lignin.

SYMBOLILUETTELO

C	jauhatuslaitteesta riippuva vakio	-
C_B	Bondin lain vakio	$\text{kW h m}^{0.5} \text{ kg}^{-1}$
C_R	Rittingerin lain vakio	kW h m kg^{-1}
d_A	planeettamylyn alustan halkaisija	m
d_k	jauhatuskuulien halkaisija	mm
d_P	planeettamylyn jauhatustastian halkaisija	m
E	jauhatusprosessissa kuluva energia massayksikköä kohti	kW h kg^{-1}
F_A	planeettamylyn alustan pyörimisen aiheuttama keskipakoisvoima	N
F_P	planeettamylyn astian pyörimisen aiheuttama keskipakoisvoima	N
g	putoamiskiihtyvyys	kg s^{-2}
k	planeettamylyn kierroslukusuhte	-
m	kiintoaineen massa	kg
m_m	molekyylimassa	u
N_A	planeettamylyn kierrosluku	rpm
N_c	kriittinen pyörimisnopeus kuulamylylle	rpm
N_P	planeettamylyn jauhatustastian kierrosluku	rpm
p	jauhatuslaitteesta riippuva vakio	-
R	myllyn suurin halkaisija	m
r	suurimman kuulan halkaisija	m

W_i	työindeksi myllyjauhatuksessa	-
x	partikkelin halkaisija	m

LYHENTEET

C-O-C	Eetterisidos
C-C	Hiili-hiilisidos
FTIR	Fourier-muunnosifrapunaspektrometria (eng. Fourier transformation infra-red spectroscopy)
KBr	Kaliumbromidi
LS	Laserdifraktiospektrometria
ML	Kasvisolun välilamelli (eng. middle lamella)
NaOH	Natriumhydroksidi
Na ₂ S	Natriumsulfidi
P	Kasvisolun primääriseinä
S ₁ , S ₂ , S ₃	Kasvisolun sekundääriseinämät
UV	Ultravioletti

Sisältö

JOHDANTO.....	2
I KIRJALLISUUSOSA	3
1 LIGNIINI.....	3
1.1 Kemialliset ominaisuudet	4
1.2 Erottaminen puusta ja biomassasta.....	6
1.2.1 Luontainen ligniini.....	6
1.2.2 Tekniset ligniinit.....	7
1.3 Ligniinin hyödyntäminen.....	8
1.3.1 Energiantuotanto.....	9
1.3.2 Makromolekyylit	9
1.3.3 Aromaattiset kemikaalit.....	10
2 KIINTOAINEEN HIENONNUS	11
2.1 Hienonnummekanismi	12
2.2 Energiankulutus	13
2.3 Hienojauhatus	15
2.3.1 Rumpumaiset myllyt.....	16
3 PLANEETTAMYLLY	18
3.1 Toimintaperiaate.....	19
3.2 Toiminnan säätäminen.....	22
II KOKEELLINEN OSA.....	24
4 TYÖN TARKOITUS.....	24
5 KOELAITTEISTO JA MITTAUSTEN SUORITUS	24
5.1 Syöttö ja syötön valmistelu.....	25
5.2 Jauhatuskokeet.....	26
5.3 Analyysit.....	27
6 MITTAUSTULOKSET JA TULOSTEN ESITTELY	27
6.1 Jauhautuvuuden ja kylmäkäsittelyn testaus	28
6.2 Jauhatusparametrien tutkiminen	30
6.3 FTIR-mittaus.....	32
7 TULOSTEN TARKASTELO.....	32
8 JOHTOPÄÄTÖKSET	34
LÄHTEET	36

JOHDANTO

Tämän kandidaatintyön kirjallisuusosan ensimmäisessä kappaleessa perehdytään ligniiniin luonnonpolymeerinä, sen kemiallisiin perustietoihin koostumuksesta ja rakenteesta sekä sen esiintyvyydestä luonnossa. Ligniinin käyttö on aikasemmin ollut rajoittunutta, ja sitä on käytetty pääasiassa paperiteollisuuden sivutuotteena polttamalla energiantuotannossa. Volaman (2012) mukaan siitä on viime aikoina kiinnostuttu uusiutuvana luonnonvarana, minkä vuoksi myös luodaan katsaus ligniinin teollisen tuotannon sekä sen jatkojalostuksien nykytilaan ja mahdollisiin tulevaisuudennäkymiin bioenergian-, materiaali- ja kemianteollisuudessa.

Puusta erotettuna aineena ligniini on jauhemaista kiintoainetta. Jatkojalostusta varten ligniinijauheen ominaispinta-alaa voidaan lisätä hienojauhatuksella, minkä vuoksi kirjallisuusosan toisessa kappaleessa perehdytään kiintoaineen hienontamisen teoriaan. Tarkastelun alla ovat hienonnumekanismit sekä Rittingerin, Bondin ja Hukin teorit energiankulutuksesta. Lisäksi perehdytään erityisesti hienojauhatukseen rumpumaisella kuulamylyllä.

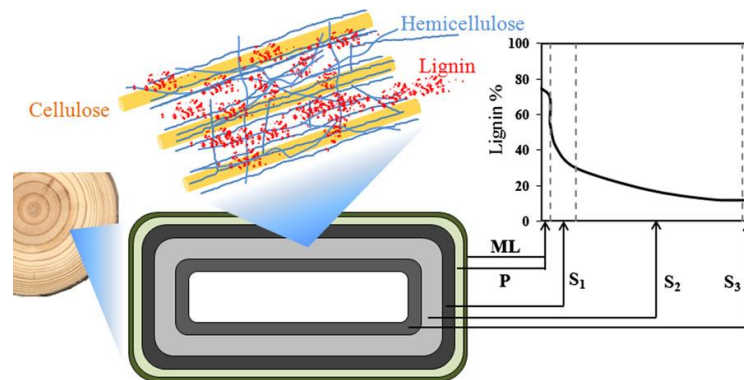
Kirjallisuusosan kolmas kappale käsittelee planeettamylyä, joka soveltuu laboratorio-olosuhteissa hyvin kiintoaineen hienojauhatuksen tutkimiseen. Kappaleessa tarkastellaan planeettamylyn toiminnan teoriaa sekä sivutaan tuoreimpia tutkimustuloksia planeettamylyn skaalaukseen ja jauhatuskuulien liikkuvuuteen liittyen.

Työn kokeellisen osan tarkoituksena on tutkia ligniinin jauhautuvuutta. Jauhatuksella voidaan kasvattaa ligniinin ominaisalaa, jolloin esimerkiksi kemialliset prosessit nopeutuvat faasien välisen kontaktialan kasvaessa. Kokeet suoritetaan planeettamylyllä parametreinä jauhatusaika, myllyn kierrosnopeus ja kuulakoko. Lisäksi tutkitaan ligniinin kylmäsittelyn vaikutusta jauhatustulokseen, sillä lähtöaineen pakastamisella voidaan saavuttaa tuotteen tavoitekokoon pienemmällä energiankulutuksella. Myös hienojauhatuksen vaikutusta ligniinin kemialliseen rakenteeseen tutkittiin, sillä kemiallisilla muutoksilla voi olla merkitystä mahdollisissa ligniinin jalostusprosesseissa. Tavoitteena on hankkia tietoa jauhatusprosessin optimointia varten, jotta energiankulutus saadaan mahdollisimman vähäiseksi.

I KIRJALLISUUSOSA

1 LIGNIINI

Ligniini on yksi kolmesta puu- ja kasvisolujen pääkomponentista, joista kaksi muuta ovat polysakkarideihin kuuluvat selluloosa ja hemiselluloosa. Se on polysakkaridien jälkeen toiseksi yleisin luonnonpolymeeri, ja kasvisoluissa sen määrä vaihtelee solukerroksen mukaan. Tämä on havainnollistettu kuvassa 1, jossa on kasvisolun poikkileikkauksen lisäksi kuvaaja ligniinin massaosuudesta eri solukeroksissa. Ligniiniä on eniten välilamelli (ML) kutsutussa kasvisolujen välisessä tilassa ja primääriseinä (P) kutsutussa uloimmassa soluseinämässä. Siirryttäessä solun sisäpuolella oleviin sekundärikerroksiin (S_1 , S_2 ja S_3) sen massaosuus pienenee voimakkaasti. (Azadi *et al*, 2013)



Kuva 1. Puun kuitusolun poikkileikkaus ja kuvaaja ligniinin massaosuudesta solukeroksissa. Välilamelli (ML), primääriseinä (P) ja sekundärisseinämät (S_1 , S_2 ja S_3) (Azadi *et al*, 2013)

Kasvisolun ulkopinnalla ligniini toimii pääasiassa kuitusoluja yhdessäpitävänä sidosaineena. Lisäksi sillä on myös muita ominaisuuksia esimerkiksi suoja-aineena pilaantumista ja biologisia hyökkäyksiä vastaan sekä UV-säteilyn absorboijana. (Azadi *et al*, 2013). Se myös toimii vettä eristävänä aineena puun sisäisessä veden kuljetuksessa, ja se antaa puulle myös mekaanista tukea. (Sixta, 2006)

Ligniinin määrä puussa vaihtelee lajeittain. Havupuut tuottavat ligniiniä lehtipuista enemmän, ja tavallisesti kuiva-aineen ligniinipitoisuus onkin Azadin *et al*. (2013) mukaan havupuilla 25 – 35 % ja lehtipuilla 18 – 25 %. Ligniinin massaosuudet

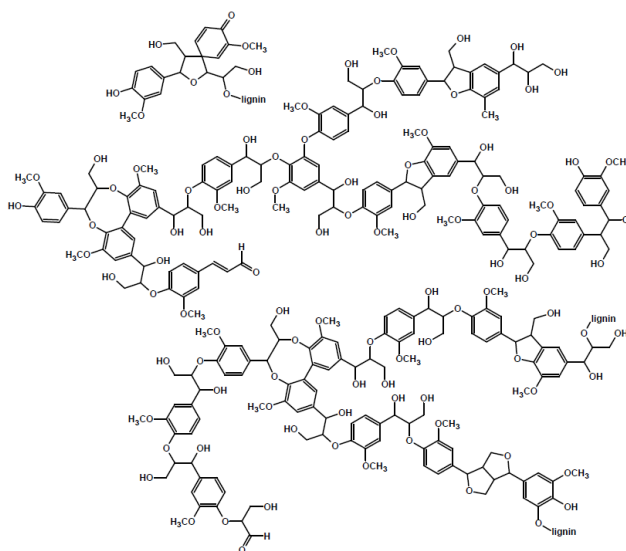
erilaisilla raaka-ainemateriaaleilla on esitetty taulukossa I. Tämän lisäksi ligniinin massaosuus puuyksilön eri osien välillä voi vaihdella huomattavasti (Sixta, 2006).

Taulukko I. Ligniinin massaosuuksia erilaisilla materiaaleilla. (Azadi *et al.*, 2013)

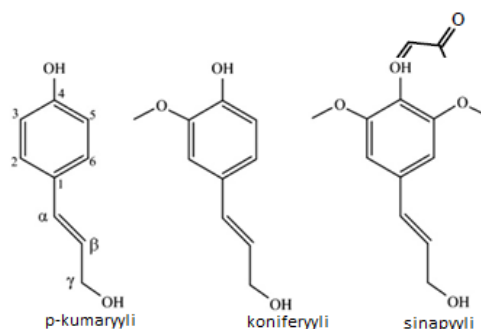
Materiaali	Ligniinin määrä [%]
Havupuut	25-35
Lehtipuut	18-25
Hirssi	19
Vehnän olki	15
Maissintähkä	19
Eukalyptus	18
Bagassi	19

1.1 Kemialliset ominaisuudet

Ligniini on amorfinen luonnonpolymeeri, joka on rakenteeltaan kolmiulotteisesti verkoittunut. Kuvassa 2 on esitetty erään havupuusta erotetun ligniinin rakennetta. Ligniinimolekyylit koostuvat kolmenlaisesta eri fenyylipropaaniyksiköstä: koniferyylialkoholista, sinapyylialkoholista ja p-kumaryylialkoholista. (Rowell, 2005) Niiden kemialliset rakenteet on esitetty kuvassa 3. Rakenneyksiköt ovat ligniinimolekyyleissä satunnaisessa järjestyksessä yhdistyneinä toisiinsa joko eetterisidoksilla (C-O-C) tai kovalenttisilla hiili-hiilisisidoksilla (C-C). Epäsäännöllisen rakenteensa vuoksi ligniini poikkeaa puun kahdesta muusta pääkomponentista. (Alén, 2011a)



Kuva 2. Esimerkki havupuusta eristetyn ligniinin rakenteesta (Holladay *et al.*, 2007)



Kuva 3. Ligniinin perusrakenneyksiköt. Vasemmalla p-kumaryyli, keskellä koniferyyli ja oikealla sinapyyli (muokattu lähteestä Azadi *et al*, 2013)

Perusrakenneyksikköjensä lisäksi ligniinimolekyyleissä on pieni määrä muita funktionaalisia ryhmiä kuten fenoleja, metoksyylejä ja karbonyylejä (Alén, 2011). Ligniininimolekyyleissä on myös valoherkkiä kromoforeja (hydrokinonit, fenylikumaraanit ja katekolit), jotka absorboivat näkyvää valoa ja UV-säteilyä aiheuttaen kemiallisia reaktioita molekyyleihin. Tämä aiheuttaa esimerkiksi kellastumista mekaanisista massoista valmistetuissa papereissa, joiden ligniinipitoisuus on erityisen suurta. Ligniinin aiheuttama kellastuminen on esimerkiksi paperi- ja puuteollisuudessa tärkeä tekijä, jonka vuoksi ligniiniä pyritään poistamaan muusta puuaineksesta. (Forsskähl, 2000)

Ligniinin koostumuksessa esiintyy luontaista vaihtelua puu- ja kasvilajista riippuen. Ligniinit voidaan jakaa tuottajakasvien perusteella kolmeen ryhmään: havupuu-, lehtipuu ja ruohokasviligniineihin. Havupuissa esiintyy tavallisesti gaiasyyliligniiniä, joka koostuu pääosin konifenyylialkoholista (~90%) ja p-kumaryylialkoholista (~10%). Lehtipuiden ligniini on pääosin gaiasyyli-syringyyliligniiniä, joka koostuu koniferyylialkoholista ja sinapyylialkoholista. (Alén, 2011a) Gaiasyyli-syringyyliligniininimolekyyliden rakennosasten suhteelliset osuudet voivat vaihdella niitä tuottaneen puulajin yksilön mukaan, jolloin koniferyyli-sinapyylialkoholi –suhde vaihtelee välillä 4:1 – 1:2. (Rowell, 2005) Myös ruohokasvit tuottavat gaiasyyli-syringyyliksi luokiteltua ligniiniä, vaikkakin ne sisältävät huomattavia määriä myös p-kumaryylialkoholia ja muita aromaattisia yhdisteitä (Alén, 2011a)

Ligniinillä on korkea lämpöarvo. Esimerkiksi Berghelin *et al.* (2013) mukaan puhtailla ligniinipelleteillä on suurempi polttoarvo kuin puhtaasta sahajauhasta

tuotetuilla pelleillä. Saostamalla tuotettujen lähes puhtaiden ligniinipellettien lämpöarvo voi olla 24-27 MJ/kg.

Epäsäännöllisen rakenteensa ja luonnollisen vaihtelunsa vuoksi ligniinin molekyyli­massaa on vaikea tutkia. Sen keskimääräisen molekyyli­massan (m_m) arvioidaan kuitenkin kokeellisten mittausten perusteella olevan välillä 15 000 – 20 000 u. Molekyyli­massan määrittämistä hankaloittaa myös se, että ligniiniä ei ole mahdollista erottaa muista puun komponenteista sellaisenaan, vaan erottaminen aiheuttaa aina muutoksia ligniinin rakenteeseen ja koostumukseen molekyyli­tasolla. (Alén, 2011a)

1.2 Erottaminen puusta ja biomassasta

On olemassa erilaisia menetelmiä erottaa ligniini muusta biomassasta. Erotusmenetelmä vaikuttaa kuitenkin ligniinin laatuun, ja menetelmät voidaan jakaa kahteen ryhmään: (i) prosesseihin, jotka poistavat muun biomassan polysakkaridit jättäen ligniinin liukenemattomana jäännöksenä eli luontaisena ligniininä ja (ii) prosesseihin, jotka hajottavat ligniinin liukoiksi yhdisteiksi, jolloin ligniini poistetaan muusta puuaineksesta liuottimiin. (Azadi *et al*, 2013). Näistä jälkimmäiset menetelmät ovat yleisiä teollisessa mittakaavassa, ja niitä voidaan kutsua teknisiksi ligniineiksi. (Alén, 2011a)

1.2.1 Luontainen ligniini

Luontaisen ligniinin tuottamisessa erottaminen tapahtuu käsittelemällä muut komponentit biomassasta (Azadi, 2013), ja se on kemialliselta koostumukseltaan sekä rakenteeltaan lähimpänä puussa olevaa luonnollista ligniiniä. Sitä voidaan tuottaa kahdella kemiallisella menetelmällä, joista ensimmäisessä muun puuaineksen polysakkaridit hydrolysoidaan 72 % vahvuisella rikkihapolla. Tällöin saadaan niin kutsuttua Klasonin ligniiniä, joka poikkeaa muihin luontaisiin ligniineihin verrattuna eniten puun alkuperäisestä ligniinistä. Toinen kemiallinen tapa on poistaa muut polysakkaridit entsyymeillä, jolloin tuotettua ligniiniä kutsutaan entsyymiligniiniksi. (Rowell, 2005)

Kolmas tapa erottaa luontainen ligniini on jauhaa puuainees hienoksi esimerkiksi vibraattorimyllyllä ja sen jälkeen uuttaa ligniini orgaaniseen liuottimeen. Tällä tavalla tuotettua ligniiniä kutsutaan tavallisesti MWL:ksi (Milled Wood Lignin) tai Björkmanin ligniiniksi. Se on aikaa vievä prosessi, mutta tuottaa rakenteeltaan eniten alkuperäistä muistuttavaa ligniiniä. (Rowell, 2005)

1.2.2 Tekniset ligniinit

Teollisessa mittakaavassa on yleistä hajottaa ligniini kemiallisesti, jolloin se voidaan erottaa muusta puuaineksesta tai biomassasta liuottamalla. Tämänlaisia prosesseja ovat esimerkiksi kaikki kemiallisen paperimassan valmistukseen käytetyt prosessit, joita ovat perinteisesti olleet sulfaattimenetelmä ja sulfiittimenetelmä. (Azadi *et al.*, 2013) Ligniiniä tuotetaan useimmiten paperiteollisuuden sivutuotteena. (Araújo, Grande ja Rodrigues, 2010)

Sulfaattiprosessi on yleisin kemiallisen massan valmistusmenetelmä, ja se käsittää 90 % maailman sellutuotannosta. (Azadi *et al.*, 2013) Menetelmässä puulastut keitetään valkolipeäksi kutsutussa alkalisessa keittoliuoksessa, joka sisältää natriumhydroksidia (NaOH) ja natriumsulfidia (Na₂S). Keiton aikana suurin osa ligniinistä pilkkoutuu ja liukenee muiden sellusta erotettavien komponenttien mukana keittoliuokseen. Käytettyä keittoliuosta kutsutaan mustalipeäksi, joka erotetaan sellusta pesemällä. Tämän jälkeen mustalipeän kiintoainepitoisuus nostetaan 65 – 80 prosenttiin haihduttamalla vettä. Tavallisesti vahvamustalipeän orgaaniset ainekset poltetaan, ja jäljelle jäänyt viherlipeäksi kutsuttu aines jälleenkäsitellään takaisin valkolipeäksi, joka kierrätetään keittoprosessiin uudelleen. (Alén, 2011b)

Sulfaattimenetelmän yleisyydestä johtuen se on ligniinituotannon päämenetelmä. Vaikka suurin osa massanvalmistuksen yhteydessä tuotetusta ligniinistä poltetaan energiaksi tuottamiseksi tehtaalle (Araújo, Grande ja Rodrigues, 2010), sen erottamiseksi mustalipeästä on kehitetty myös muita menetelmiä. Menetelmät voivat perustua esimerkiksi laskemalla mustalipeän pH-arvoa hiilidioksidilla tai hapolla ligniinin saostamiseksi, jonka jälkeen se voidaan suodattaa mustalipeästä. Tällainen menetelmä on esimerkiksi Metson

LignoBoost®, jolla voidaan erottaa mustalipeän kaikesta ligniinistä 50 – 70 %. (Berghel *et al.* 2013) Sulfaattimenetelmällä tuotettuja ligniinejä kutsutaan tavallisesti kraft-ligniineiksi (Alén, 2011b)

Perinteisten menetelmien lisäksi on kehitetty tuoreempia menetelmiä ligniinin erottamiseksi sellusta. Esimerkiksi lähes 5 % maailman sellusta tuotetaan sooda- tai sooda/antrakininomenetelmällä. Menetelmien etuna on se, että niillä voidaan erottaa ligniiniä rikittömästi, ja ne nähdäänkin tärkeinä menetelminä tulevaisuuden biojalostamoiden kehittämisessä. Menetelmien haittapuolena on kuitenkin se, että ligniinin poistoaste sellusta on sulfaattimenetelmää heikompi. (Azadi *et al.* 2013)

Ligniinin tuottamiseksi on kehitetty myös erilaisia organosolv–prosesseiksi kutsuttuja menetelmiä. Näitä menetelmiä voidaan käyttää esimerkiksi pelkän ligniinin erottamiseksi biomassasta, tai niitä voidaan soveltaa uusien sellunvalmistusmenetelmien ja biojalostamojen kehittämiseksi. Menetelmissä käytetään orgaanisia liuottimia, pääasiassa alkoholeja ja orgaanisia happoja. (Alén, 2011b) Menetelmien etuina on rikittömyys ja se, että eri komponentit on mahdollista liuottaa spesifisesti omiin virtoihinsa jo prosessin aikana, mikä lisää prosessin taloudellisuutta ja ympäristöystävällisyyttä. Organosolv–prosesseja ei kuitenkaan ole vielä kaupallisessa käytössä. (Azadi *et al.* 2013)

1.3 Ligniinin hyödyntäminen

Uusiutuvana raaka-aineena ligniiniä voidaan pitää potentiaalisena raaka-aineena biopolttoaineiden ja kemikaalien tuotannossa. (Azadi *et al.* 2013) Ligniinin käyttökohteet voidaan jakaa kolmeen kategoriaan: (i) energiantuotannossa se voidaan polttaa sellaisenaan tai se voidaan jalostaa erilaisiksi polttoaineiksi, (ii) sitä itseään tai siitä johdettuja polymeerejä voidaan käyttää eri tarkoituksiin tai (iii) siitä voidaan jalostaa aromaattisia kemikaaleja. (Holladay, 2007). Ligniinin käyttö eri teollisuudessa riippuukin erotusmenetelmästä, jolla sitä on tuotettu. Nykyisten ligniinituotteiden kehittäminen onkin perustunut lähinnä kraft-ligniinin käyttöön raaka-aineena. (Alén ja Viikari, 2011)

1.3.1 Energiantuotanto

Hiilen lähteenä ligniinillä on potentiaalisia mahdollisuuksia energiantuotannossa fossiilisten polttoaineiden korvaamiseksi. Hyvän polttoarvonsa vuoksi suuri osa tuotetusta ligniinistä poltetaan, jolloin tuotetaan paperitehtaan ja/tai biojalostamon prosesseihin lämpöä, sähköä ja höyryä. (Holladay, 2007) Polttaminen onkin hallitsevin käyttökohde ligniinille. (Azadi *et al.* 2013)

Ligniinistä voidaan myös jalostaa niin kutsuttuja vihreitä polttoaineita tuottamalla siitä synteetikaasua, joka on hiilimonoksidin (CO) ja vetykaasun (H₂) seos. Kaasuunuttaminen tapahtuu katalyyttisesti ja siitä on useita kaupallisia menetelmiä. (Azadi *et al.* 2013) Synteetikaasu toimii esimerkiksi teollisen metanolin sekä dimetyylieetterin (DME) raaka-aineena, ja siitä on mahdollista tuottaa myös muita alkoholeja kuten etanolia (Holladay, 2007). Ligniinistä tuotetulla synteetikaasulla voidaan valmistaa myös Fischer-Tropsch –menetelmällä esimerkiksi biodieseliä (Konttinen ja Oasmaa, 2011). Synteetikaasusta voidaan myös erottaa vetykaasua, jota voidaan käyttää sähköntuotannossa tai hydrausprosesseissa. (Holladay, 2007)

Synteetikaasun tuottamisella on kuitenkin erilaisia rajoitteita. Prosessit tapahtuvat useissa menetelmissä suurissa lämpötiloissa ja korkeissa paineissa. Lisäksi perinteisillä menetelmillä tuotetut ligniinit sisältävät usein prosesseille haitallisia epäorgaanisia aineita kuten rikkiä. (Azadi *et al.*, 2013)

1.3.2 Makromolekyylit

Erotetulle ligniinille sellaisenaan on olemassa erilaisia kaupallisia käyttökohteita dispergointi-, emulsio- ja sidosaineina. Näillä sovellutuksilla on nykyään suuri osuus ligniinin hyödyntämisessä, mikäli ligniinin polttoa ei oteta lukuun. Pienempi osuus ligniinin käyttökohteista ovat erilaiset liimat ja täyteaineet. (Holladay *et al.*, 2007)

Sitä voidaan myös mahdollisesti käyttää tulevaisuudessa erilaisten hiilikuitujen ja synteettisten polymeerien edullisena ja uusiutuvana raaka-aineena. Tämä tarkoittaa sitä, että ligniinimolekyylit pilkkotaan korkeissa lämpötiloissa ja niistä

rakennetaan uusia hiilikuituja. (Holladay *et al.*, 2007) Tällä tavalla tuotetuista hiilikuiduista voidaan valmistaa kestäviä komposiittimateriaaleja. Ligniiniperäisiä hiilikuitukomposiitteja voidaan käyttää urheiluvälineissä, lentokoneissa sekä autoteollisuudessa. (Kadla *et al.*, 2002)

Ligniiniperäisistä polymeereistä voidaan jalostaa muoveja, joilla hyvä mekaaninen kestävyys ja lämmönsietokyky, ja niitä voidaan käyttää esimerkiksi pakkausmateriaaleina tai antibakteerisina kalvoina. Ligniinillä voidaan mahdollisesti tulevaisuudessa korvata karsinogeenistä formadehydiä sisältävät liimat ja muovit. (Holladay *et al.*, 2007)

Ongelmia ligniinin käyttöön makromolekyylisissä yhdisteissä voi aiheuttaa aiheuttaa sen luontainen vaihtelevuus ja puhtaiden raaka-aineen saanti. Esimerkiksi raaka-aine ja käytetty menetelmä vaikuttavat ligniinin koostumukseen ja kemiallisiin ominaisuuksiin. (Holladay, 2007)

1.3.3 Aromaattiset kemikaalit

Koostumuksensa vuoksi ligniinistä voidaan tuottaa erilaisia aromaattisia kemikaaleja. (Holladay *et al.*, 2007). Näistä merkittävin on synteettinen vanilliini, josta 15 % koko maailman tuotannosta on ligniiniperäistä. Vanilliini on yksi vaniljakasvin pääkomponenteista, jota käytetään elintarviketeollisuuden sovelluksien lisäksi raaka-aineena lääke- ja hajusteollisuudessa. Synteettistä vanilliinia valmistetaan ligniinistä hapettamalla (Araújo *et al.* 2010) Muita ligniinin hapetustuotteita ovat syringaldehydi ja vanilliinihappo. Ligniinillä voikin olla merkittävä osuus tulevaisuuden lääketeollisuudessa. (Holladay *et al.* 2007)

Ligniinistä voidaan myös tuottaa aromaattisia monomeereja katkaisemalla molekyylin rakenteen koostavat hiili-hiili- ja eetterisidokset. Tällöin voidaan tuottaa BTX-kemikaaleiksi kutsuttuja bentseeniä, toluenia ja ksyleeniä. Muita ligniinistä pilkottuja tuotteita ovat esimerkiksi fenoli ja erilaiset substituoidut koniferolit. (Holladay *et al.* 2007)

2 KIINTOAINEEEN HIENONNUS

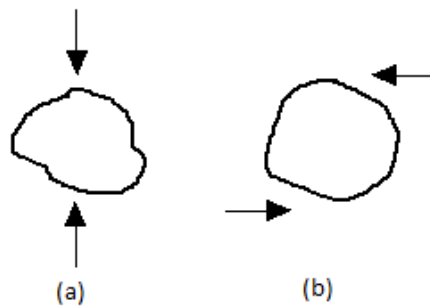
Kiintoaineen hienonnuksen tavoite on pienentää kiintoainepartikkelien kokoa rikkomalla ja/tai leikkaamalla ne pienemmiksi. Kiintoainepartikkelin koolla tarkoitetaan tavallisesti sen keskihalkaisijaa. Hienonnusprosessien tuote sisältää seoksen erikokoisia kiintoainepartikkeleita, joiden kokojakauma muuttuu hienonnusprosessin edetessä. Hienonnus vaikuttaakin pääasiassa partikkelien maksimikokoon, joka pienenee prosessin aikana käytetyistä parametreistä riippuen. Sitä vastoin pienimpien partikkelien hajoamista ei voida estää, vaikkakin sitä on mahdollista minimoida. (McCabe, Smith ja Harriot, 2005)

Partikkelin rikkoutuminen synnyttää suuremman määrän pienikokoisempia partikkeleita, joiden yhteinen pinta-ala on alkuperäisen partikkelin alaa suurempi. Partikkelien määrän kasvun lisäksi hienonnusprosessi vaikuttaa olemassaolevien ja syntyvien partikkelien muotoon ja rakenteeseen, joilla on vaikutusta aineen ominaispinta-alaan. Hienonnuksen tärkeimpänä perusteena onkin kasvattaa kiintoaineen ominaispinta-alaa, joka ilmaistaan pinta-alayksiköllä massayksikköä kohti, ja se saadaan määrittämällä partikkelien yhteispinta-ala ja -massa. (McCabe, Smith ja Harriot, 2005) Pinta-alan kasvattamisen etuna on se, että kiintoainepartikkelit saavat suuremman kontaktin toiseen faasiin kuten nesteeseen tai kaasuun. Tämä tehostaa prosesseja esimerkiksi aineensiirrossa tai kemiallisissa reaktioissa. (Coulson ja Richarson, 1991) Selkeänmuotoisille kuten pallomaisille ja kuutiomaisille partikkeleille on mahdollista määrittää pinta-ala suoraan matemaattisesti, mutta epäsäännöllisen muotoisille kiintoainepartikkeleille se on estimoitava tai erikseen mitattava. (Snow *et al.*, 2008)

Hienonnusprosessit myös tasoittavat kiintoainepartikkelien kokojakaumaa. Toisaalta niitä voidaan myös käyttää kiintoaineiden erotusprosesseina esimerkiksi malmien rikastukseen tai epätoivottujen yhdisteiden poistamiseen. Lisäksi hienojakoisten kiintoaineiden sekoittaminen toisiinsa on helpompaa kuin karkeiden ja isokokokoisten aineiden. (Coulson ja Richarson, 1991)

2.1 Hienonnummekanismi

Hienonnumprosesseissa vaikuttavat mekaaniset voimat, joita ovat (i) iskuvoimat, (ii) paine, (iii) leikkausvoimat ja (iv) kitkavoimat. Iskuvoimien, paineen ja kitkan kohdistuminen partikkeliin on havainnollistettu kuvassa 4. Hienonnummekanismi on kuitenkin monimutkainen tapahtuma, minkä vuoksi on mahdotonta määrittää hienontumisen kannalta merkittävimmät voimat. (Coulson ja Richarson, 1991) Mekaaniset voimat aiheuttavat kappaletta kohtaan rasitusta, joka rikkoo sen pienemmäksi murskeeksi tai jauheeksi. Tätä tapahtuu erityisesti sillä kappaleen alueella, johon johon kohdistuu suurin rasitus (Snow *et al.*, 2008) Hienonnumprosessi aiheuttaa partikkelien rikkoutumisen lisäksi muodonmuutoksia partikkeleille. Ne voivat olla joko palautuvia tai palautumattomia riippuen aineen rakenteesta. (Coulson ja Richarson, 1991)



Kuva 4. Kiintoainepartikkeliin vaikuttavat mekanismit.: (a) isku tai paine, (b) kitka. Nuolet kuvaavat voimien suuntaa (mallinnettu lähteestä Wills, 2006)

Kiintoaineen hienontumiseen vaikuttaa moni tekijä. Tuotteen kokojakauma voi olla riippuvainen esimerkiksi partikkeleihin kohdistuvien iskujen voimakkuudesta ja nopeudesta, hienonnettavan aineen alkuperäisestä kokojakaumasta, elastisuudesta sekä kosteuspitoisuudesta. Partikkelien rikkoutumiseen vaikuttaa myös niiden kovuus ja koko. Kovat ja isot partikkelit vaativat rikkoutuakseen vähemmän energiaa kuin pehmeät ja pienikokoiset. (Coulson ja Richarson, 1991)

Hienonnumprosessin edetessä pitkälle pienimmät partikkelit alkavat liittyä yhteen muodostaen agglomeraatteja. Yhteenliittymiseen vaikuttavat koheesivoimat ja Van der Waalsin voimat. Hienonnumuksen edetessä myös aineen pehmeys kasvaa suhteessa partikkelin kokoon, mikä kasvattaa energian tarvetta partikkelin rikkomiseksi. Näistä seikoista johtuen hienonnum saavuttaa edetessään tiettyä raja-

arvoa, jolloin hienonnuksen prosessi ei vaikuta tai vaikuttaa merkityksettömän vähän kiintoaineen partikkelikokojakaumaan. Jauhatusrajaan vaikuttavat prosessoitava aine ja käytettävä hienonnuksen menetelmä. (Coulson ja Richardson, 1991)

Kiintoaineen hienontamisen yhteydessä pyritään välttämään ali- ja ylijauhautumista. Alijauhautumisessa kiintoainetta jauhetaan liian vähän aikaa tai liian pienellä nopeudella, jolloin tuotteesta tulee liian karkeaa. Ylijauhautuminen taas tuottaa tarpeettoman pientä kiintoainetta, tai jauhautuminen on niin pitkällä, ettei kiintoaine enää hienone. Nämä voidaan korjata suljetulla kierrolla, jossa liian karkeat partikkelit palautetaan esimerkiksi seuralta takaisin ja lyhyellä jauhatusajalla estetään partikkelien ylijauhautuminen. (Wills, 2006)

2.2 Energiankulutus

Kappaleen rikkoutumisesta johtuva kokonaispinta-alan kasvattaminen vaatii työtä, jonka energiantarve riippuu hienontamiseen käytettävän laitteen mekaanisista ominaisuuksista. Nämä vaikuttavat esimerkiksi kiintoaineen liikkeeseen ja siihen kohdistuviin voimiin. (Thomas ja Filippov, 1998) Hienonnuksen prosesseissa onkin tavallisesti kiinnitettävä erityistä huomiota energian käyttöön, sillä ne ovat tavallisesti energiahäviösuhteiltaan heikkoja. Esimerkiksi laboratorio-olosuhteissa tehtyjen mittausten mukaan mekaanisesta energiasta kohdistuu 25 - 60 % prosessoitavaan kiintoaineeseen, ja partikkelien rikkoutumiseen kuluu ainoastaan noin 1 % tehdystä työstä. (McCabe, Smith ja Harriot, 2005) Energiahäviöt kohdistuvat esimerkiksi lämmön, värinän ja äänen syntymiseen (Thomas ja Filippov, 1998)

Hienonnuksen prosessin energiankulutusta ei voida määrittää täsmällisesti, sillä kaikkia energiahäviöitä on mahdotonta ottaa huomioon. On kuitenkin olemassa kolme empiirisesti määritettyä lakia, jotka perustuvat Kapurin yhtälöön

$$dE = -Cx^p dx \quad (1)$$

jossa	E	prosessiin syötettävä energia massayksikköä kohti
	x	partikkelin halkaisija
	C, p	jauhauslaitteesta riippuva vakio.

Vakio C on riippuvainen prosessoitavan aineen kovuudesta sekä vakion p arvosta. (Thomas ja Filippov, 1998)

Yhtälöstä (1) johdetut kolme kiintoaineen hienonnusta kuvaavaa lakia ovat Rittinger, Kick ja Bond, joista hienojauhatuksen energiankulutusta voidaan kuvata parhaimmin Rittingerin ja Bondin lailla. (McCabe, Smith ja Harriot, 2005)

Rittingerin laissa vakion p arvoksi sijoitetaan -2 , jolloin yhtälöstä (1) voidaan integroimalla johtaa yhtälö

$$E = C_R \left(\frac{1}{x_2} - \frac{1}{x_1} \right) \quad (2)$$

jossa C_R Rittingerin lain vakio.

Rittinegrin laki kuitenkin kuvaa lähinnä sitä energiaa, joka kuluu uuden pinnan syntyamiseen prosessin aikana. Tämän vuoksi sen käyttö rajoittuukin lähinnä hienon aineksen jauhamiseen, sillä hienojauhatuksessa pinta-alan kasvu massayksikköä kohti onkin huomattavan korkea.

Bondin laissa vakion p arvoksi sijoitetaan $-3/2$, jolloin integroimalla yhtälö (1) voidaan johtaa yhtälö

$$E = 2C_B \left(\frac{1}{\sqrt{x_2}} - \frac{1}{\sqrt{x_1}} \right) \quad (3)$$

jossa C_B Bondin lain vakio

McCaben, Smithin ja Harriotin (2005) mukaan Bondin laki estimoii todennukaisemmin partikkelien muokkaamiseen kuluva energiaa, ja sillä on laajempi sovellusalue kuin Rittingerin lailla. Kun 80 % tuotteesta läpäisee 100 μm seulan ja partikkelikoon yksikön ollessa mm, voidaan arvo $2C_B$ ilmaista muodossa

$$2C_B = \sqrt{100 \cdot 10^{-3}} W_i = 0.3162 W_i \quad (4)$$

jossa W_i työindeksi

Kullakin materiaalilla on oma kokeellisesti määritetty työindeksinsä. Bondin laki soveltuukin käytettäväksi kun arvona x_1 käytetään lähtöaineen partikkelikokojakaumasta tuotetun kumulatiivisen kuvaajan arvolla 80 % vastaavaa partikkelikokoa ja arvona x_2 tuotteen kumulatiivisen kuvaajan arvon

80 % vastaavaa partikkelikokoa. Yhdistäessä yhtälöt (3) ja (4) muotoutuukin yhtälöksi

$$E = 0.3162W_i \left(\frac{1}{\sqrt{x_2}} - \frac{1}{\sqrt{x_1}} \right) \quad (5).$$

Energiankulutus kuitenkin on täysin käytettävästä jauhatuslaitteesta riippuvainen, ja esimerkiksi Bondin ja Rittingerin lait pätevät pääasiassa vain rumpumaisille myllyille, eikä niitä voida suoraan soveltaa esimerkiksi ultrahienoille jauhimille. Edellämainittujen lakien lisäksi voidaan käyttää myös Hukin lakia, jota käytetään yleisesti kokeellisessa tutkimuksessa. Hukin lakia kuvaa yhtälö

$$E = \frac{-C_H}{x f(x)} dx \quad (6)$$

jossa	C_H	Hukin lain vakio
	$f(x)$	jauhatuslaitteesta riippuva funktio

Hukin laissa vakio C_H ja funktio $f(x)$ on määritettävä kullekin jauhatuslaitteelle kokeellisesti erikseen (Thomas ja Filippov, 1998)

2.3 Hienojauhatus

Tavallisesti jauhatusmyllyt ja hienojauhatusmyllyt jatkojalostavat kiintoaineen lopulliseen kokojakaumaansa. Niissä partikkelit jauhautuvat jauhinkappaleiden, jauhatusastian sekä kiintoainepartikkelien välisten iskujen ja hankauksen vuoksi. Jauhatusprosesseissa mekanismit ovat erittäin sattumanvaraisia, ja niitä voidaan arvioida lähinnä todennäköisyyslakien avulla. Myllyjauhatusta voidaan suorittaa kuivana tai kiintoaine voidaan sekoittaa veden kanssa lietteeksi. Myllyt voivat myös olla panos- tai jatkuvatoimisia laitteita. Systemiin voidaan asentaa myös luokitin, jolla tietyn koon ylittävät partikkelit palautetaan takaisin prosessiin. (Wills, 2006)

Jauhatusmyllyt voidaan karkeasti jakaa kahteen tyyppiin: (i) rumpumyllyihin ja (ii) sekoitinmyllyihin. Rumpumyllyissä jauhatusastiaa pyöritetään akselinsa ympäri ja ne jauhavat tavallisesti karkean kiintoaineen 5 - 250 mm kokoluokista 40 - 300 μm kokoluokkiin. Sekoitinmyllyissä on astian sisällä ravistettava tai

pyöritettävä sekoitin elin, joka välittää energian jauhatukseen. Ne tuottavat tavallisesti hienoa (15 – 40 μm) ja ultrahienoa (<15 μm) jauhetta. (Wills, 2006) Lisäksi on myös olemassa jaon ulkopuolelle jääviä jauhimia, kuten esimerkiksi suihkujauhimet tai vasaramyllyt. (Coulson ja Richardson, 1991)

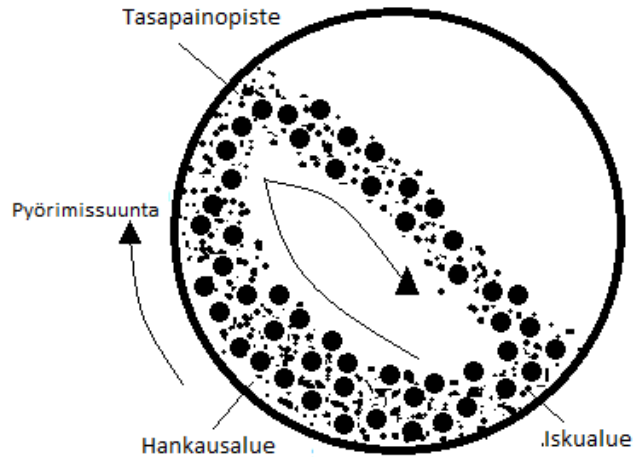
2.3.1 Rumpumaiset myllyt

Rumpumyllyt ovat tavallisesti vaakatasossa olevia sylintereitä, jotka sisältävät irtonaisia jauhinkappaleita. Rumpujen sisäpinta ja jauhinkappaleet ovat tavallisesti terästä tai muuta kulumisenkestävää materiaalia. Karkeammassa jauhatuksessa käytetään jauhinkappaleina tankoja, mutta hienompaa jauhatusta varten käytetään kuulia. Kuulilla on tankoja suurempi ominaispinta-ala, minkä vuoksi ne soveltuvat hyvin hienojauhatukseen. Kuulamylyt ovat tavallisesti kiintoaineen hienontamisessa viimeinen prosessi. (Wills, 2006) Kuulamylyt voivat olla panos- tai jatkuvatoimisia, ja niitä voidaan käyttää kuiva- tai märkäjauhatukseen. (McCabe, Smith ja Harriot, 2005)

Kuulamylyissä kuulat ovat yleensä 12 – 125 mm kokoisia ja ne täyttävät tavallisesti 30 – 50 % rummun tilavuudesta. Kuulien koolla on merkitystä, sillä isommat kuulat rikkovat helpommin karkeaa kiintoainetta, kun taas pienemmät kuulat jauhavat kiintoaineen hienommaksi. Samassa myllyssä voi olla eri kokoisia kuulia sekoitettuna tai erikseen, jolloin isommat kuulat jauhavat syöttöä ja pienemmät kuulat hienontavat tuotteen lopulliseen kokoonsa. (Coulson ja Richardson, 1991)

Prosessin aikana vaakatasossa olevaa rumpua pyöritetään akselinsa ympäri, jolloin rummun sisäseinä nostaa jauhinkappaleet ja kiintoaineen ylös. Pyörimisen synnyttämä keskipakoisvoima pitää kappaleet seinämässä kiinni. (McCabe, Smith ja Harriot, 2005) Saavuttaessaan tasapainopisteen, jossa kappaleita seinämässä kiinni pitävä voima ja painovoima ovat yhtä suuret, kappaleet putoavat alas iskeytyen alas seinämää vasten ja aloittavat nousun uudestaan. Tapahtuma on havainnollistettu kuvassa 5. (Wills, 2006) Kuulat pyörivät myös toistensa yli, jolloin kuulien ja seinämän väliin jäävä kiintoaine jauhautuu hankauksen vuoksi.

Suurin osa jauhautumisesta tapahtuu kuitenkin iskualueella jolloin kuulien iskujen energia rikkoo kiintoainepartikkelit.



Kuva 5. Rumpumyllyn poikkileikkaus prosessin aikana (mallinnettu lähteestä Wills, 2006)

Myllyn pyörimisnopeus on tärkeä muuttuja myllyjauhatuksessa, sillä sen avulla voidaan vaikuttaa partikkelien rikkoutumismekanismiin. Esimerkiksi iskeytymiseen kuluu suhteessa eri määrä energiaa kuin hiertymiseen eri kierrosnopeuksilla.

Pyörimisnopeuden kasvaessa liian suureksi pyörimisen synnyttämä keskipakovoima kasvaa painovoimaa suuremmaksi, jolloin isoimmatkin kuulat pysyvät rummun sisäseinässä kiinni, eivätkä romahda alas. Tätä nopeutta kutsutaan myllyn kriittiseksi nopeudeksi (N_c), joka voidaan vaakatasossa olevalle kuulamyllylle määrittää yhtälöllä

$$N_c = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{g}{R-r}} \quad (7)$$

jossa	N_c	kriittinen pyörimisnopeus
	g	putoamiskiihtyvyyys
	R	myllyn suurin halkaisija
	r	suurimman kuulan halkaisija

Tavallisesti myllyjen pyörimisnopeus on 65 – 80 % kriittisestä pyörimisnopeudesta. (McCabe, Smith ja Harriot, 2005) Nopeuden noustessa myllyn kapasiteetti nousee, mutta vaikutus tehokkuuteen on vähäinen. Pyörimisnopeuden avulla voidaan kuitenkin vaikuttaa partikkelien

rikkoutumismekanismiin. Esimerkiksi iskeytymiseen ja hiertymiseen kuluvan energian suhdetta voidaan muuttaa säätämällä myllyn kierrosnopeutta. Pyörimisnopeutta voidaan pitää pienenä, mikäli myllyä käytetään alhaisella kapasiteetilla. (Wills, 2006)

3 PLANEETTAMYLLY

Planeettamyly on rumpumaisen kuulamylyn kaltainen erikoismylly. Sillä voidaan tuottaa suuri kiihtyvyys, jolloin jauhettavaan materiaaliin voidaan kohdistaa suuri rasitus. (Bernotat ja Schönert, 1988) Se soveltuu hyvin hienojauhaukseen ja ultrahienojauhaukseen. Lisäksi sen muita etuja ovat yksinkertainen käyttö, helppo puhdistettavuus ja kohtuulliset käyttökustannukset. (Rosengrantz, Breitung-Faes ja Kwade, 2011)

Planeettamyly toimii niin kuiva- kuin märkäjauhauksessa, mutta sitä voidaan käyttää vain panostoimisena, sillä sen täyttäminen ja tyhjentäminen jauhatusprosessin aikana on käytännössä mahdotonta. (Rosengrantz, Breitung-Faes ja Kwade, 2011) Sillä on kuitenkin mahdollista jauhaa eri aineita samanaikaisesti, koska siihen voidaan asentaa alustasta riippuen enemmän kuin yksi jauhatusastia (Retsch, 2013).

Planeettamylyä käytetään tavallisesti laboratorio-olosuhteissa kemian-, lääke- ja materiaaliteollisuudessa sen pienen käyttökapasiteettinsa vuoksi. Lisäksi sen käyttö teollisuuden tuotantomittakaavoissa on haasteellista, minkä vuoksi hienojauhauksessa suositaan toisenlaisia myllyjä. (Rosengrantz, Breitung-Faes ja Kwade, 2011)

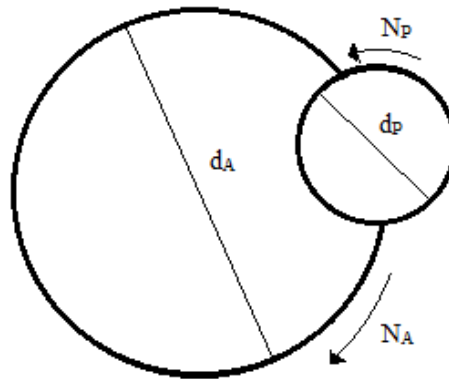


Kuva 6. Retschin planeettamylly PM100 (Muokattu lähteestä Retsch, 2013)

3.1 Toimintaperiaate

Planeettamyllyllä toimintaperiaate on yksinkertainen. Yhtälöstä (6) nähdään, että tavallisella rumpumaisella kuulamyllyllä on rajoitteena putoamiskiihtyvyyteen sidoksissa oleva kriittinen pyörimisnopeus, jota ei ole kannattavaa ylittää. (Coulson ja Richardson, 1991) Planeettamyllyn toimintaperiaate kuitenkin poistaa kriittisen pyörimisnopeuden aiheuttaman rajoituksen antaen sille kyvyn tuottaa korkea jauhatusenergia. (Hiroshi, Kano ja Saito, 2004)

Mylly koostuu kahdesta osasta: pyörivästä alustasta eli niin kutsutusta aurinkokehästä ja vapaasti akselinsa ympäri pyörivästä sylinterinmuotoisesta jauhatusastiasta. Myllyn pyöriessä nopeudella N_A jauhatusastia kulkee alustan ulkokehää pitkin, jolloin epäkeskon vuoksi se pyörii vastakkaiseen suuntaan nopeudella N_P . (Bernotat ja Schönert, 1988) Edellä kuvattu ilmiö on havainnollistettu kuvassa 7.



Kuva 7. Planeettamyllyn periaate. alustan pyörimisnopeus N_A , jauhaturmman pyörimisnopeus N_P , alustan halkaisija d_A , jauhaturmman halkaisija d_P . (Mallinnettu lähteestä Coulson ja Richardson, 1991)

Jauhatusastian kiertäessä alustan ulkokehää sen sisällä olevaan kiintoaineeseen ja jauhinkappaleisiin kohdistuu keskipakoisvoima, joka aiheuttaa rummun sisälle Coriolis-ilmiön (Retsch, 2013). Tällöin jauhaturmman sisälle syntyy samanlainen tilanne kuin kuulamyllyssä kuten kuvassa 5 (Bernotat ja Schönert, 1988). Pyörivän jauhaturmman sisäpinta kuljettaa kappaleet aurinkokehän keskipistettä kohti, kunnes tasapainopisteessä ne romahtavat keskipakoisvoiman vaikutuksesta takaisin ulompaa pistettä kohti aloittaen kierroksen uudelleen. Painovoimalla on vaikutusta kappaleisiin edelleen prosessin aikana, mutta sitä ei yleensä oteta huomioon, sillä se on merkityksettömän vähäinen verrattaessa keskipakoisvoiman suuruuteen. (Coulson ja Richardson, 1991)

Planeettamyllyn käytön yhteydessä voidaan puhua sille erityisestä kierroslukusuhteesta (k), jolla tarkoitetaan jauhatusastian kierrosten määrää alustan kiertäessä itsensä ympäri. Kierroslukusuhte voidaan määrittää yhtälöllä

$$k = \frac{N_P}{N_A} \quad (8)$$

jossa	k	kierroslukusuhte
	N_P	jauhatusastian pyörimisnopeus
	N_A	myllyn pyörimisnopeus

(Rosengrantz, Breitung-Faes ja Kwade, 2011) Esimerkiksi kierroslukusuhte $k=-2$ voidaan esittää myös muodossa 1:-2 tarkoittaen, että alustan pyörähtäessä yhden kierroksen jauhatusastia pyörähtää kaksi kertaa itsensä ympäri. Tavallisesti

esimerkiksi planeettamylyjä valmistavan Retschin myllyissä kierroslukusuhdetta käytetään välillä -3 ja -1. (Retsch, 2013)

Jauhatusastian kiertäessä kehää sen sisäpuolella olevalle kiintoaineelle kohdistuva keskipakoisvoima (F_A) voidaan esittää yhtälöllä

$$F_A = m \frac{d_A}{2} (2\pi N_A)^2 \quad (9)$$

jossa F_A alustan pyörimisen aiheuttama keskipakoisvoima
 m kiintoaineen massa

Myös jauhatusrummun pyörimisestä syntyy samansuuruinen keskipakoisvoima (F_P), joka voidaan esittää yhtälöllä

$$F_P = m \frac{d_P}{2} [2\pi(N_P + N_A)]^2 \quad (10)$$

jossa F_P astian pyörimisen aiheuttama keskipakoisvoima

Koska voimat ovat samansuuruiset ($F_A = F_P$), voidaan yhtälöistä (9) ja (10) johtaa yhtälö

$$m \frac{d_A}{2} (2\pi N_A)^2 = m \frac{d_P}{2} [2\pi(N_P + N_A)]^2 \quad (11)$$

Koska kierrosnopeuksien suhde $k = N_P/N_A$, voidaan yhtälö (9) johtaa muotoon

$$k = \pm \sqrt{\frac{d_A}{d_P}} - 1 \quad (12)$$

Yhtälöstä (10) nähdään, että vain pyörimisalustan ja jauhatusastian pohjien halkaisijoiden mittasuhteita muuttamalla voidaan vaikuttaa kierroslukusuhteeseen k . Kierroslukusuheen avulla voidaan välillisesti alustan pyörimisnopeutta muuttamalla vaikuttaa jauhatusastian pyörimisnopeuteen (Coulson ja Richardson, 1991)

3.2 Toiminnan säätäminen

Planeettamylyn toimintaparametrien säätämiseen on eri tapoja. Yksinkertaisimpia tapoja ovat alustan kierrosnopeuden säätö, jauhatusaika sekä erikokoisten jauhatustasioiden ja -kuulien käyttö. Myös alustan halkaisija voidaan ottaa huomioon toimintaparametrinä. Lisäksi toimintaan vaikuttavat myös jauhatuskuulien ja jauhettavan kiintoaineen täyttömäärät ja -suhteet, sekä jauhatuskuulien materiaali. (Hiroshi, Kano ja Saito, 2004; Rosengrantz, Breitung-Faes ja Kwade, 2011)



Kuva 8. Planeettamylyn erikokoisia jauhatustasioita sekä jauhatuskuulia eri halkaisijoilla ja materiaaleina. (Muokattu lähteestä Retsch, 2013)

Planeettamylyn toimintaa tutkittaessa avaintekijänä pidetään kuulien synnyttämää iskuenergiaa sillä se korreloi jauhatusteeseen, ja auttaa esimerkiksi myllyn mitoituksessa. Eri tekijöiden vaikutusta kuulien synnyttämään iskuenergiaan ovat tutkineet Hiroshi, Kano ja Saito (2004). Kuulien liikkuvuus on myös partikkeleihin kohdistuvan energian kannalta merkittävä tekijä. Esimerkiksi Rosengrantz, Breitung-Faes ja Kwade (2011) ovat tutkineet kuulien täyttösuhteen ja myllyn pyörimissuhteen vaikutusta kuulien liikkuvuuteen

Kierrosnopeuden kasvattamisella ja jauhatusajalla on selkeä vaikutus jauhautuvuuteen, sillä niiden kasvattaminen tuottaa myös suuremman iskuenergian. Jauhatusastian mitoista sen pohjan halkaisijalla on suurin merkitys jauhautuvuuteen. Kasvattamalla astian halkaisijaa kuulien ”putoamismatka” laidasta laitaan kasvaa, jolloin myös iskuenergia kasvaa. Astian syvyyden muutoksella taas ei ole suoranaista vaikutusta, vaan sen vaikutus on epäsuora. Syvyyden lisääminen kasvattaa astian tilavuutta mahdollistaen suuremman syötön määrän panosta kohden tai suuremman kuulien täyttömäärän. Tällöin niiden

yhteenlaskettu kokonaisiskuenergia kasvaa. Myös alustan halkaisijan kasvattaminen nostaa iskuenergiaa, ja erot erikokoisten alustojen välillä korostuvat varsinkin suurilla kierrosnopeuksilla. (Hiroshi, Kano ja Saito, 2004)

Kierrosnopeuksien lisäksi liikkuvuuteen vaikuttaa kuulien täyttö suhteessa astian tilavuuteen. Alhaisella täyttösuhteella kuulat eivät irtoa astian seinämästä, vaan vierivät toistensa yli takaisin lähtöpisteeseen, eikä putoamisen synnyttämää iskeytymistä tapahdu. Tällöin iskuvoimien sijasta astiassa tapahtuu jauhautumista vain kitkavoimien vaikutuksesta. Suuremmilla täyttösuhteilla kuulat pakottavat tilanpuutteen vuoksi toisensa sellaisiin asemiin, joissa ne irtoavat astian seinämästä ja iskeytyvät toiselle puolelle astiaa. (Rosengrantz, Breitung-Faes ja Kwade, 2011)

Kokeellisten tutkimusten perusteella kierroslukusuhteen muutos alueella $-3 < k < -1$ ei vaikuta jauhatuskuulien liikkuvuuteen astian sisällä, vaan niiden liikeradat pysyvät samoina riippumatta kierroslukusuhteesta. (Rosengrantz, Breitung-Faes ja Kwade, 2011) Kierroslukusuhteen muutos vaatii kuitenkin aina vähintään astian tai alustan mittojen muuttamista (yhtälö 11), joten sitä muuttamalla voidaan vaikuttaa jauhattavaan materiaaliin kohdistuvaan iskuenergiaan ja siten kiintoaineen jauhatuvuuteen. (Hiroshi, Kano ja Saito, 2004)

II KOKEELLINEN OSA

4 TYÖN TARKOITUS

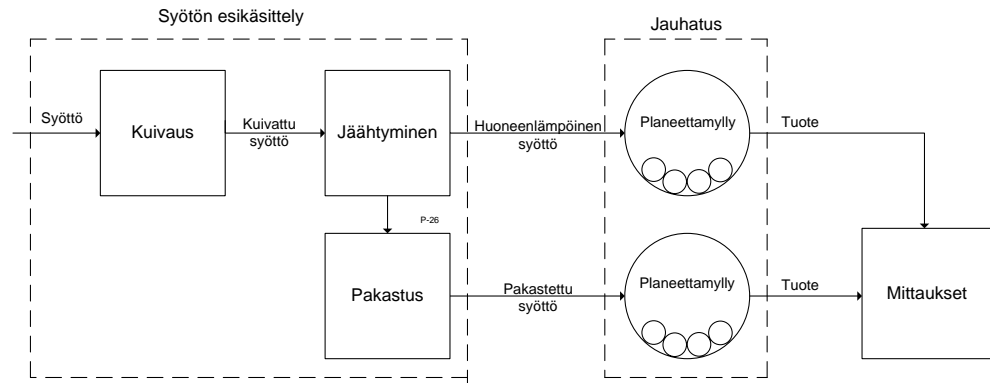
Koska ligniinin ominaispinta-alaa saadaan kasvatettua jauhatuksella, kokeellisen osan tarkoituksena oli tutkia ligniinin jauhautumista planeettamylyllä käyttäen ja eri parametrien vaikutusta sen jauhautuvuuteen. Tutkimuskysymyksiä olivatkin

- Miten helposti ligniini jauhautuu planeettamylyllä ajan funktiona?
- Onko ligniinin kylmäkäsittelyllä vaikutusta jauhatustulokseen?
- Miten paljon eri parametrit vaikuttavat loppupartikkelikokoon?
- Vaikuttaako hienojauhaus ligniinin kemialliseen koostumukseen?

Jauhatuskokeet jakautuivat kahteen koesarjaan. Ensimmäisessä koesarjassa jauhautuvuutta tutkittiin jauhatusajan muutoksella, ja lisäksi tarkoitus oli tutkia kylmäkäsittelyn mahdollista vaikutusta ligniinin jauhautuvuuteen. Oletuksena kylmäkäsittelytestissä on, että pakastettu syöttö jauhautuu huoneenlämpöistä helpommin. Ensimmäisen koesarjan tulosten perusteella valittiin parametrit seuraavaan koesarjaan, joiden tarkoitus oli selvittää valittujen parametrien vaikutus ligniinin jauhautuvuuteen. Syötön ja tuotteiden partikkelikoot mitattiin laserdiffraktiospektrometrissä jauhatuksen arviointia varten. Lisäksi tehtiin erillinen jauhatuskoe, jonka tarkoitus oli selvittää jauhatuksen vaikutus ligniinin pintaan molekyyllitasolla tekemällä syötölle ja jauhatustuotteelle FTIR-analyysi.

5 KOELAITTEISTO JA MITTAUSTEN SUORITUS

Kokeet jakautuivat kolmeen päävaiheeseen: syötön esikäsittelyyn, jauhatukseen ja jauhatustuotteiden mittauksiin. Koejärjestelyjen yksinkertaistettu lohkokaavio on esitetty kuvassa 9.



Kuva 9. Lohkokaavio koejärjestelyistä.

5.1 Syöttö ja syötön valmistelu

Kokeissa syöttönä käytettiin kaupallista kraft-ligniiniä. Rakenteeltaan se on tummaa ja paakkuuntumatonta jauhetta, joka nähdään kuvassa 10 vasemmalla. Syötön esitiedot tuottajan mukaan on esitetty taulukossa II. Näiden lisäksi syötöstä mitattiin kosteuspitoisuus, partikkelikokojakauma ja partikkelien pinnan kemiallinen koostumus. Kosteuspitoisuus mitattiin punnitsemalla syöttö kuivaamattomana ja kuivattuna. Partikkelikokoanalyysi tehtiin Beckman Coulter LSTM 13320-laitteen Tornado-moduulilla ja pinnan kemiallinen koostumus PerkinElmer FrontierTM FT-IR-laitteella. Partikkelikokoanalyysin tuloksista piirrettiin myös kumulatiivinen kokojakauma, joka on esitetty kuvassa 11. Syötön mitattu kosteuspitoisuus ja partikkelien mediaanikoko on esitetty taulukossa II.

Taulukko II. Tuottajan tuotetiedot kraft-ligniinistä ([1]Sigma-Aldrich, 2013) ja mitatut esitiedot

Moolimassa ¹ [u]	Epäpuhtaudet ¹	pH ¹	Vesiliukoisuus ¹	Kosteuspitoisuus [%]	mediaanikoko [µm]
~10 000	4 % rikkiä	10,5	Kyllä	6.1	91.07

Ennen kaikkia jauhatuskokeita ligniini kuivattiin uunissa. Kuivauksen jälkeen ligniinin annettiin jäähtyä suljetussa astiassa huoneenlämpöiseksi (~ +20 °C). Se jaettiin kahdeksi syötöksi, joista toinen syöttö pidettiin huoneenlämpöisenä ja toinen pakastettiin (-20 °C) lämpötilaan, jollaisina ne myös jauhettiin.

5.2 Jauhatuskokeet

Jauhatuskokeet suoritettiin yksipanoksisella Retsch 100 PM-planeettamylyllä. Myllyn halkaisija (d_A) oli 0.141 m, ja kierroslukusuhte (k) oli -2. Jauhatusastianä käytettiin 250 ml kokoista astiaa ja jauhinkappaleina metallikuulia. Kokeissa oli käytössä kahta eri kuulakokoa, joiden määrät pidettiin vakioina: halkaisijoiltaan 20 mm kuulia oli 12 kappaletta ja halaisijoiltaan 10 mm kuulia oli 100 kappaletta.

Kaikissa partikkelikokoanalyysiä varten suoritetuissa jauhatuskokeissa kuivatulle ligniinille tehtiin kolme rinnakkaisjauhatusta 10 g panoksina, jotka syötettiin kuulien kanssa jauhatusastiaan. Jauhatuksen jälkeen rinnakkaispanosten tuotteet sekoitettiin varovasti keskenään.

Sarjan I jauhatuskokeissa tutkittiin ligniinin jauhatuvuutta ajan funktiona ja kylmäkäsitelystä vaikutusta. Kokeissa myllyn pyörimisnopeus (N_A) ja kuulakoko (d_k) olivat vakioita. Kierrosnopeudeksi säädettiin 200 rpm ja kuulina käytettiin 20 mm kuulia. Koesarjassa I jauhatuskokeita suoritettiin kahdeksan: sekä huoneenlämpöiselle että pakastetulle syötölle tehtiin neljä jauhatusta ajoilla (t) 15 s, 30, 60, ja 120 s.

Koesarjan I tulosten perusteella syöttönä käytettiin koesarjassa II vain kuivattua huoneenlämpöistä ligniiniä. Parametreiksi koesarjaan valittiin myllyn pyörimisnopeus ja kuulakoko. Kokeita suoritettiin neljä, ja niissä pyörimisnopeutta kasvatettiin arvosta 200 rpm arvoon 400 rpm ja kuulakokoa pienennettiin arvosta 20 mm arvoon 10 mm. Jauhatusaika pidettiin vakiona 60 s. Koesarjan II parametrien arvot on esitetty taulukossa III.

Taulukko III. Koesarjan II parametrien arvot. Jauhatusaika 60 s.

Koe	d_k [mm]	N_A [rpm]
1	20	200
2	10	200
3	20	400
4	10	400

Koesarjojen I ja II lisäksi suoritettiin yksittäinen jauhatuskoe. FTIR-mittauksia varten jauhettiin kuivattua huoneenlämpöistä ligniiniä kaksi 10 g panosta vakiojauhatusajalla 120 s ja vakiopyörimisnopeudella 400 rpm.

5.3 Analyysit

Partikkelikokoanalyysi analysoitiin laserdiffraktiomenetelmällä molemmille koesarjoille. Analyysi tehtiin Beckman Coulter LS™ 13320-laitteen Tornado-moduulilla. Kuivaa jauhatustuoteta syötettiin ~10 g analyysilaitteen näyteastiaan, ja laitteen imupaineeksi säädettiin 147 Pa. Partikkelikojakaumien määrittämistä varten käytettiin Fraunhoferin approksimaatiomenetelmää.

Infrapunaspektrometrianalyysi suoritettiin PerkinElmer Frontier™-laitetta käyttäen syötölle sekä hyvin jauhetulle ligniinille, joka oli jauhettu 60 s ajan, 400 rpm kierrosnopeudella ja 10 mm kuulakoolla. Kokeet suoritettiin KBr-tablettimenetelmällä (kaliumbromidi). Tablettia varten mitattiin 3 g näytettä ja 200 g KBr-jauhetta, jotka sekoitettiin keskenään. Seos puristettiin tablettiksi 8000 kPa:n paineessa 2 min ajan. Syötöstä valmistettiin kaksi tablettia ja erittäin hienoksi jauhetusta ligniinistä kaksi tablettia, joille kullekin suoritettiin FTIR-analyysi.

6 MITTAUSTULOKSET JA TULOSTEN ESITTELY

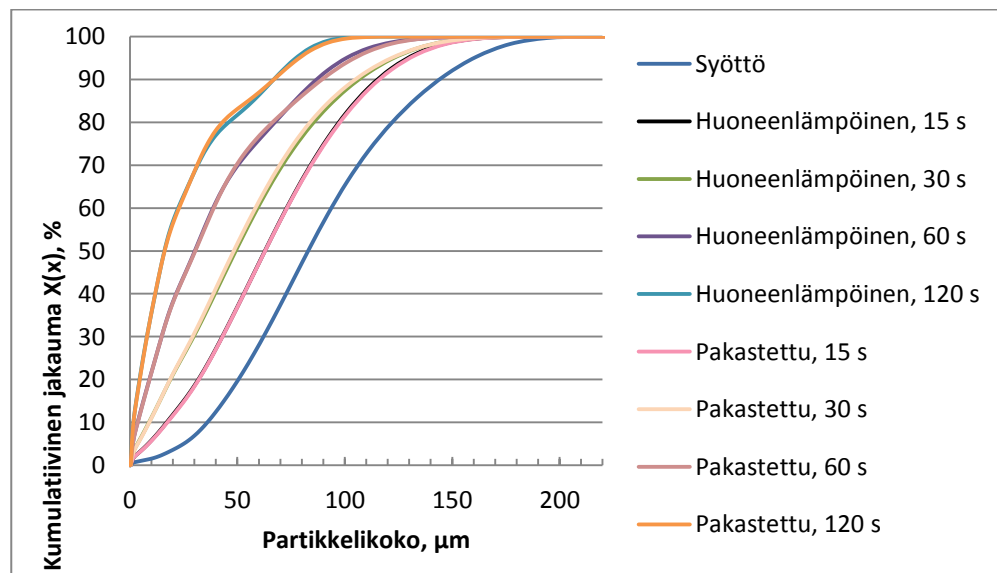
Planeettamylyllä jauhaminen synnytti ligniinin silminnähtäviä muutoksia. Erittäin hienoksi jauhettuna ligniini oli syöttöön verrattuna selkeästi vaaleampaa, ja siihen muodostui herkemmin agglomeraatteja, jotka johtuivat pienten partikkelien välisistä sähköisistä vetovoimista. Kuvassa 10 nähdään vasemmalla puolella ja käsittelemätöntä syöttöä ja esimerkkinä oikealla puolella 60 s ajan, 400 rpm kierrosnopeudella ja 10 mm kuulakoolla erittäin hienoksi jauhettua tuotetta.



Kuva 10. Vasemmalla puolella käsittelemätön syöttö ja oikealla puolella erittäin hienoksi jauhettua ligniiniä

6.1 Jauhautuvuuden ja kylmäkäsitteilyn testaus

Syötön ja koesarjan I jauhatustuotteiden partikkelikokoanalyysien tuloksista piirrettiin kumulatiiviset partikkelikokojakaumat, jotka on esitetty kuvassa 11.



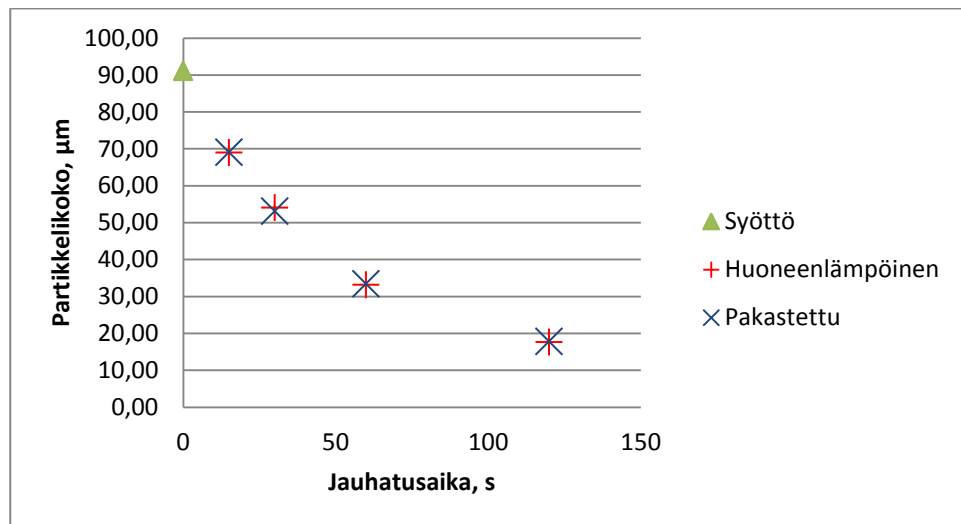
Kuva 11. Syötön ja koesarjan I jauhatustuotteiden kumulatiiviset jakaumat eri jauhatusajoilla jauhettaessa ligniiniä 20 mm kuulilla ja 200 rpm pyörimisnopeudella

Koesarjan I jauhatustuotteiden kumulatiivisista jakaumista määritettiin tuotteiden mediaanikoot ($x_{50,m}$), jotka vastaavat kumulatiivisen jakauman arvoa 50 %. Tulokset on esitetty taulukossa IV.

Taulukko IV. Syötön ja koesarjan I jauhatustuotteiden mediaanit eri jauhatusajoilla eri jauhatusajoilla jauhettaessa ligniiniä 20 mm kuulilla ja 200 rpm pyörimisnopeudella

t [s]	X _{50,m} [µm]	
	Huoneenlämpöinen	Pakastettu
0	91.07	91.07
15	68.95	69.05
30	54.05	53.07
60	33.14	33.38
120	17.63	17.76

Käsitlemättömän syötön ja jauhatuskoesarjan I tuotteiden mediaanien arvoista piirrettiin jauhatusajan funktiona kuvaajat, jotka on esitetty kuvassa 12.

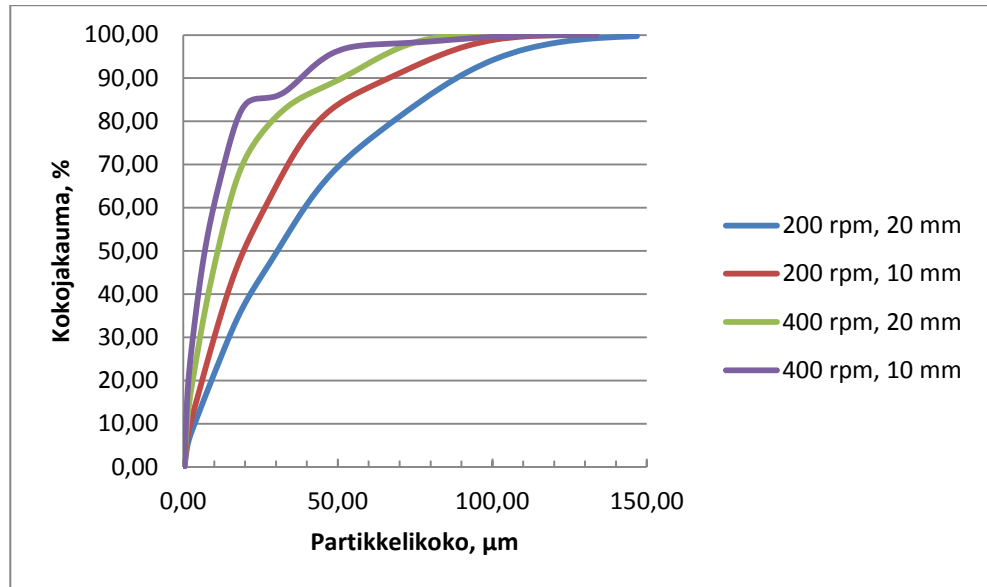


Kuva 12. Syötön ja koesarjan I jauhatustuotteiden kokojakaumien mediaanit eri jauhatusajoilla jauhettaessa ligniiniä 20 mm kuulilla ja 200 rpm:n pyörimisnopeudella

Koska huoneenlämpöisenä ja pakastettuna jauhetun ligniinin tuotteissa ei havaitu merkittävää eroa, päätettiin käyttää syöttönä vain huoneenlämpöistä ligniiniä koesarjassa II. Lisäksi tulosten perusteella jauhatusaika 60 s tuotti riittävän kokoista tuotetta, joten se valittiin vakioajaksi koesarjaan II. Parametreiksi koesarjaan II valittiin myllyn pyörimisnopeus ja kuulakoko, jotka toimivat vakioina koesarjassa I.

6.2 Jauhatusparametrien tutkiminen

Koesarjan II eri jauhatusparametreillä saatujen tuotteiden kumulatiiviset parikkelikokojakaumat on esitetty kuvassa 13.



Kuva 13. Koesarjan II partikkelikokoanalyysien kumulatiiviset jakaumat. Jauhatusaika oli 60 s ja syöttö huoneenlämpöistä

Koesarjan II jauhatustuotteiden kumulatiivisista jakaumista määrittiin mediaanikoot, joista suoritettiin koneellisesti regressioanalyysi käyttämällä koesarjan II parametrejä toisistaan riippumattomina muuttujina. Analyysissä määritettiin kertoimet lineaariseen yhtälöön, jolla tuotteen mediaanikoko voidaan laskennallisesti määrittää kierrosnopeuden ollessa välillä 200 – 400 rpm ja kuulakoon ollessa välillä 10 – 20 mm. Lisäksi määritettiin P-arvot, joilla voidaan arvioida muuttujien merkitsevyyttä. Lineaarisen mallin kertoimet ja P-arvot on esitetty taulukossa V.

Taulukko V. Koesarjan II tuloksille tehdyn lineaarisen regressiomallin kertoimet ja muuttujien P-arvot.

Muuttuja	Kerroin	P-arvo
pystyakselin leikkauspiste	32.4432	0.1550
d_K	0.8270	0.2678
N_A	-0.08728	0.1329

Regressioanalyysistä saatujen kertoimien avulla muodostettiin regressioanalyysin perusyhtälö (12), jolla tuotteen mediaanikoko voidaan laskennallisesti määrittää koesarjan II olosuhteiden rajoissa

$$\frac{x_{50}}{\mu\text{m}} = \frac{0,82701}{\text{mm}} d_k - \frac{0,08728}{\text{rpm}} N_A + 32,44 \quad (12)$$

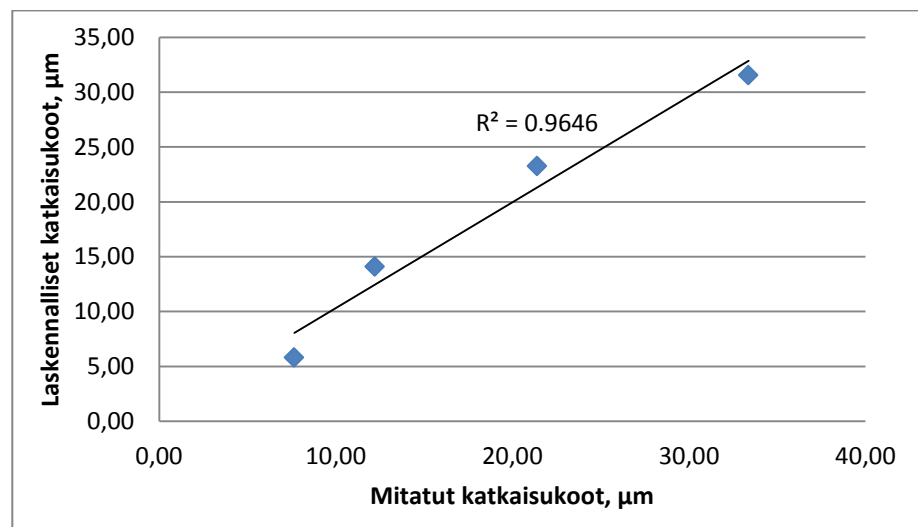
Jossa x_{50} tuotteen mediaanikoko.

Koesarjan II jauhatustuotteiden mitatut mediaanikoot ja regressioanalyysin perusyhtälöllä (12) lasketut mediaanikoot on esitetty taulukossa VI

Taulukko VI. Koesarjan II jauhatustuotteiden mitatut mediaanikoot

Koe	Mitattu $x_{50,m}$ [μm]	Laskettu $x_{50,m}$ [μm]
1	33.38	31.53
2	21.41	23.26
3	12.22	14.07
4	7.65	5.8

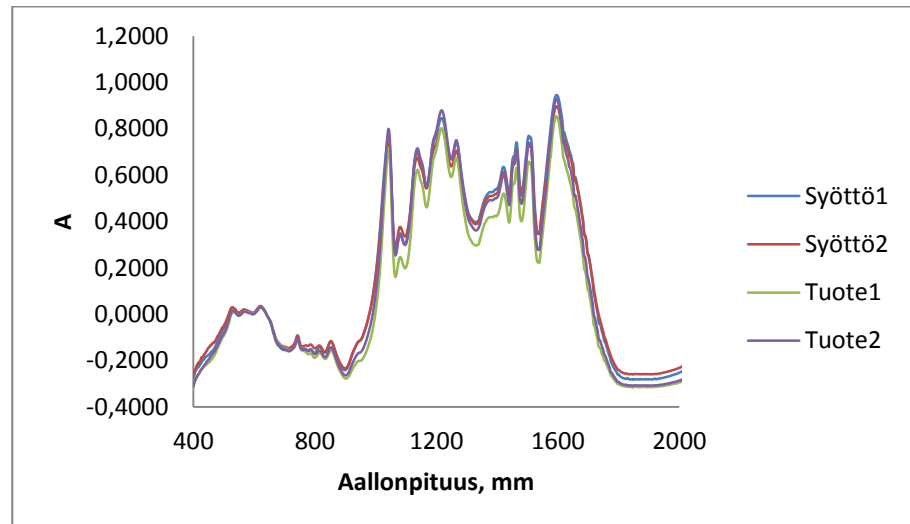
Mallin hyvyyttä tutkittiin piirtämällä mitattujen ja laskettujen mediaanikokojen arvoista regressiosuora, jossa vaaka-akselilla ovat mitatut mediaanikoot ja pystyakselilla lasketut mediaanikoot. Samalla määritettiin laskettujen arvojen poikkeamaa mitatuista arvoista ilmaiseva korrelaatiokerroin (R^2), joka oli 0.9646. Regressiosuora on esitetty kuvassa 14.



Kuva 14. Koesarjan II tuloksista piirretty regressiosuora. Jauhatusaika oli 60 s ja syöttö huoneenlämpöistä

6.3 FTIR-mittaus

Syötölle ja erittäin hienoksi 60 s ajan, 400 rpm kierrosnopeudella ja 10 mm kuulakoolla jauhetulle ligniinille suoritettiin FTIR-analyysi kemiallisten muutosten tutkimiseksi. Tulokset on esitetty kuvassa 15.



Kuva 15. Syötön ja hienoksi jauhetun tuotteen FTIR-analyysin tulokset

7 TULOSTEN TARKASTELU

Työn tarkoitus oli tutkia ligniinin jauhautuvuutta sen partikkelikoon pienentämiseksi ja ominaispinta-alan lisäämiseksi planeettamyllyjauhatuksella. Partikkelikoon pienentämisellä saadaan ligniinijauheesta tasalaatuista ja ominaispinta-alan kasvattamisella saadaan lisättyä faasien välistä reaktiopinta-alaa, mikä lyhentää kemiallisissa prosesseissa tapahtuvaa reaktioaikaa.

Koesarjassa I tutkittiin ligniinin jauhautuvuutta ajan funktiona ja kylmäkäsittelyn vaikutusta siihen. Jauhatusajat olivat 15 s, 30 s, 60 s ja 120s, ja syöttöinä käytettiin kuivattua huoneenlämpöistä ja kuivattua pakastettua ligniiniä. Kokeissa oli vakiokierrosnopeus 200 rpm ja vakiokuulakoko 20 mm. Kuvasta 11 nähdään jauhatustuotteiden kumulatiiviset jakaumat, joista voidaan todeta partikkelikojakauman selvä muuttuminen partikkelien pienentyessä jauhatusajan kasvaessa. Myös taulukosta IV ja sen arvoista piirretystä kuvaajista kuvassa 12 nähdään mediaanikoon selvä pienentyminen ja muutoksen

hidastuminen jauhatusajan kasvessa. Vaikka koesarjan tulosten perusteella ligniini jauhoutuikin hyvin, vaikuttaa kuvan 12 perusteella siltä, että ligniini ei saavuttanut loppujauhautumistaan koesarjojen aikana vaan se pienenee kohtuullisen paljon jauhatusajan kasvaessa yli 120 s.

Vertailtaessa huoneenlämpöisen ja pakastetun syötön eroja kuvassa 11 nähdään, etteivät huoneenlämpöisen ja pakastetun syötön jauhatustuotteiden kumulatiiviset jakaumat eroa toisistaan. Myöskään mediaanikokojen suhteen ei havaita merkittävää eroa näiden kahden välillä tarkasteltaessa taulukon IV arvoja ja kuvaajien eroja kuvassa 11. Tulosten perusteella ligniinin pakastaminen ennen jauhatusta ei vaikuta jauhatustuotteen kokoon. Huoneenlämpöisen syötön ja pakastetun syötön jauhatustuotteiden samankaltaisuuden vuoksi päätettiin koesarjassa II käyttää vain kuivattua huoneenlämpöistä ligniiniä.

Koesarjassa II tutkittiin kuulakoon ja kierrosnopeuden muutoksien vaikutusta loppujauhautuvuuteen neljän pisteen koesarjaa käyttäen (taulukko III). Kuvasta 13 nähdään eri parametrien arvojen antavan hyvin erilaisia tuotekokoja. Mediaanikoista tehdyn lineaarisen regressioanalyysin perusteella kuulakoon kerroin lineaarisessa regressiomallissa (yhtälö 12) on positiivinen, jolloin pienempien kuulien käyttäminen jauhatuksessa pienentää myös jauhatustuotteen mediaanikokoa. Tämä johtuu siitä, että pienillä kuulilla isompiin kuuliin verrattuna on suurempi kontaktipinta-ala jauhettavaan tuotteeseen, jolloin ne siirtävät tehokkaammin energiaa partikkelien rikkoutumiseen. Kierrosnopeuden kerroin on negatiivinen, jolloin kierrosnopeuden kasvattaminen vastaavasti pienentää tuotteen kokoa. Tämä johtuu siitä, että kierrosten nopeutuessa partikkelien rikkoutumiseen kohdistuu enemmän energiaa kuin hitaammilla kierroksilla samassa ajassa. Tuloksia voidaan pitää näiltä osin loogisina.

Taulukosta V nähdään, että regressioanalyysistä määritetyt P-arvot olivat kuulakoolla 0.2678 ja kierrosnopeudella 0.1329. Merkittävää eroa P-arvojen välillä ei kuitenkaan ole, vaan molempien voidaan todeta vaikuttavan osaltaan ligniinin hienontumiseen. Kuvassa 14 on esitetty koesarjan mitattujen ja regressiomallilla laskettujen mediaanien greatim-vertailu regressiosuoran avulla. Pisteet osuvat lähelle piirrettyä regressiosuoraa myös kuvassa näkyvä korrelaatiokerroin (R^2) on 0.9646, joka osoittaa mallin olevan luotettava.

Analyysin perusteella yhtälöä (12) voidaan käyttää planeettamyllyjauhatuksessa tuotteen mediaanikoon ennustamiseen kuulakoolla 10 – 20 mm ja kierrosnopeudella 200 – 400 rpm.

Kuvasta 15 nähdään FTIR- analyysistä tulostetut spektrit syötöstä ja hienoksi jauhetusta ligniinistä. Näytteiden tulokset ovat hyvin samankaltaisia keskenään, ja esimerkiksi kuvaajien muodoissa ei ole merkittäviä eroja. Kuvaajissa on kuitenkin lieviä tasoeroja, minkä voi havaita vertaamalla tuotenäytteen 1 kuvaajaa muiden näytteiden kuvaajiin. Tasoerot eivät kuitenkaan ole merkittäviä, eikä yhdelläkään näytteellä ole esimerkiksi ylimääräisiä piikkejä muihin näytteisiin verrattuna. FTIR-analyysillä ei löydetty merkittäviä eroja syötön ja tuotteen välillä, joten tuloksien perusteella voidaan todeta, ettei hienojauhatus synnyttänyt merkittäviä kemiallisia muutoksia ligniinin rakenteeseen.

Mittaus tulokset ovat olleet hyvin johdonmukaisia, joten mittausvirheitä voidaan pitää hyvin vähäisinä. Merkittävin virhe analyyseissä ovat todennäköisimmin aiheutunut FTIR-analyysiä varten tehtyjen KBr-tablettien valmistuksesta. Niissä ligniini altistui puristus paineelle 2 minuutin ajan, mikä mahdollisesti tuottaa virhettä analyysin tuloksiin.

Jatkossa tehtäviin vastaaviin kokeisiin suositellaan käytettäväksi laajempaa mittausaluetta jauhatusajalle, kuulakoolle ja kierrosnopeudelle. Jauhatusajalle suositellaan etsittävän piste, jonka jälkeen tuotteen partikkelikoko ei enää pienene. Kuulilla suositellaan käytettävien mahdollisuuksien mukaan pienempiä ja isompia kokoja mahdollisuuksien rajoissa. Kierrosnopeudelle suositellaan suurempia kierrosnopeuksia käytettävän planeettamyllyn rajoissa. Lisäksi suositellaan FTIR-analyysin suorittamista muilla menetelmillä, kuten esimerkiksi jauhekammiomenetelmällä, jolloin analyysin aikana ligniiniin ei kohdistu ylimääräistä mekaanista rasitusta.

8 JOHTOPÄÄTÖKSET

Työssä tutkittiin ligniinin jauhatuvuutta planeettamyllyllä, kylmäkäsitelyn sekä eri parametrien (jauhatusaika, kierrosnopeus ja kuulakoko) vaikusta

jauhatustuotteeseen sekä jauhatuksen vaikutusta kemialliseen rakenteeseen. Tukimuskysymysten osalta tehtyjä jauhatuskokeita voidaan pitää onnistuneina.

Ligniinin todettiin planeettamylykokeilla olevan helposti jauhautuvaa lyhyessäkin ajassa. Myös jauhatusajalla, kuulakoolla sekä kierrosnopeudella todettiin olevan johdonmukaiset vaikutukset, jotka on mahdollista mallintaa laskennallisesti. Jauhatusajan kasvattaminen, kuulakoon pienentäminen ja myllyn kierroksien nopeuttaminen pienensivät jauhatustuotteen partikkelikokoa.

Huoneenlämpöisen ja pakastetun syötön jauhatustuotteiden partikkelikokojakaumat olivat samanlaiset toistensa suhteen. Tulosten perusteella voidaan todeta, ettei kylmäkäsittelyllä ole vaikutusta hienojauhatuksen lopputulokseen planeettamylyllä. Tämän vuoksi kylmäkäsittelyä ei voi suositella esimerkiksi otettavan syötön esikäsittelyyn ligniinin hienojauhatusprosesseissa.

FTIR-analyysin perusteella hienojauhatusta ei aiheuttanut myöskään merkittäviä muutoksia ligniinin kemialliseen rakenteeseen. Tämän perusteella planeettamylyjauhatusta voidaan pitää turvallisena prosessina ligniinin kemiallisen rakenteen suhteen, eikä jauhatuksen aiheuttamia kemiallisia rakennemuutoksia tarvitse ottaa huomioon jauhatus- tai jatkoprosesseja suunnitellessa.

Vaikka ligniinin todettiin olevan helposti jauhautuvaa planeettamylyjauhatuksessa, on kunkin jauhatusprosessin parametrit optimoitava myllykohtaisesti. Optimoinnilla saadaan näin prosessia tehokkaammaksi ja energiankulutusta mahdollisimman pieneksi. Lisäksi loppujauhatusaste on määritettävä energiataloudellisten tekijöiden vuoksi kutakin jatkoprosessia tai ligniinin käyttökohdetta varten yksilöllisesti, jottei ligniiniä jauhettaisi ylenmäärin tarpeellista pienemmäksi.

LÄHTEET

- Alén, R., Structure and chemical composition of biomass feedstock. In: *Papermaking Science and Technology: Biorefining of Forest Resources*, 2011a, Bookwell Oy, Porvoo, pp 31, 43-45
- Alén, R., Principles of biorefining. In: *Papermaking Science and Technology: Biorefining of Forest Resources*, 2011b, Bookwell Oy, Porvoo, pp 76-78, 83-84, 93-91
- Alén, R., Viikari, L., Biochemical and chemical conversion of forest biomass. In: *Papermaking Science and Technology: Biorefining of Forest Resources*, 2011, Bookwell Oy, Porvoo, pp. 253
- Araújo, J. , Grande, C., Rodrigues, A., Vanillin production from lignin oxidation in batch reactor, In: *Chemical Engineering Research and Design*, **88**(2010) pp. 1024, 1026
- Azadi, P, Inderwildi, O. R., Farnood, R., King, D., Liquid fuels, hydrogen and chemicals from lignin: A critical review, In: *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **21**, 2013, pp. 508.
- Berghel, J., Frodeson, S., Granström, K., Norgren, D., Renström, R., Ståhl, M., Tomani, P., The effects of kraft lignin additives on wood fuel pellet quality, energy use and shelf life. In: *Fuel Processing Technology*, **112**(2013) pp. 65.
- Bernotat, S., Schönert, K., Chapter 5 Size Reduction, In: *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. Vol B2. Unit operations 1.*, Gerhartz, W., (Ed.), 1988, Weinheim, New York, VHC, 21, 24
- Coulson, J., Richarson, J. *Chemical engineering. 4th ed. Vol. 2, Particle technology and separation methods*, 1991, Pergamon Press, Oxford, UK, pp. 55-59
- Forsskåhl, I., Brightness reversion, In: *Papermaking Chemistry and Technology: Forest Products Chemistry*, 2000, Gummerrus Printing, Jyväskylä, pp. 279-280, 291, 302
- Hiroshi, M., Kano, J., Saito, F., Scale-up method of planetary ball mill, In: *Chemical Engineering Science*, **59**(2004) pp. 5909-5915
- Holladay, J. E., Bozell, J. J., White, J. F., Johnson, D., *Top Value-Added Chemicals from Biomas. Volume II: Results of Screening for Potential Candidates from Biorefinery Lignin*, 2007, Pacific Northwest National Laboratory, United States Department of Energy, pp. 4-7, 9, 11, 16-19, 21-30

Konttinen, J. Oasmaa, A. Reinikainen M. Solantausta, Y. 2011. Thermochemical conversion of forest biomass. In: *Biorefining of Forest resources*, Alén, R. (Ed.), 2011, Bookwell Oy, Porvoo , pp. 265-284.

McCabe, W., Smith, J., Harriot, P., *Unit Operations of Chemical Engineering, 7th edition, International Edition*, 2005, Singapore, pp. 984-985

Retsch GmhB, *Size Reduction With Planetary ball mills*, http://www.retsch.com/dltmp/www/115997-20c6f6bf41f0/brochure_planetary_ball_mills_en.pdf, tarkastettu 26.9.2013

Rowell, R. M., Cell Wall Chemistry. In: *Handbook of wood Chemistry and Wood Composites*, 2005, CRC Press, pp. 43-45.

Rosengrantz, S., Breitung-Faes, Kwade, A., Experimental investigations and modellin of the ball motion in planetary mills, In: *Powder Technology*, **212**(2011) pp.224, 226-227, 229

Sigma-Aldrich, Tuotetiedot, <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/471003?lang=fi®ion=FI#>, tarkastettu 12.8.2013

Snow, R., Kaye, B., Capes, C., Stresty, G., Section 8, Size Reduction and Size Enlargement, In: *Perry's chemical engineers' handbook, Sixth edition*, Perry, R. Green, D., 2008, McRaw-Hill Book Co, Singapore, pp. 9-10

Sixta, H., *Handbook of Pulp*, Volume 1, 2006, WILEY-VCH Verlag GmbH Co. KGaA, Weinheim, pp.30-33

Thomas A., Filippov L., Fractures, fractals and breakage energy of mineral particles, In: *International Journal of Mineral Processing*, **57**(1999), pp. 287, 292, 300-301

Volama, J., Ligniini teollisessa valmistuksessa ja sen kaupalliset mahdollisuudet, *Teknologiaselvitys*, **3**(2012), Miktech Oy, pp. 3

Wills, B., *Wills' Mineral Processing Technology, Seventh Edition*, 2006, Elsevier, Oxford, pp. 146-149, 172-173