LIGNIININ TALTEENTOTTO MUSTALIPEÄSTÄ KROMATOGRAFIAN AVULLA

Lappeenrannan–Lahden teknillinen yliopisto LUT

Kemiantekniikan kandidaatintyö

2022

Akseli Laatikainen

Tarkastaja: TkT Tutkijaopettaja Jari Heinonen

TIIVISTELMÄ

Lappeenrannan–Lahden teknillinen yliopisto LUT

LUT School of Engineering Science

Kemiantekniikka

Akseli Laatikainen

Ligniinin talteenotto mustalipeästä kromatografian avulla

Kemiantekniikan kandidaatintyö

2022

61 sivua, 18 kuvaa, 9 taulukkoa ja 3 liitettä

Tarkastaja: TkT Tutkijaopettaja Jari Heinonen

Avainsanat: ligniini, kromatografinen erotus, kokoekskluusio, biotalous

Ligniini on monimutkainen biopolymeeri, jota voisi oikein jalostettuna käyttää fossiilista alkuperää olevien kemikaalien korvaamiseen. Ligniiniä on noin 30 prosenttia sellunvalmistuksen sivuvirtana syntyvästä mustalipeästä. Nykyisillä menetelmillä sen erottaminen mustalipeästä on kuitenkin kallista ja kemikaaleja kuluttavaa toimintaa. Suurin osa tuotetusta ligniinistä poltetaan matalaenergisenä energianlähteenä soodakattilassa.

Tämän työn tarkoituksena oli löytää ligniinin kromatografiseen talteenottoon soveltuva erotusmateriaali ja optimoida sen käyttöolosuhteita. Työn kirjallisuusosassa tutustuttiin ligniiniin, sellunvalmistuksesta syntyvään mustalipeään ligniinin lähteenä ja olemassa oleviin ligniini erotusmenetelmiin. Työssä esiteltiin myös kromatografisia erotusmenetelmiä ja erotusmateriaaleja sekä tutustuttiin aiheeseen liittyviin aikaisempiin tutkimuksiin. Työn kokeellisessa osassa tutkittiin kuuden eri erotusmateriaalin sopivuutta ligniinin erottamiseen mustalipeästä. Eluenttina erotuskokeissa käytettiin puhdasta vettä. Lämpötilan vaikutusta erotusmateriaalin erotustehokkuuteen tarkasteltiin 25 ja 50 °C:n lämpötiloissa. Tämän lisäksi tutkittiin kolonnin latauksen (syöttötilavuus) suuruuden vaikutusta ligniinin saantoon, tuottavuuteen ja eluentin kulutukseen. Erotusmateriaaleina tutkittiin Mn 200, Mn 270, Mn 500, Cellufine GCL-2000HF, CS16GC ja Cellufine GH-25

Saatujen tulosten perusteella Cellufine GH-25:n todettiin erottavan ligniiniä hyvällä saannolla mustalipeästä lämpötilassa 25 °C. Optimaalinen lataus sadan prosentin ligniinin puhtaustavoitteella oli 0,15 BV. Pienemmillä puhtausasteilla suuremmat lataukset olivat erotustehokkuuden kannalta parempia. Tutkimuksessa huomattiin, että myös hydroksihapot sekä natriumhydroksidi saadaan erotettua ligniinistä sekä toisistaan kohtuullisella puhtaudella, kun erotusmateriaalina käytetään Cellufine GH-25:ta.

SYMBOLI- JA LYHENNELUETTELO

Symbolit

C	ligniinin massakonsentraatio [g/L]
A	absorbanssi
D	laimennuskerroin
a	absorptiokerroin [L/ (g cm)]
l	kyvetin leveys [cm]
ε	pedin huokoisuus
Y	saanto [%]
EC	eluentin kulutus [L/g]
Pu	Puhtaus [%]
Pr	Tuottavuus [g/ (L(petiä) h)]
$V_{piikki,i}$	detektorin i signaalin massakeskipistettä vastaava syötetyn nesteen tilavuus [mL]
$V_{p,i}$	putkiston tilavuus detektorille i saakka [L]
$V^{syöttö}$	syötetyn pulssin tilavuus/lataus [mL]
V_{peti}	erotusmateriaalipedin tilavuus kolonnissa [mL]
m^{ulos}	kolonnista ulostulevan i:n massa [g]
A_i	Ulos eluoituneen yhdisteen i piikin pinta-ala
Q	virtausnopeus [mL/h]
T	lämpötila [°C]
T_g	Lasisiirtymälämpötila [°C]
T_d	Terminen hajoamislämpötila [°C]

Lyhenteet

BV	Petitilavuus (*Bed volume*)
SAC	Vahva kationinvaihtohartsi (*Strong acid cation*)
SEC	Kokoekskluusiokromatografia (*Size exclusion chromatography*)
PS–DVB	Silloitettu polystyreeni-divinyylibentseeni

Sisällysluettelo

Tiivistelmä

Symboli- ja lyhenneluettelo

1 Johdanto 7

2 Ligniini 9

2.1 Ligniinin rakenne 9

2.2 Ligniinin lähteet 13

2.2.1 Soodamustalipeä 15

2.2.2 Sulfaattimustalipeä 16

2.2.3 Muut ligniinin lähteet 17

2.3 Ligniinin käyttökohteet 18

3 Kromatografia 19

3.1 Kromatografisen erotuksen periaate 20

3.1.1 Ioninvaihtokromatografia 21

3.1.2 Adsorptiokromatografia 21

3.1.3 Kokoekskluusiokromatografia (SEC) 22

3.1.4 Elektrolyyttiekskluusiokromatografia 22

3.2 Kromatografiassa käytettyjä erotusmateriaaleja 23

3.2.1 Polymeeriset adsorbentit 23

3.2.2 Ioninvaihtohartsit 24

4 Ligniinin erotusmenetelmät mustalipeästä 27

4.1 Lignoboost® 27

4.2 LignoForce™ 28

4.3 A-Recovery+ 29

4.4 Kromatografiset menetelmät 29

5 Kokeellinen osuus 33

5.1 Materiaalit ja menetelmät 33

5.2 Koelaitteisto ja mittausten suoritus 35

5.3 Mittaustulosten käsittely 38

5.4 Tulokset ja niiden tarkastelu 41

5.4.1 Erotusmateriaalien vertailu 41

5.4.2 Huokoisuuden määritys 45

5.4.3 Lämpötilan optimointi 45
5.4.4 Latauksen vaikutus ligniinin erottamiseen 48
6 Johtopäätökset 54
Lähteet 56
Liitteet 60

1 Johdanto

Lisääntyvä energian ja materiaalien kulutus tuo mukanaan kasvavan määrän ongelmia. Iso osa saatavilla olevasta energiasta ja materiaaleista tuotetaan fossiilisista aineista, kuten öljystä ja kivihiilestä. Fossiilisten polttoaineiden käyttö on Yhdysvaltain ilmailu- ja avaruushallintoviraston NASA:n (2022) mukaan merkittävin yksittäinen tekijä ilmaston lämpenemisen kannalta. Muovit taas luontoon päätyessään kerääntyvät vesistöihin ja aiheuttavat ongelmia niin luonnon monimuotoisuudessa kuin eläimissäkin. Muovijätteestä irtoavat mikromuovit kertyvät eliöihin ja voivat lopulta päätyä ihmiseen (ECHA 2021). Fossiilisille polttoaineille ja materiaaleille etsitään korvaajaa biomassasta.

Puupohjainen biomassa koostuu pääasiassa selluloosasta (45–50 %), hemiselluloosasta (25–35 %) ja ligniinistä (25–35 %). Niiden määrät vaihtelevat puun lajista ja laadusta riippuen (Fengel, Wegener 1983; Lappalainen et al. 2020). Selluloosasta valmistetaan paperi-, kartonki- ja pahvipohjaisia tuotteita. Paperia ja kartonkia tuotetaan vuosittain noin 400 miljoonaa tonnia, kun taas siitä erotettu ligniini poltetaan muun mustalipeän mukana energiantuotantoa varten (FAO 2022; Sharma et al. 2020). Ligniinistä voidaankin näin ollen puhua hukattuna luonnonvarana.

Ligniini on epäsäännöllisen rakenteensa ja vaikean käsiteltävyytensä takia huonosti hyödynnetty ja tutkittu yhdiste. Viime vuosien aikana ligniinin tutkimukseen on kuitenkin panostettu, ja sille on löydetty useita mahdollisia käyttökohteita. Monomeerien rakenteen, suuren polymeroitumisasteen ja fysikaalisten ominaisuuksien takia ligniinistä on suunniteltu korvaajaa niin muoveille kuin fossiilisille polttoaineille. VTT:n (2020) mukaan ligniinin hyötykäyttö on kestävän kehityksen kannalta erittäin tervetullutta.

Ligniinin erottamiseksi mustalipeästä on jo kehitetty teollisia prosesseja, mutta nämä menetelmät kuluttavat suuria määriä kemikaaleja kuten hiilidioksidia ja rikkihappoa. Mustalipeän pH:ta pitää laskea eli natriumhydroksidia (NaOH) pitää neutraloida, jotta ligniini saostuu (Hu, Zhang, Lee 2018). Ligniinin vähäisistä käyttökohteista johtuva alhainen hinta ja suuret erotuskustannukset tekevät ligniinin tuottamisesta taloudellisesti melko kannattamatonta. Jotta ligniinin tuottamisesta saataisiin kannattavampaa, olisi se hyvä erottaa puhtaana fraktiona ilman natriumhydroksidin neutraloimista. Näin kemikaalien

kulutus ligniinin tuottamiseksi saataisiin mahdollisimman pieneksi. Yksi tutkimisen arvoinen mahdollisuus ligniinin tuottamiseksi mustalipeästä ilman natriumhydroksidin neutraloimista on kromatografinen erotus.

Kromatografiassa yhdisteiden erotus perustuu niiden vuorovaikutuksiin erotusmateriaalin kanssa. Aikaisempien tutkimusten perusteella kromatografialla on saatu lupaavia tuloksia ligniinin ja natriumhydroksidin erottamiseksi (Chen et al. 2021; Heinonen, Sainio 2019). Näiden tutkimusten perusteella voidaan todeta, että kromatografinen erotus on potentiaalinen menetelmä ligniinin tuottamiseksi mustalipeästä siten että natriumhydroksidi saadaan kierrätettyä takaisin sellunvalmistusprosessiin.

Tämän työn tavoitteena on selvittää kromatografisen erotuksen ja eri erotusmateriaalien soveltuvuutta ligniinin erottamiseen mustalipeästä sekä tutkia prosessin tehokkuuteen vaikuttavia parametrejä. Työ koostuu kirjallisesta sekä kokeellisesta osasta. Työn teoreettisena pohjana käytetään aiheeseen liittyviä tieteellisiä julkaisuja.

Työn kirjallisessa osassa käydään läpi ligniinin rakennetta, lähteitä ja potentiaalia fossiilisten aineiden korvaajana. Työssä perehdytään myös kromatografiseen erotukseen ja erotusmateriaaleihin. Näiden lisäksi esitellään aiheeseen liittyviä aikaisempia tutkimuksia sekä niiden tuloksia. Aikaisempien tutkimusten perusteella rajataan tutkittavia erotusmateriaaleja ja prosessin parametreja.

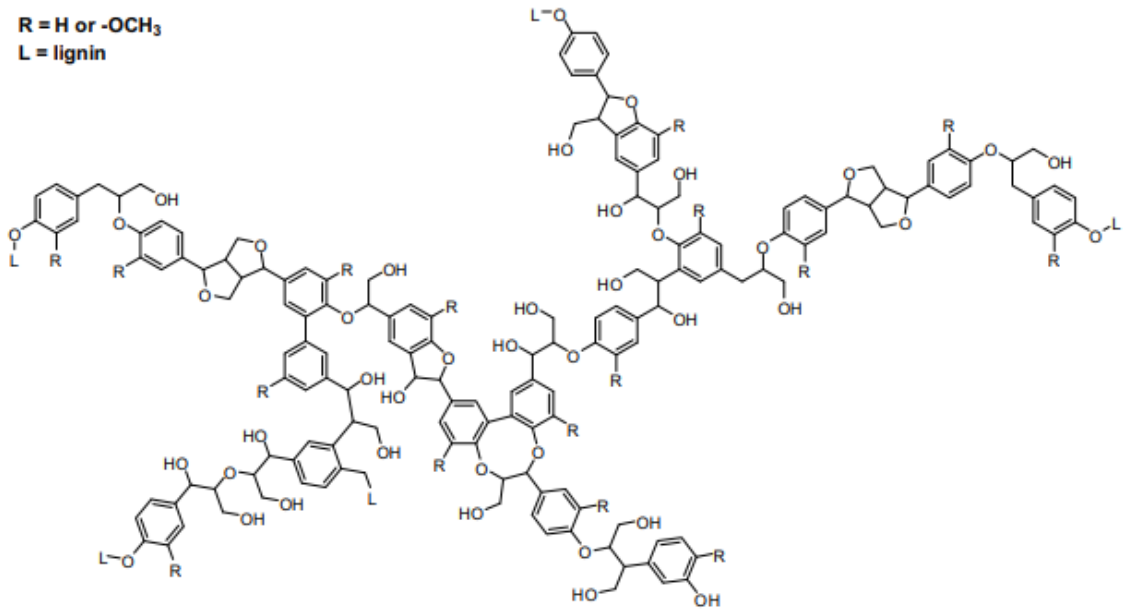
Kokeellisessa osassa tutkitaan eri erotusmateriaalien soveltuvuutta ligniinin erottamiseen mustalipeästä. Syöttöliuoksena mustalipeää mallintaa laboratoriossa valmistettu synteettinen mustalipeä, jonka koostumus valitaan aikaisempien tutkimusten perusteella. Kokeet suoritetaan panostoimisesti kromatografialaitteistolla. Kokeiden perusteella valitaan yksi erotusmateriaali, jonka panostoimista prosessia optimoidaan realistisemmalla mustalipeällä muuttamalla prosessin parametrejä. Kokeellisen osan perusteella arvioidaan valitun erotusmateriaalin soveltuvuutta ligniinin erottamiseen mustalipeästä sekä esitellään mahdollisia parametrejä prosessin optimaaliselle toiminnalle.

2 Ligniini

Ligniini on selluloosan jälkeen yleisin biopolymeeri, ja se on tärkeä komponentti kasvien soluseinämien rakenteessa. Globaalisti ligniiniä tuotetaan vuosittain yli 80 miljoonaa tonnia kuiva-aineena lignoselluloosasta biojalostusteollisuuden sekä sellu- ja paperiteollisuuden sivutuotteena (Sharma et al. 2020). Suurinta osaa tuotetusta ligniinistä käsitellään jätteenä tai matalaenergisenä energianlähteenä, joka ohjataan mustalipeän mukana soodakattilaan poltettavaksi. Stewartin (2008) mukaan vain noin 1–2 prosenttia tuotetusta ligniinistä erotetaan ja jatkojalostetaan. Voidaankin sanoa, että ligniini ei ole uusi materiaali, mutta siinä on paljon hyödyntämätöntä potentiaalia.

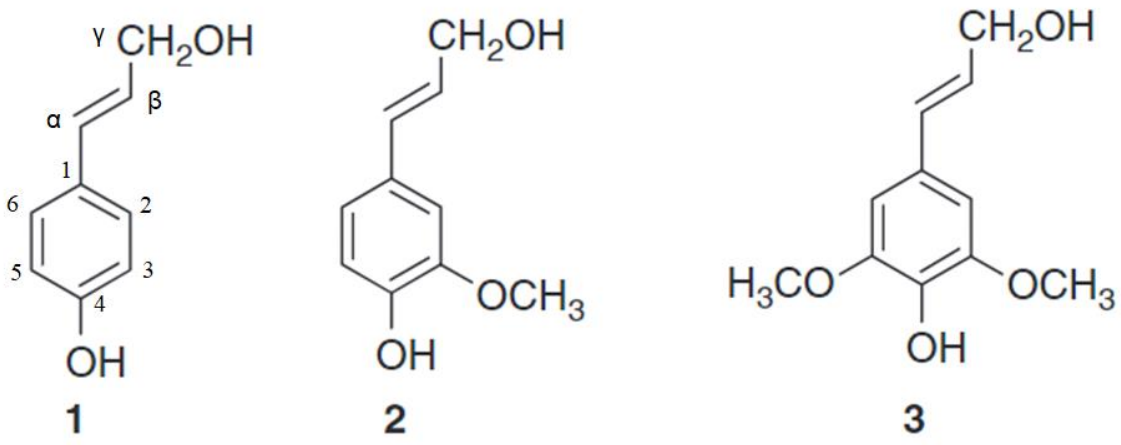
2.1 Ligniinin rakenne

Ligniini on rakenteeltaan monimutkainen aromaattinen polymeeri. Luonnonligniini on veteen ja alkoholeihin liukenematon ja se on rakenteeltaan hyvin epäsäännöllinen eikä sen polymeerirakennetta voida kuvata tarkasti. Tästä johtuen ligniinin tarkkaa moolimassaa ei ole mahdollista laskea (Goring 1989). Luonnonligniinin mahdollinen rakenne on esitetty kuvassa 1. Toisin kuin suurin osa luonnon polymeereistä (esim. selluloosa), ligniini on täysin amorfinen aine. Amorfisten aineiden ominaisuuksiin kuuluva lasisiirtymälämpötila on ligniinillä noin 140℃, ja ligniinin polymeerirakenteen hajoaminen alkaa noin 350℃ lämpötilassa (Kai et al., 2016).



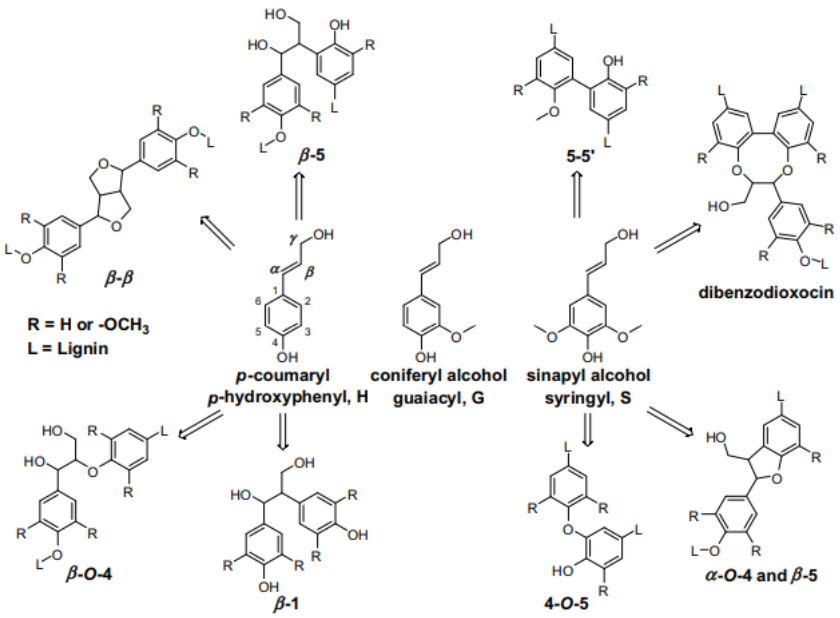
Kuva 1 Luonnonligniinin mahdollinen rakenne (Lu et al. 2020)

Ligniini koostuu pääasiassa kolmesta erilaisesta monomeeristä. Kuvassa 2 on esitetty ligniinin yleisimmät monomeerit eli koniferyylialkoholi (G), sinapyylialkoholi (S) ja parakumaryylialkoholi (H). Näiden ligniiniyksiköiden suhteelliset määrät vaihtelevat suurestikin riippuen siitä onko kyseessä lehti- tai havupuu vai muu lignoselluloosapohjainen biomassa. (Hu et al. 2018). Lingiinipolymeereistä on löydetty muitakin monomeerejä, mutta niiden määrät polymeerien rakenteessa ovat häviävän pieniä, eikä niillä ole merkitystä ligniinin ominaisuuksien kannalta (Sharma et al. 2020).



Kuva 2 Ligniinin kolme yleisintä monomeeriä: 1) parakumaryylialkoholi (H-yksikkö) 2) koniferyylialkoholi (G-yksikkö) ja 3) sinapyylialkoholi (S-yksikkö) (Gellerstedt, Henriksson, 2008)

Jotta ligniinin erottaminen lignoselluloosamassasta olisi mahdollista, täytyy ligniinipolymeerejä käsitellä niin, että ne pilkkoutuvat lyhyemmiksi ketjuiksi. Tätä muusta biomassasta erotettua pilkottua ligniiniä kutsutaan tekniseksi ligniiniksi (Gellerstedt, Henriksson 2008). Natriumhydroksidikäsittelyssä ligniinin polymeerirakenne pilkkoutuu ja siihen liittyy liukoisuutta lisääviä hydroksidiryhmiä (OH), jonka takia tekninen ligniini liukenee emäksisiin liuottimiin. Erilaisten erotusprosessien tuottamat tekniset ligniinit voivat kuitenkin liueta myös orgaanisiin liuottimiin ja veteen (Hu et al. 2018; Khan, Nair, Colmenares, Gläser 2018). Voimakkaasti emäksisissä vesiliuoksissa ligniinipolymeerit ovat kolloidisesti stabiileja johtuen niiden sisältämistä fenolisista hydroksyyliryhmistä. Nämä hydroksyyliryhmät kuitenkin neutraloituvat liuoksen pH:n laskiessa 9:ään, johtaen ligniinin saostumiseen suurimmaksi osaksi. Ligniinin saostuminen lisääntyy pH:n laskiessa 2:een. (Alén 2000). Ligniinillä on monimutkainen ja epäsäännöllinen rakenne, ja aromaattisten rakenteiden takia sillä on suuret sidosenergiat. Korkeita sidosenergioita omaavat rakenteet ovat yleensä stabiileja ja vähemmän reaktiivisia. Tällaisten rakenteiden purkaminen vaatii suuren määrän energiaa. Teknisen ligniinin moolimassa on yleensä 1 000–20 000 g/mol, mutta sen ominaisuudet sekä moolimassa voivat vaihdella suuresti erotustavasta ja raaka-aineesta riippuen. (Nayak, Parkhey, Sahu 2020).



Kuva 3 Yleisimmät ligniinimonomeerien väliset sidokset (Lu et al. 2020)

Kuvassa 3 on esitetty ligniinimonomeerien välisiä sidoksia. Ligniinin muodostumisessa liittymisreaktio suosii β-hiilen sidoksia. Yleisin ligniinimonomeerien välinen sidos on aryyliglyseroli-β-aryylieetteri (β-O-4), jota on noin puolet kaikista ligniinimonomeerien välisistä sidoksista sekä havu- että lehtipuissa. Se on myös monomeerien välisistä sidoksista heikoin, jonka takia NaOH käsittelyn aikana juuri nämä sidokset katkeavat (Hu et al., 2018). Muita huomattavia sisäisiä sidoksia ovat pinoresinoli (β-β) ja bifenyyli (β-5), jotka yhdessä aryyliglyseroli-β-aryylieetterin kanssa muodostavat lineaarisen ligniinimolekyylirakenteen, kun taas 4 ja 5 hiilen sidokset aiheuttavat polymeerin haaroittumista. Taulukossa 1 on esitetty ligniinimonomeerien välisten sidosten yleisyys lehti- ja havupuissa. (Lu, Lu, Fan 2020)

Taulukko 1 Ligniinimonomeerien välisten sidosten yleisyys lehti- ja havupuissa (Lu et al. 2020)

Sidos	**Rakenne**	**Lehtipuu (%)**	**Havupuu (%)**
β-O-4	β-aryylieetteri	45–65	42–50
β-5´	fenyylikumariini	5–6	9–12
5–5´	Bifenyyli	4–10	9,5–25
4-O-5´	Diaryylieetteri	6–7	3,5–8
α-O-4	α-aryylieetteri	4–8	6–12
β-1´	1,2-Diaryylipropaani	5–7	3–10
β-β´	Resorsinoli	3–6	2–3
Dibentsodioksiisni	Diaryylipropaani dieetteri	1–2	3–7
Spirodienoni		3–5	1–2

2.2 Ligniinin lähteet

Tällä hetkellä ligniiniä tuotetaan erittäin suuria määriä sellu- ja paperiteollisuuden sivutuotteena, mutta sitä ei juuri koskaan oteta talteen, vaan se poltetaan muun puupohjaisen sivuainevirran (mustalipeä) mukana (Gellerstedt, Henriksson 2008). Mustalipeä on sellunvalmistusprosessin yhteydessä syntyvä sivuvirta, jota syntyy kuiva-aineena vuosittain noin 195 miljoonaa tonnia. Lähes kaikki mustalipeä menee sellutehtaiden energiantuotantoon (Vähä-Savo 2014). Sellua tuotetaan pääasiassa kahdella eri menetelmällä, joita ovat sulfaattimenetelmä ja soodamenetelmä. Sulfaattimenetelmä soveltuu hyvin puupohjaisille biomassoille, kun taas soodamenetelmää käytettään enemmän olkipohjaisille biomassoille. Lähes kaikki nykyisin tuotetusta puupohjaisesta sellusta valmistetaan käyttäen sulfaattimenetelmää. Mustalipeää syntyyn, kun lignoselluloosaa sisältävää biomassaa käsitellään emäksisissä olosuhteissa 155–175 °C välisessä lämpötilassa puolesta tunnista kolmeen tuntiin. Hydroksidi-ionit, ja sulfaattimenetelmässä myös sulfidi-ionit, katkovat sidoksia ligniinimonomeerien välillä. Käsittelyn aikana selluloosa, ligniini ja hemiselluloosa erottuvat toisistaan siten, että ligniini liukenee keittokemikaalien takia mustalipeään noin 90 prosenttisesti, hemiselluloosa 30–70 prosenttisesti ja selluloosa 10

prosenttisesti Sulfidi-yhdisteiden takia sulfaattiprosessissa varsinaiseen mustalipeään liukenee vähemmän selluloosaa kuin soodaprosessissa. Käsittelyn aikana hemiselluloosa hajoaa lähinnä karboksyyli- ja hydroksihapoiksi. (Lappalainen et al. 2020). Tämän jälkeen kiintoaine eli selluloosa erotetaan mustalipeästä pesemällä se vedellä. Taulukossa 2 on kuvattu tyypillisen sulfaattimenetelmällä valmistetun mustalipeän koostumus sekä mänty- että koivupohjaisesta biomassasta. Mustalipeä sisältää pääasiassa ligniiniä, alifaattisia happoja sekä epäorgaanisia suoloja keittokemikaaleista (Niemelä, Alén 1999). Alifaattiset hapot voidaan tässä tapauksessa jakaa karboksyylihappoihin ja hydroksihappoihin. Hydroksihapot ovat karboksyylihappoja, joihin on liittynyt yksi tai useampi hydroksyyliryhmä. Sellun valmistuksesta saatava mustalipeä on kiintoainepitoisuudeltaan noin 15 prosenttista. Haihdutuksen jälkeen ennen polttoa kiintoainepitoisuus voi olla jopa 80 prosenttia (Knowpulp 2001).

Taulukko 2 Mänty- ja koivusulfaattimustalipeän koostumus (Niemelä, Alén 1999)

Komponentti	**Mänty**	**Koivu**
Ligniini (%)	31	25
Alifaattiset hapot (%)	29	31
Muurahaishappo	6	4
Etikkahappo	4	8
Hydroksihapot	19	19
Muut orgaaniset aineet (%)	7	11
Uutteet	4	3
Polysakkaridit	2	7
Muut	1	1
Epäorgaaniset aineet (%)	33	33
Natrium orgaanisissa yhdisteissä	11	11
Epäorgaaniset yhdisteet (sis. keittokemikaalit)	22	22

Taulukosta voidaan todeta männystä tuotetun mustalipeän omaavan suuremman ligniinipitoisuuden kuin koivusta tuotetun mustalipeän. Koivumustalipeä taas sisältää enemmän polysakkarideja kuin mäntymustalipeä. Taulukossa 3 on vertailtu sooda- ja sulfaattimustalipeöiden ligniini- ja happopitoisuuksia. Edellä mainittuja hydroksihappoja

ovat muun muassa glykolihappoa, maitohappoa, glukoosioligosakkaridihappoja (GISA; α- ja β-isomeerit) ja ksylo-oligosakkaridihappoa (XISA) (Niemelä, Alén 1999). On kuitenkin huomioitava, että koostumus voi vaihdella paljon riippuen puun laadusta, keittokemikaaleista sekä keiton parametreistä kuten ajasta ja lämpötilasta.

Taulukko 3 Sooda- ja sulfaattimustalipeän vertailua (Heinonen, Sainio 2019)

Komponentti	**Soodamustalipeä**	**Sulfaattimustalipeä**
Ligniini (g/l)	113,87	147,04
GISA (g/l)	12,23	8,90
XISA (g/l)	3,98	2,90
Glykolihappo (g/l)	2,05	1,32
Maitohappo (g/l)	6,38	5,43
2,5-DHPA (g/l)	3,19	7,81
2-HBA (g/l)	6,17	5,49
Metaanihappo (g/l)	7,42	7,07
Etaanihappo (g/l)	16,41	16,29
Happoja yhteensä (g/l)	57,83	55,23
pH	13,2	13,0

2.2.1 **Soodamustalipeä**

Soodamenetelmässä ligniiniä erotetaan selluloosasta käsittelemällä lignoselluloosapitoista raaka-ainetta natriumhydroksidin (140–170 g/l) vesiliuoksella (Knowpulp, 2001). Natriumhydroksidi liuottaa ligniinin lisäksi myös selluloosaa, joten selluloosan pitoisuudet soodamustalipeässä ovat korkeammat kuin sulfaattimenetelmällä valmistetussa mustalipeässä. Prosessissa hydroksidi-ioni katkoo ligniinimonomeerien välisiä eetterisidoksia, joista merkittävimpinä ovat β-O-4- ja α-O-4-sidokset (Khan et al. 2018; Lu et al. 2020). Eetterisidokset hydrolysoituvat aiheuttaen ligniinifragmenttien liukenemisen emäksiseen liuokseen (Gellerstedt, Henriksson 2008). Nykyään soodamenetelmää ei juurikaan käytetä paperisellunvalmistukseen tarkoitetuissa prosesseissa vaan se on korvattu tehokkaammalla sulfaattiprosessilla. Soodaprosessin pääasialliset käyttökohteet löytyvät

muualta kuin puupohjaisista biomassoista kuten esimerkiksi lignoselluloosapohjaisesta maatalousjätteestä. (Sharma et al. 2020).

Soodaligniiniksi kutsutaan soodamustalipeästä erotettua ligniiniä. Se erotetaan mustalipeästä saostamalla ligniini muuttamalla mustalipeän pH:ta. Soodaligniini on puhtaampaa kuin sulfaattimenetelmällä tuotettu ligniini, koska liuottimena on käytetty vain natriumhydroksidia eikä ligniinissä näin ole sulfaatti-ioninen muodostamia tioli-ryhmiä. Sen sijaan soodaligniinin typpipitoisuus on korkeampi kuin sulfaattiligniinin. Ligniinin typpipitoisuus johtuu sellun keiton yhteydessä orgaanisesta massasta irronneista typpiyhdisteistä. Soodaligniinin moolimassa on yleensä kuitenkin vain noin 800–3 000 g/mol (Lu et al. 2020).

2.2.2 Sulfaattimustalipeä

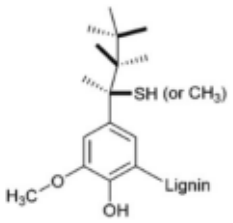
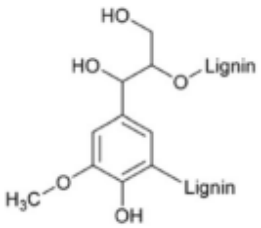
Sulfaattiprosessissa periaate on sama kuin soodaprosessissa, mutta natriumhydroksidin lisäksi aktiivisena kemikaalina toimii natriumsulfidi. Sulfaattimenetelmää käytetään pääasiassa puupohjaisille biomassoille. Sulfaattiprosessissa ligniini pilkkoutuu vastaavalla tavalla kuin soodamenetelmässä. Yli 95 prosenttia β-O-4 sidoksista hydrolysoituu johtaen ligniinifragmenttien liukenemisen emäksiseen liuokseen (Gellerstedt, Henriksson 2008). Natriumsulfidi vähentää selluloosan liukenemista mustalipeään sellunkeiton aikana. Samalla se myös nopeuttaa keittoprosessia ja parantaa tuotetun sellun laatua (Biermann 1996; Knowpulp 2001). Tästä syystä lähes kaikki paperisellu valmistetaan pääasiassa sulfaattimenetelmällä. Sulfaattiligniinistä noin 98 prosenttia menee mustalipeän mukana sellutehtaan energian tuotantoon (Khan et al., 2018).

Sulfaattiligniinin tyypillinen moolimassa on yleensä noin 1 500–5 000 g/mol. Ligniiniin muodostuu rikin vaikutuksesta tioliryhmiä. Sulfaattiligniini liukenee pääasiassa emäksisiin liuottimiin, mutta myös joihinkin orgaanisiin liuottimiin. Sulfaattimenetelmällä jopa 90–95 prosenttia biomassan sisältämästä ligniinistä saadaan liuotettua mustalipeään. (Gellerstedt, Henriksson 2008; Khan et al. 2018).

Taulukossa 4 on esitelty sulfaatti- ja soodaligniinien ominaisuuksia. Erot sulfaatti- ja soodaligniinien ominaisuuksissa syntyvät natriumsulfidin käytöstä liuottimena. Vaikka soodaligniini on sulfaattiligniiniä puhtaampaa, on ligniinin ominaisuuksiin vaikuttava

moolimassa sulfaattiligniinissä huomattavasti suurempi. Moolimassan lisäksi näiden kahden ligniinin välillä on eroja rikki- ja typpipitoisuudessa.

Taulukko 4 Teknisiä ligniinejä ja niiden ominaisuuksia (Kai et al. 2016)

Ligniinin tyyppi	**Sulfaatti**	**Sooda**
Rakenne		
Keittokemikaalit	NaOH ja Na_2S	NaOH
Rikki (%)	1,0–3,0	0
Typpi (%)	0,05	0,2–1,0
Moolimassa (g/mol)	1500–5000	800–3000
Liukoisuus	Emäksiset (NaOH-vesiliuos) ja jotkin orgaaniset liuottimet	Emäksiset liuottimet
Lasisiirtymälämpötila (°C)	140–150	140
Terminen hajoamislämpötila (°C)	340–370	360–370

2.2.3 Muut ligniinin lähteet

Muita ligniinin lähteitä ovat muun muassa sulfiittiprosessi ja Organosolv-prosessi. Sulfiittiprosessissa lignoselluloosapohjaista biomassaa käsitellään natrium- ja vetysulfiitilla. Matalan pH:n takia ligniini saostuu suoraan käsittelyn aikana, ja sen rikkipitoisuudet ovat selvästi sulfaattimenetelmää suuremmat. Sulfiittiprosessissa syntyvää ligniiniä kutsutaan lignosulfonaatiksi. Sen moolimassa (1000–50 000 g/mol) on suurempi kuin muissa ligniinin

valmistustekniikoissa. Korkeasta rikkipitoisuudesta johtuen hydrofiiliset sulfonaattiryhmät ($-SO_3$) tekevät lignosulfonaatista vesiliukoista. Sulfiittimenetelmää käytetään lähinnä vain puupohjaisille biomassoille. Tätä nykyä sen käyttö paperisellun valmistukseen on vähäistä, ja sulfiittimenetelmän pääasiallinen käyttökohde onkin kaupallisen lignosulfonaatin valmistus. (Khan et al. 2018; Sharma et al. 2020).

Organosolv-prosessi on suhteellisen uusi ligniinin erotusmenetelmä, jossa biomassaa käsitellään kovissa lämpötiloissa (180–210℃) erilaisilla orgaanisilla liuottimilla kuten metanolilla, asetonilla tai asetaattihapolla. Ligniinin ominaisuudet määrittyvät suurelta osin käytetyistä liottimista (Khan et al. 2018; Zhao, Cheng, Liu 2009). Organosolv-prosessilla valmistettu ligniini liukenee useisiin orgaanisiin liuottimiin, ja sen moolimassa vaihtelee 500–5 000 välillä. Sen tuotanto on vielä lähinnä laboratorio- ja pilot-mittakaavassa. (Kai et al. 2016). Vaikka ligniiniä voidaan tuottaa muillakin menetelmillä, on selluteollisuuden sivuvirtana syntyvä ja poltettava ligniini potentiaalisin lähde ligniinin teolliseen tuotantoon.

2.3 Ligniinin käyttökohteet

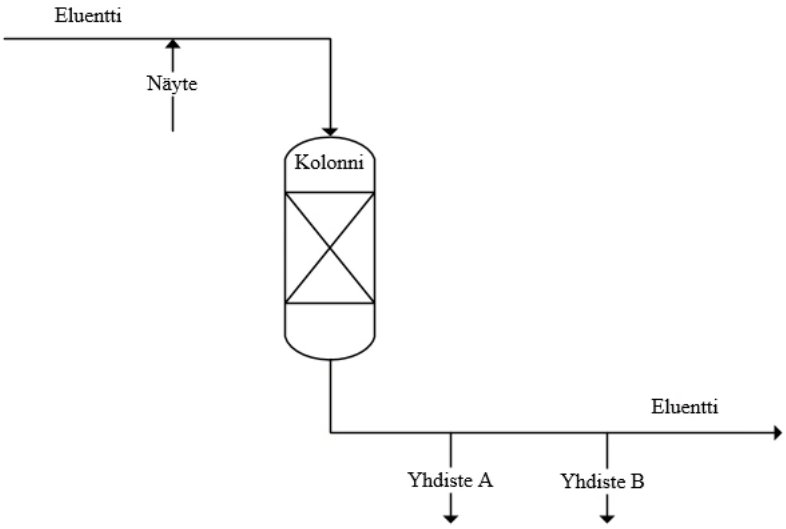
Suurten tuotantomäärien johdosta ligniinistä on suunniteltu korvaajaa fossiilipohjaisille polttoaineille ja materiaaleille. Ligniinistä voidaan tuottaa erilaisia biohajoavia polymeerejä sekä biopohjaisia kemikaaleja. Se onkin potentiaalinen vaihtoehto erilaisille materiaaleille ja aineille, joilta tarvitaan biohajoavuutta, antioksidanttisia tai rakennetta vahvistavia ominaisuuksia. (Kai et al. 2016; Khan et al. 2018). Ligniiniä voidaan jo hyödyntää fossiilipohjaisten fenolien korvikkeena epoksiliimoissa, erilaisissa pinnoitteissa ja materiaaleissa (Stewart 2008). Ligniiniä käytetään myös kaupallisesti asfaltin valmistuksessa sidosaineena korvaamassa öljypohjaista bitumia (Stora Enso 2021).

Ligniinin fenolisia ja aromaattisia yhdisteitä sisältävä rakenne tekee siitä potentiaalisen korvaajan maaöljystä peräisin oleville bentseenille, tolueenille ja ksyleenille (Sun et al. 2018). Näitä niin kutsuttuja BTX-yhdisteitä käytetään suuria määriä muun muassa kemianteollisuudessa. Myös muille ligniinistä tuotetuille aromaattisille monomeerisille yhdisteille, kuten vanilliinille ja erilaisille fenoleille löytyisi kysyntää (Tribot et al. 2019). Ligniinistä voidaan valmistaa myös ligniinipohjaisia eettereitä. Näille eettereille on löydetty jo sovelluskohteita erilaisina tuoksu- ja makuaineina kosmetiikka- ja

elintarviketeollisuudessa. Ligniinipohjaisille estereille löytyy kysyntää estereiden monikäyttöisyyden vuoksi niin elintarviketeollisuuden kuin kemianteollisuuden aloilla. Muita mahdollisia käyttökohteita ovat hiilikuitu ja energian varastoinnissa käytettävä hiili. (Sharma et al. 2020). Erilaisten ligniinipohjaisten kemikaalien valmistusta varten ligniinipolymeerejä tulisi pilkkoa tarkasti kohdennetuilla sidosten katkaisuilla (Sun et al. 2018).

3 Kromatografia

Kromatografia on erotustekniikka, jossa erotettavat yhdisteet ovat injektoitu kantajaliuokseen (eluentti), joka johdetaan putkimaiseen kolonniin. Erotus johtuu kolonniin sijoitetun erotusmateriaalin erilaisista vuorovaikutuksista eri yhdisteiden kanssa, eluentin työntäessä näitä yhdisteitä eteenpäin erotusmateriaalilla täytetyssä kolonnissa. Kuvassa 4 on esitetty yksinkertaistettu kromatografialaitteisto. Kromatografia jaetaan liikkuvan faasin mukaan nestekromatografiaan ja kaasukromatografiaan. Nestekromatografia toimii teollisena ja preparatiivisena erotusmenetelmänä sekä laboratorioissa analyysikäytössä. Kaasukromatografiaa taas käytetään lähinnä vain analyyttisena menetelmänä.



Kuva 4 Kromatografiakolonnin toiminta periaate

Nestekromatografia voidaan jakaa mittakaavan mukaan analyyttiseen ja preparatiiviseen kromatografiaan. Analyyttisessä kromatografiassa on tarkoitus erottaa komponentit kvalitatiivista ja kvantitatiivista analyysia varten. Analyyttisessä kromatografiassa tavoitteena on yhdisteiden tunnistaminen ja määrien selvittäminen pienissä näyteliuosmäärissä. Preparatiivinen kromatografia on taas suunniteltu väkeville liuoksille ja suuremmille tilavuuksille, ja sitä käytetään jopa teollisissa mittakaavoissa. Preparatiivisessa kromatografiassa tavoitteena on komponenttien erottaminen toisistaan komponenttien talteenottoa tai jatkojalostusta varten. Suuremmista volyymeista johtuen preparatiivisen kromatografian tehokkuus on huonompi kuin analyyttisessä mittakaavassa toteutettavalla kromatografialla (Ganetsos, Barker 1993; Jaarinen, Niiranen 2005).

3.1 Kromatografisen erotuksen periaate

Kromatografiassa erotus perustuu eri yhdisteiden erilaisiin vuorovaikutuksiin kromatografisessa kolonnissa olevan erotusmateriaalin (stationäärifaasin) kanssa. Panostoiminen kromatografinen erotuslaitteisto toimii seuraavasti. Ennalta määrätty tilavuus liuosta, jonka sisältämät yhdisteet halutaan erottaa toisistaan, syötetään kromatografiseen kolonniin. Tämän jälkeen kolonnin läpi syötetään eluenttia (liikkuva faasi, esimerkiksi vesi).

Eluentti työntää kolonniin syötetyn liuoksen yhdisteitä erotuskolonnin läpi. Näiden yhdisteiden ja kolonnissa olevan erotusmateriaalin välisistä erilaisista vuorovaikutuksista johtuen eri yhdisteet kulkeutuvat eluentin työntäminä kolonnin läpi eri nopeuksin. Näin ollen ne tulevat ulos kolonnista eri aikoihin joko täydellisesti tai osittain toisistaan erottuneina. Yhdisteiden vuorovaikutukset erotusmateriaalien kanssa perustuvat yhdisteiden molekyylikokoon, hydrofobisiin vuorovaikutuksiin (esim. van der Waals'n voimat, dipoli–dipolisidokset) tai sähkökemiallisiin ominaisuuksiin. Näistä vuorovaikutuksista ja eri yhdisteiden molekyylien erilaisuudesta johtuen jokaisen yhdisteen vuorovaikutukset tietyn erotusmateriaalin kanssa ovat yleensä erilaiset. (Ganetsos, Barker 1993; Guiochon 2002; Heinonen 2013; Jaarinen, Niiranen 2005).

3.1.1 Ioninvaihtokromatografia

Ioninvaihtokromatografiaa käytetään ionisten yhdisteiden erottamiseen toisistaan ja neutraaleista aineista. Ioninvaihtokromatografiassa erotettavat tietyn varauksen omaavat yhdisteet vuorovaikuttavat erotusmateriaalin vastakkaisesti varautuneisiin ioneihin hidastaen näin niiden eluoitumista kolonnista. Samaan aikaan erotusmateriaali hylkii saman varauksen omaavia ioneja, jolloin näiden eluoituminen kolonnista nopeutuu. Eluentti regeneroi ioninvaihtohartsia jatkuvasti estäen erotettavien ioninen jäämisen stationäärifaasiin. (Ganetsos, Barker 1993).

3.1.2 Adsorptiokromatografia

Adsorptiokromatografia perustuu erotusmateriaalien ja erotettavien komponenttien välille muodostuviin sidoksiin ja vuorovaikutuksiin, van der Waalsin voimiin. Adsorptioprosessi voidaan jakaa adsorptiomekanismin mukaan fysikaaliseen adsorptioon (fysisorptio) ja kemialliseen adsorptioon (kemisorptio). Kemisorptio on pääasiassa endoterminen reaktio, kun taas fysisorptio on aina eksoterminen (Králik 2014). Adsorptiokromatografiassa erotusmateriaali adsorboi sille spesifejä ominaisuuksia, jolloin näitä ominaisuuksia omaavien yhdisteiden eluoituminen kolonnin läpi hidastuu. Tallainen ominaisuus voi olla esimerkiksi hydrofiilisyys tai hydrofobisuus. Poolittomat komponentit adsorboituvat

poolittomaan erotusmateriaaliin van der Waalsin voimien avulla, jolloin niiden kulkeutuminen kolonnin läpi hidastuu. Näin ollen pooliset komponentit eluoituvat ensin kolonnista. Sama toimii myös toisin päin poolisille yhdisteille. Pooliset yhdisteet muodostavat dipoli-dipoli-sidoksia poolisen erotusmateriaalin kanssa, ja näin ollen ne hidastavat poolisen yhdisteen kulkeutumista kolonnin läpi. (Heinonen 2013; Jungbauer 2005; Saito, Fujiwara, Sugo 2018).

3.1.3 Kokoekskluusiokromatografia (SEC)

Kokoekskluusiokromatografiassa erotus perustuu nimensä mukaisesti erotettavien komponenttien kokoon. Kooltaan pienet yhdisteet pääsevät tunkeutumaan erotusmateriaalin huokoisiin samalla kun suuremmat partikkelit kulkeutuvat erotusmateriaalin ohi vuorovaikuttamatta sen kanssa. Näin ollen suuret partikkelit eluoituvat kolonnista ennen pieniä partikkeleja. Kokoeksluusiota lähes tapahtuu kaikissa kromatografian sovelluksissa. (Serkovskaya 2000).

3.1.4 Elektrolyyttiekskluusiokromatografia

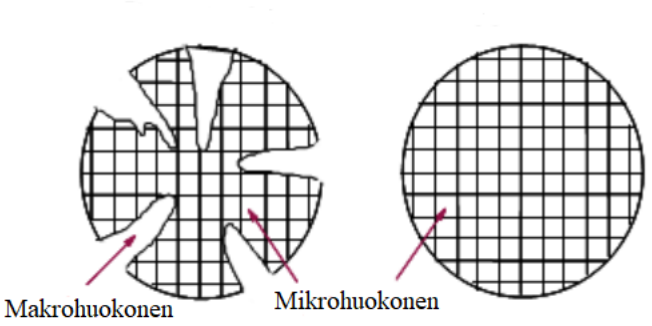
Elektrolyyttiekskluusiossa erotetaan vahvoja elektrolyyttejä heikoista sekä neutraaleista yhdisteistä kun erotusmateriaaleina toimivat ioninvaihtohartsit. Kun erotusmateriaalina toimiva ioninvaihtohartsi on samassa ionimuodossakuin liuoksen sisältämä elektrolyytti, erotusmateriaalin ja elektrolyytin välille syntyy sähköisiä vuorovaikutuksia, jotka estävät elektrolyytin adsorboitumisen erotusmateriaaliin. Heikot elektrolyytit (assosioitunut muoto) sekä neutraalit yhdisteet adsorboituvat erotusmateriaaliin, sillä niiden ja erotusmateriaalin välillä ei esiinny sähköisiä vuorovaikutuksia. Tämän seurauksena vahvat elektrolyytit eluoituvat kolonnin läpi nopeammin kuin heikot elektrolyytit ja neutraalit yhdisteet. Elektrolyyttiekskluusiossa ei pääsääntöisesti tapahdu ioninvaihtoa (Heinonen et al. 2017; Heinonen 2013).

3.2 Kromatografiassa käytettyjä erotusmateriaaleja

Kromatografiassa käytetään useita erilaisia erotusmateriaaleja. Erotusmateriaalien valinta perustuu erotettavan yhdisteen ominaisuuksiin. Erotusmateriaalia valittaessa tulee myös huomioida muut liuoksen yhdisteiden ominaisuudet. Yleisimpiä erotusmateriaaleja eli adsorbenttejä ovat aktiivihiili, silikageeli, zeoliitti ja synteettiset polymeerihartsit. Ioninvaihtomateriaaleja kutsutaan yleisesti ioninvaihtohartseiksi. Yleensä vaihtuvat ionit sidotaan ioninvaihtimena toimivaan funktionaaliseen ryhmään (esimerkiksi sulfonaattiryhmä), jotka ovat kiinni polymeerihartsissa. Ioninvaihtohartsina voidaan käyttää myös silikaa tai zeoliittiä. Tässä kappaleessa keskitytään polymeerisiin adsorbentteihin ja ioninvaihtohartseihin, joita käytetään työn kokeellisessa osuudessa. (Ganetsos, Barker 1993).

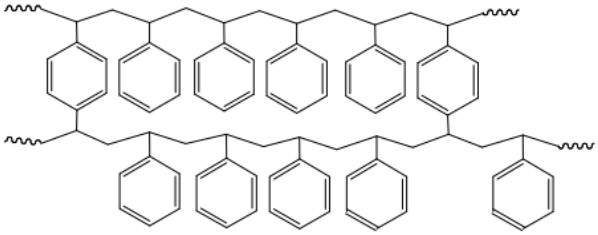
3.2.1 Polymeeriset adsorbentit

Polymeeriset adsorbentit ovat synteettisesti valmistettuja polymeerejä, jotka adsorboivat tiettyjä rakenteita omaavia molekyylirakenteita. Polymeeriset adsorbentit koostuvat erilaisista huokoisista polymeereistä. Polymeerirungot ovat pääsääntöisesti hydrofobisia. Adsorbentit muodostavat erikokoisia huokosia materiaalista riippuen. Adsorbenteissä voi olla sekä mikro- että makrohuokosia. Mitä pienempi yhdiste, sitä pienempiin huokosiin se adsorboituu ja sitä hitaammin se kulkeutuu kolonnin läpi olettaen, että sekä myös erotettava yhdiste on adsorbentin tapaan hydrofobinen. (Palmqvist, Hahn-Hägerdal 2000). Kuvassa 5 on esitetty polymeerinen adsorbenttipohjaisen erotusmateriaalin mikro- ja makrohuokoset.



Kuva 5 Erotusmateriaalin makro- ja mikrohuokoset (mukaillen Mitsubishi Chemical 2022)

Kuvassa 6 on esitetty silloitettu polystyreeni-divinyylibentseeni (PS-DVB) polymeerinen adsorbentti. Polystyreeni muodostaa adsorbenttiin lineaarisen rungon ja divinyylibetseeni silloittaa (yhdistää) nämä polystyreeni ketjut kuvan 6 mukaisella tavalla. Esimerkiksi kokeellisessa osuudessa käytetyt Mn200 ja Mn270 ovat kuvan tyyppisiä 6 tyyppisiä polymeerisiä adsorbenttejä. Toinen kokeellisessa osuudessa käytetty polymeerinen adsorbentti on Cellufine GCL-2000HF, joka on polysakkaridipohjainen erotusmateriaali. Rakenteeltaan se on silloitettua selluloosaa.



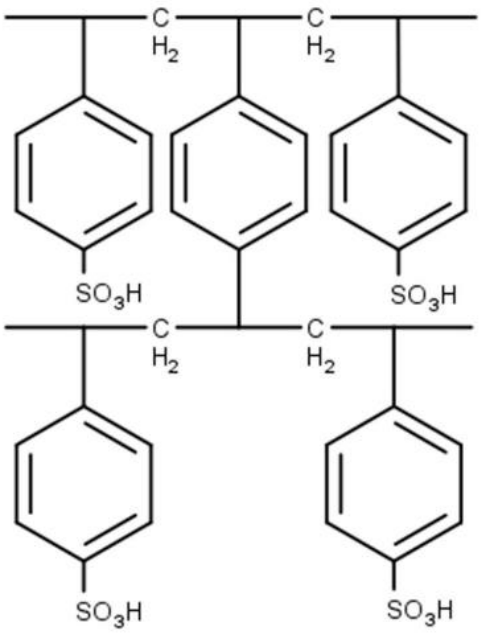
Kuva 6 Silloitettu polystyreeni-divinyylibentseeni-adsorbentti ilman ioninvaihdinta (Cantone 2008)

3.2.2 Ioninvaihtohartsit

Ioninvaihtohartsit ovat synteettisesti valmistettuja polymeerejä, joihin on sidottu ioninvaihtimena toimiva ioninen ryhmä. Ioninvaihtohartseja käytetään kromatografiassa

ionisten yhdisteiden erottamiseen toisistaan ja neutraaleista aineista. Niitä voidaan myös käyttää adsorbenttien tavoin, jolloin ioninvaihtoa ei tapahdu. Ionisista ryhmistä johtuen ioninvaihtohartsit ovat hydrofiilisiä materiaaleja, joten niitä voidaan hyödyntää kromatografiassa hydrofiilisten ja hydrofobisten yhdisteiden erottamiseksi toisistaan. Koska ioninvaihtohartsit on valmistettu usein polymeerirunkoon, voidaan niitä käyttää myös joissain tapauksissa polymeeristen adsorbenttien tavoin kokoekskluusioon pohjautuvassa erotuksessa. Tällöin ionivaihtohartsin läpi syötetään ioniton liuos tai liuos, joka sisältää samoja ioneja kuin ioninvaihtohartsi. Esimerkiksi tämän työn kokeellisessa osuudessa käytetään Na^+-ionilla ladattua ioninvaihtohartsia, jonka läpi johdetaan Na^+-ioneja sisältävää liuosta. Tällöin ei ioninvaihtoa tapahdu vaan mahdollinen erotus perustuu adsorptioon ja kokoekskluusioon. (Heinonen 2013).

Ioninvaihtimet voidaan jakaa erotettavien ionien varauksen perusteella kationisiin ja anionisiin. Kationiset ja anioniset ioninvaihtimet voidaan jakaa edelleen vahvoihin ja heikkoihin vaihtimiin. Kationinvaihtimissa tyypillisiä ionisia ryhmiä ovat sulfoni- ja karboksyylihapporyhmät, kun taas anioninvaihtimissa erotuksessa toimii yleensä primääriset, sekundääriset tai tertiääriset amiinit sekä ammoniumryhmät. (Jaarinen Niiranen, 2005). Näiden lisäksi on olemassa kelatoivia ioninvaihtohartseja, joissa ioniset ryhmät muodostavat kelaatteja eli komplekseja vaihdettavien ionien kanssa (Habashi 1999). Kuvassa 7 on esitetty tyypillinen polystyreeni-divinyylibentseeni pohjainen kationivaihtohartsi.



Kuva 7 Silloitettu polystyreeni-divinyylibentseeni, jossa ioninvaihtimena toimii sulfonihapporyhmä ja vaihtuvana ionina H^+-ioni (Wal-ling, Um, Corkhill, Hyatt 2021)

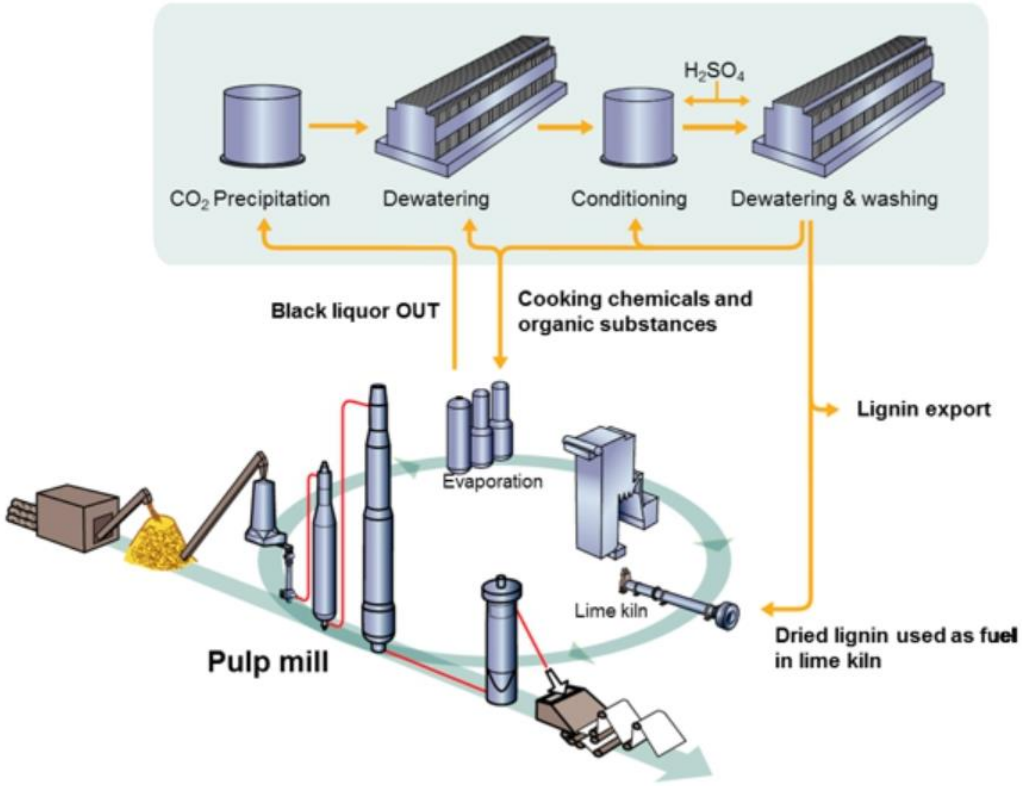
Ioninvaihtohartsit valmistetaan yleensä polymeerisen adsorbentin runkoon, mutta runkona voidaan käyttää myös epäorgaanista silikaa tai zeoliittiä. Vaihtuvana ionina kuvassa 6 olevassa ioninvaihtohartsissa toimii H^+-ioni, joka on sitoutuneena hartsissa kiinniolevaan ioninvaihtimeen, sulfonihapporyhmään. Kokeellisessa osuudessa käytettävä Mn500 on rakenteeltaan samanlainen, mutta vaihtuvaksi ioniksi on sidottu Na^+-ioni H^+-ionin sijaan.

4 Ligniinin erotusmenetelmät mustalipeästä

Ligniinin erottamiseksi mustalipeästä on kehitetty useita teollisia menetelmiä. Valtaosa näistä tekniikoista perustuu ligniinin saostamiseen hiilidioksidilla. Saostunut ligniini erotetaan liuosfaasista suodattamalla, jonka jälkeen se vielä puhdistetaan rikkihappokäsittelyllä. Tässä kappaleessa on esitelty olemassa olevia ligniinin erotusmenetelmiä, jotka soveltuvat käytettäväksi sellutehtaiden mustalipeässä olevan sulfaattiligniinin erotukseen teollisessa mittakaavassa. Lisäksi on käyty läpi tutkimuksia liittyen ligniinin erottamiseen kromatografian ja adsorption avulla.

4.1 Lignoboost®

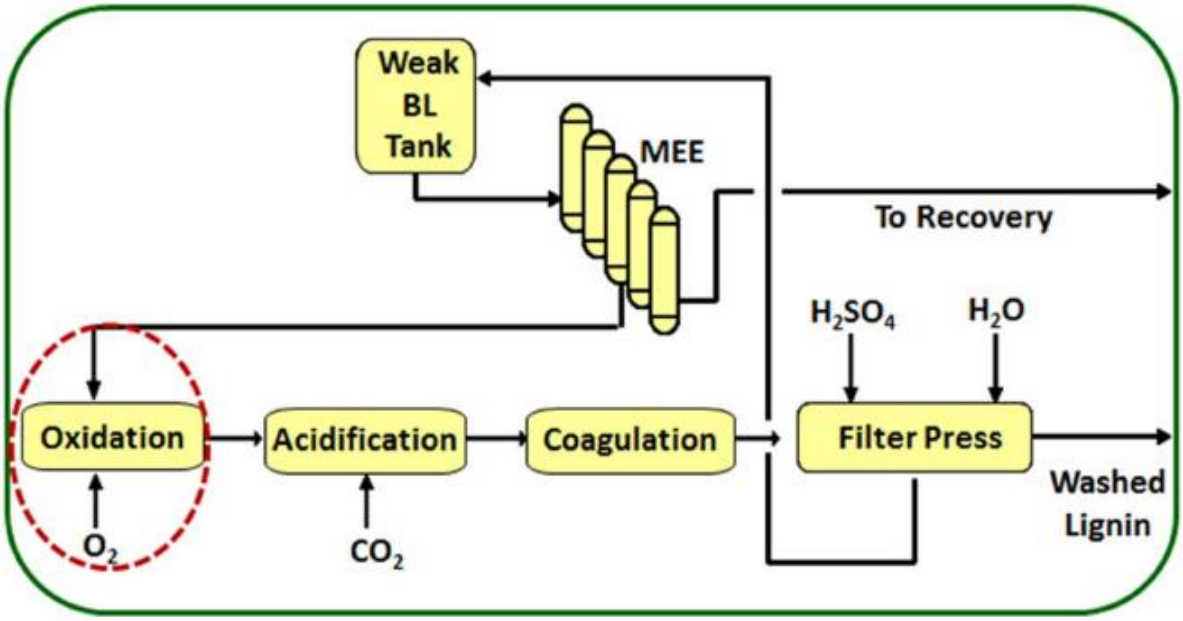
Lignoboost on laajasti käytetty sulfaattiligniinin tuottamiseksi kehitetty erotusmenetelmä, joka on kehitetty Innventian (Ruotsi) ja Chalmers University of Technology:n (Ruotsi) yhteistyönä. Tällä hetkellä Lignoboost-menetelmällä tuotetaan noin 75 tonnia ligniiniä vuosittain. Haihdutuksen jälkeen mustalipeän pH:tä lasketaan hiilidioksidin avulla. Ligniini saostuu pH:n laskun seurauksena, jonka jälkeen se puristesuodatetaan. Tämän jälkeen ligniini pestään rikkihaponvesiliuoksella, joka poistaa ligniinistä epäpuhtauksia ja muokkaa sen liukoisuusominaisuuksia. Happopesun jälkeen ligniini vielä puristesuodatetaan ja kuivataan. Näin saadaan tuotettua lähes puhdasta ligniiniä. Kuvassa 8 on esitetty Lignoboost-prosessi. (Valmet 2020).



Kuva 8 Lignoboost-prosessin kaaviokuva (Valmet 2020)

4.2 LignoForce™

LignoForce on FPInnovations:in (Kanada) ja NORAM Engineering:n (Kanada) yhteistyössä suunnittelema ligniinin erotusprosessi. Verrattuna muihin tekniikoihin siinä on keskitytty parantamaan ligniinin suodatusominaisuuksia. LignoForce-prosessissa mustalipeä hapetetaan hapella (O_2) sen tultua haihduttamolta. Hapetuksen seurauksena rikkiyhdisteet hajoavat, ja osa orgaanisista yhdisteitä hapettuu orgaanisiksi hapoiksi. Happikäsittely pienentää myös seuraavissa vaiheissa tarvittavien kemikaalien eli hiilidioksidin ja rikkihapon tarvetta. Hapetuksen jälkeen mustalipeä menee happamoitettavaksi hiilidioksidilla. Hiilidioksidikäsittelyn yhteydessä ligniini saostuu, jonka jälkeen se suodatetaan ja puhdistetaan. Suodatuksia ei parantuneiden suodatusominaisuuksien takia tarvita kuin yksi. Kuvassa 9 on esitetty LignoForce-prosessin kaaviokuva. (Kouisni, Holt-Hindle, Maki, Paleologou 2012).



Kuva 9 LignoForce-prosessin kaaviokuva (Kouisni et al. 2012)

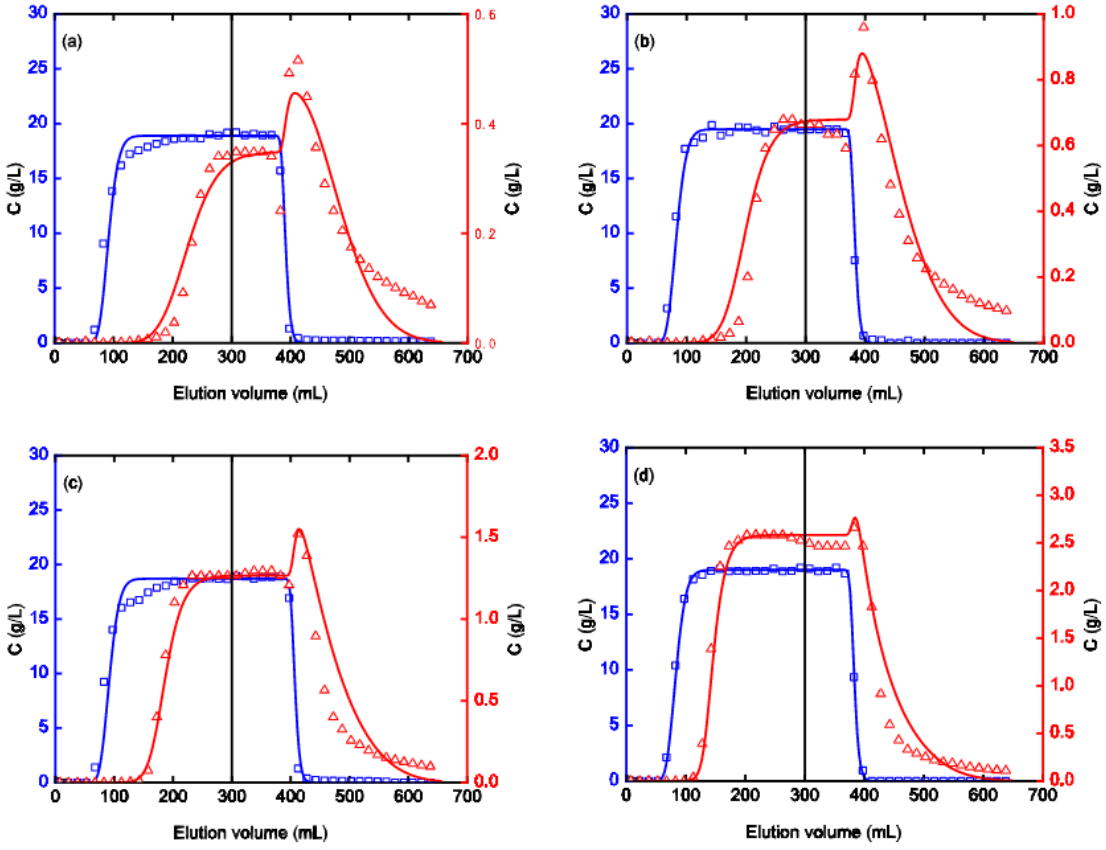
4.3 A-Recovery+

A-Recovery+ on Andritz AG:n (Itävalta) kehittämä sellutehtaan kemikaalien palautuskonsepti, jonka osana on ligniinin talteenotto. Erotus koostuu kolmesta osaprosessista. Nämä osaprosessit ovat saostus, happopesu ja kuivaus. Saostuksessa mustalipeästä saostetaan ligniini hiilidioksidin avulla. Saostus tapahtuu heti haihdutuksen jälkeen. Happopesussa seos pestään rikkihapolla, jolloin seoksessa ollut natrium muodostaa rikin kanssa natriumsulfaattia. Natriumsulfaatti voidaan erottaa ligniinistä pesemällä sakka kuumalla vedellä. Ennen ligniinin kuivausta se vielä redusoidaan pienemmiksi partikkeleiksi. A-Recovery+ menetelmällä tuotettu ligniini on kuiva-ainepitoisuudeltaan noin 95 prosenttista. (Andritz 2021).

4.4 Kromatografiset menetelmät

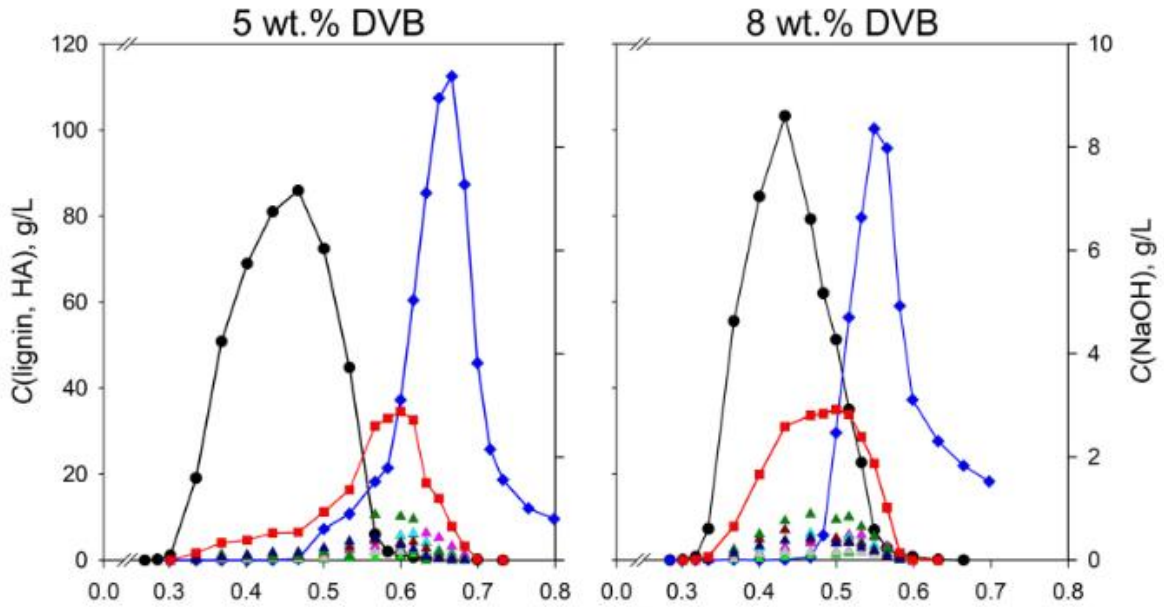
Ligniinin erottaminen mustalipeästä käyttäen kromatografiaa on vielä vähän tutkittu aihe. Kromatografisella erotuksella on tarkoitus erottaa mahdollisimman puhdas ligniinifraktio, jonka saostaminen kuluttaisi mahdollisimman vähän kemikaaleja. Chen et al. (2021) tutki

ligniinin erottamista mustalipeästä käyttäen Puroliten Mn270 polymeeristä adsorbenttia. Latauksena käytettiin noin 1,75 BV:tä. Eluentin virtaus oli noin 0,65 BV/h, ja eluenttina käytettiin vettä. Ajot suoritettiin 25 °C lämpötilassa. Tutkimuksessa päästiin kohtuulliseen erotukseen ligniinin ja natriumhydroksidin välille, mutta käytetyt konsentraatiot olivat hyvin pieniä (Ligniini 20 g/l, NaOH 0–4 g/l). Kuvassa 10 on esitetty ligniini ja natriumhydroksidin välisitä erottumista, kun NaOH konsentraatio on välillä (0,35–2,6 g/L). Kuvasta huomataan, että natriumhydroksidi konsentraation kasvaessa erotustehokkuus ligniinin ja NaOH:n välillä huononee.



Kuva 10 Ligniinin (sininen) ja NaOH:n (punainen) konsentraatioprofiilit Mn270-adsorbentilla. Koeolosuhteet: lataus = 1,75 BV, T = 25 °C, Q = 0,65 BV/h; h_{peti} = 40 cm; V_{peti} = 180 mL; eluentti = vesi; syöttöliuos = ligniini (20 g/L) ja NaOH (a)0.348 g/L, (b) 0.679 g/L, (c) 1.265 g/L and (d) 2.583 g/L (Chen, Dai, Wang, Zhuang, Yang, Ying, Wu 2021)

Heinonen ja Sainio (2019) tutkivat hydroksihappojen talteenottoa mustalipeästä. Vaikka tutkimuksen tarkoituksena oli erottaa hydroksihapoja mustalipeästä erotettiin siinä ensiksi ligniini muista yhdisteistä. Ligniinin erotuksessa päästiin kohtuulliseen ligniini saantoon soodamustalipeän ja sulfaattimustalipeän kohdalla. Heinonen ja Sainio (2019) erottivat ligniiniä Na^+-ladatulla CA10GC (Finex) heikolla kationinvaihtohartsilla (WAC). Kuvassa 11 on esitetty CA10GC ja CA16GC heikkojen kationinvaihtohartsien tuottamat erotukset, kun eluenttina käytettiin vettä.



Kuva 11 Na^+-ladatut CA10GC (5 m-% DVB) ja CA16G (8 m-% DVB) tuottamat konsentraatioprofiilit. Mustalla ligniini, punaisella hydroksihapot ja sinisellä NaOH. Koeolosuhteet: lataus = 0.1 BV, T = 50 °C, Q = 2BV/h; h_{peti} = 70 cm; V_{peti} = 120 mL cm; eluentti = vesi; syöttöliuos = soodamustalipeä (Heinonen, Sainio 2019)

Hydroksihappojen saannon kannalta Heinonen ja Sainio (2019) päätyivät käyttämään eluenttina 0,05 mol/L NaOH:a. Kuvasta kuitenkin huomataan, että myös veden käyttö eluenttina on mahdollista, jos tarkoituksena on erottaa ligniiniä natriumhydroksidista.

Baumberger et al. (2007) tutki ligniinien moolimassan määritystä käyttäen kokoekskluusiokromatografiaa analyyttisessa mittakaavassa. Tutkimuksessa käytiin läpi

erilaisia materiaaleja sekä eluentteja. Johtopäätöksenä tutkimuksessa päädyttiin suosittelemaan ligniinin analyyttiseen kromatografiaan erotusmateriaaliksi etyleeniglykolimetakrylaattipohjaista adsorbenttia ja eluentiksi 0,5 mol/L NaOH-liuosta ja virtausnopeudella 1 ml/min. Tutkimuksessa myös todettiin veden toimivan eluenttina lähes yhtä hyvin. (Baumberger et al. 2007).

Nitzsche et al. (2019) tutki ligniinin talteenottoa puupohjaisesta hydrolysaatista käyttäen polymeerisiä adsorbentteja ja zeoliittia. Tutkimuksessa todettiin polystyreenipohjaisen SP700:n ja polyakrylaattipohjaisen XAD7HP:n tuottaneen parhaimmat erotukset. Ligniini adsorboitiin erotusmateriaaleihin, jonka jälkeen se desorboitiin materiaalista käyttäen 50 m-% etanolin vesiliuosta. Tutkimuksen tuloksena noin 90 % ligniinistä saatiin otettua talteen. (Nitzsche, Gröngröft, Kraume 2019).

5 Kokeellinen osuus

Työn kokeellisessa osuudessa pyrittiin löytämään erotusmateriaali, jolla pystytään erottamaan ligniinipolymeerejä natriumhydroksidista (mustalipeä) kromatografisen erotuksen avulla käyttäen eluenttina puhdasta vettä. Fraktioitavana liuoksena käytettiin synteettistä mustalipeää (NaOH-ligniininseos sekä NaOH-ligniini-Na-asetaattiseos), jotta pystyttiin määrittämään erotus ligniinin ja NaOH:in välille. Kun ligniinin ja NaOH:in välille saatiin erotus, lisättiin synteettiseen mustalipeään myös natriumasetaattia mallintamaan hydroksihappoja. Erotusmekanismina toimii pääasiassa kokoekskluusio. Erotusmateriaaleina käytettiin polymeerisiä adsorbenttejä sekä natriumioni-muotoisia kationinvaihtohartseja. Erotustehokkuutta analysoitiin online johtokyky- ja pH-mittareilla, taitekertoimella, kahdella eri valonaallonpituudella (280 nm ja 600 nm), sekä offline-mittauksin titraamalla ja UV-Vis-spektrofotometrillä 280 nm aallonpituudella. Erotustehokkuutta ja tuotteen puhtautta pyrittiin parantamaan valitsemalla sopiva erotusmateriaali sekä muuttamalla kolonnin latausastetta.

5.1 Materiaalit ja menetelmät

Erotusmateriaalien vertailua varten valmistettiin synteettinen mustalipeä, jonka koostumus valittiin vertailemalla aiempia tutkimuksia (Chen et al., 2021). Käytetyt synteettiset mustalipeäliuokset on esitetty taulukossa 5. Synteettisen mustalipeän valmistukseen käytettiin puhdistettua vettä, sulfaattiligniinistä hydrolyyttisesti pilkottua alkaliligniiniä (Sigma-Aldrich), natriumhydroksidia (99 %; VWR Chemicals) sekä liuosten 2 ja 3 kohdalla myös natriumasetaattia (≥ 99 %; VWR Chemicals). Natriumasetaattia lisättiin synteettiseen mustalipeään mallintamaan mustalipeän sisältämien karboksyyli- ja hydroksihappojen käyttäytymistä erotusmateriaalissa. Hellstén et al. (2013) tekemän tutkimuksen perusteella tiedetään natriumasetaatin mallintavan melko hyvin hydroksihappojen natriumsuolojen käyttäytymistä kromatografisessa erotuksessa (Hellstén, Heinonen, Sainio 2013). Oikeaa soodamustalipeää vastaava synteettinen mustalipeään (liuos 3) lisättiin NaOH:ia, kunnes saavutettiin soodamustalipeän pH 13,2 (taulukko 3). Tämän vuoksi natriumhydroksidin

lopullista konsentraatiota ei tunneta. Chen et al (2021) käytti tutkimuksessaan vettä eluenttina, joten siihen päädyttiin myös tässä tapauksessa.

Taulukko 5 Synteettiset mustalipeäliuokset

Mustalipeäliuos	**Ligniini (g/L)**	**NaOH (g/L)**	**Natriumasetaatti (g/L)**
1	40	8	-
2	40	8	20
3	110	lisättiin kunnes pH 13,2*	55

* pH 13,2 vastaa soodamustalipeän pH:ta (taulukko 3)

Työssä käytettiin erotusmateriaalina neljää eri polymeeristä adsorbenttiä ja kahta eri kationinvaihtohartsia. Erotusmateriaalit ja niiden ominaisuudet on esitetty taulukossa 6.

Taulukko 6 Erotusmatriaalit ja niiden ominaisuudet

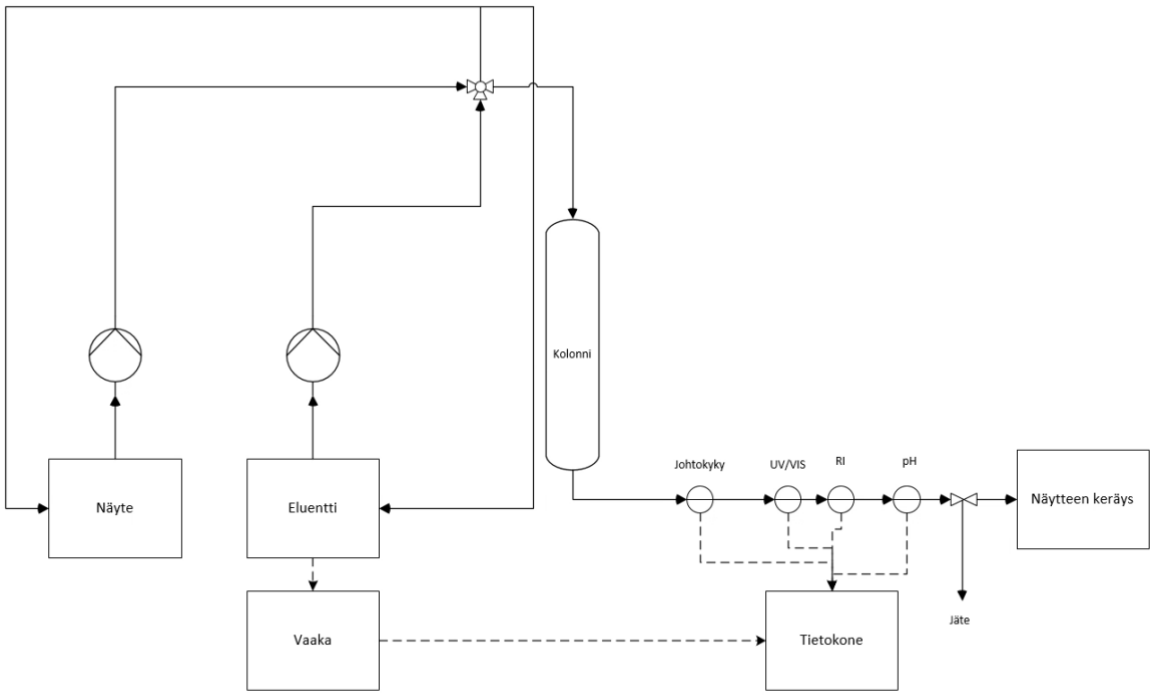
Erotusmateriaali	**Valmistaja**	**Tyyppi**	**Partikkelikoko (µm)**	**Rakenne**
Mn 270	Purolite Ltd.	Polymeeri adsorbentti	300–1200	Huokoinen PS-DVB
Mn 200	Purolite Ltd.	Polymeeri adsorbentti	300–1200	Huokoinen PS-DVB
Mn 500	Purolite Ltd.	Vahva kationinvaihtohartsi (SAC)	300–1200	Huokoinen sulfonoitu PS-DVB Na^+-latauksella
CS16GC	Finex/Johnson-Matthey	Vahva kationinvaihtohartsi (SAC)	280	Geelimäinen sulfonoitu PS-DVB Na^+-latauksella
Cellufine GCL-2000HF	JNC Corporation	Polymeeri adsorbentti	40–130	Silloitettu selluloosa
Cellufine GH-25	JNC Corporation	Polymeeri adsorbentti	40–130	Silloitettu selluloosa

Erotusmateriaalia lisättiin veteen noin 150 mL ennen niiden annostelua kolonniin. Hydrofobiset tai sähköisesti varautuneet kuivat erotusmateriaalit sekoitettiin veden ja etanolin seokseen, jotta ne sekoittuisivat nesteen kanssa. Ioninvaihtohartsit olivat H^+-

muodossa, joten ne muutettiin Na^+-muotoon johtamalla noin 1 mol/L natriumkloridiliuosta (NaCl) hartsin läpi avokolonnissa. Hartsin muuttumista natriummuotoon seurattiin mittaamalla avokolonnista eluoituneen liuoksen pH:ta. Ioninvaihdonaikana ulos tulevan liuoksen pH oli pieni johtuen hartsista irtoavista protoneista (H^+), kun taas NaCl-liuoksen pH on lähellä neutraalia. NaCl-liuoksen syöttäminen lopetettiin, kun hartsin läpi eluoituneen liuoksen pH muuttui happamasta neutraaliksi. NaCl-liuosta kului noin kymmenkertainen määrä suhteessa erotusmateriaalin tilavuuteen. Tämän jälkeen Na^+-ionilla ladattu ioninvaihtohartsi siirrettiin kolonniin.

5.2 Koelaitteisto ja mittausten suoritus

Erotusmateriaalit pakattiin 70 cm pitkään ja halkaisijaltaan 1,5 cm leveään termostoituun kolonniin, jolloin pedin tilavuudeksi saatiin noin 123 mL. Täytetty kolonni liitettiin kuvassa 12 näytettyyn mittauslaitteistoon. Näyte ja eluentti asetettiin syöttösäiliöihin, joiden massan muutosta seurattiin vaaoilla virtausnopeuden seuraamiseksi. Säiliöistä näyte sekä eluentti johdettiin ilmanpoistajan, pumppujen ja syöttöventtiilin kautta erotusmateriaalilla pakattuun kolonniin. Kolonnista ulostulevaa liuosta mitattiin online johtokyky-, pH-, UV- ja taitekerroindetektoreilla. Detektorien jälkeen liuoksesta kerättiin näytteitä ja ylimäärä johdettiin jäteastiaan. Kromatografialaitteistoa ohjattiin laitteistoon liitetyllä tietokoneen LabView-ohjelmistolla. Ohjelmiston avulla tallennettiin myös online-detektorien keräämä data.



Kuva 12 Kromatografialaitteisto

Erotusmateriaalien vertailussa NaOH–ligniinivesiliuoksen avulla koeolosuhteet valittiin mukaillen Chen et al. (2021) tekemää tutkimusta ligniinin erottamiseksi mustalipeästä. Mittaukset suoritettiin ajamalla synteettistä mustalipeäliuosta kolonnin läpi yhden petitilavuuden (BV) verran 1 BV/h virtausnopeudella 25 °C lämpötilassa. Eluenttina käytettiin vettä, jota johdettiin kolonnin läpi myös 1 BV/h virtausnopeudella. Online-detektorien avulla voitiin tulkita, oliko ligniinin ja NaOH:n välillä tapahtunut erotusta. Ligniinin eluoitumista seurattiin UV-detektorilla 280 nm ja 600 nm aallonpituudella. Ligniiniä analysoidaan normaalisti 280 nm aallonpituudella, mutta käytetyn liuoksen ligniinikonsentraatiot olivat liian suuria kyseiselle aallonpituudelle (Hellstén et al., 2013). Tämän takia ligniinin eluoitumista seurattiin 600 nm aallonpituudella, jonka avulla eluoituneen ligniinin värin voimakkuudesta saatiin hyvä arvio ligniinin konsentraatiosta. Natriumhydroksidin eluoitumista seurattiin johtokykydetektorin avulla. Natriumhydroksidin johtokyky on selvästi ligniinin johtokykyä suurempi, vaikka ligniini olisi liuenneena emäksiseen liuottimeen. Tämän vuoksi online-detektorien mittaamasta datasta voitiin päätellä, tapahtuiko ligniinin ja natriumhydroksidin välillä erottumista.

Ajojen aikana kerättyjä näytteitä analysoitiin UV-vis-spektrofotometrillä (Agilent 8454), automaattititraattorilla (Mettler Toledo T50) sekä johtokyky- ja pH-mittareilla.

Ligniinin erotukseen sopivan erotusmateriaalin valinnan jälkeen määritettiin erotusmateriaalin huokoisuus ja optimoitiin erotusprosessin parametrejä. Huokoisuus määritetään suurimolekyylisellä yhdisteellä, joka ei mahdu erotusmateriaalin huokosiin. Valitulla erotusmateriaalilla täytettyyn kolonniin ajettiin neljä 2 mL suuruista pulssia 1,5 g/L Blue Dextran 2000 (GE Healtcare) -liuosta virtausnopeudella 1 mL/min. Näiden pulssien eluoitumista seurattiin UV-detektorilla. Pulssien eluoitumisnopeudesta voitiin laskea erotusmateriaalin huokoisuus, kun kolonniin syötetyn liuoksen (Blue Dextran) ja erotusmateriaalipedin tilavuudet tiedettiin.

Prosessin parametreistä tutkittiin lämpötilan ja kolonnin latauksen (syöttötilavuuden) vaikutusta erotustehokkuuteen. Lämpötilan vaikutusta tutkittiin 25 °C ja 50 °C lämpötiloissa 0,1 BV latauksella virtauksen ollessa 1 BV/h. Lämpötilan optimoinnin jälkeen tutkittiin latauksen suuruuden vaikutusta erotukseen. Kolonniin syötettiin neljä latausketaan eri suuruista (0,05, 0,10, 0,15, 0,20 BV) pulssia. Näiden pulssien avulla tutkittiin ligniininsaantoa, puhtautta, tuottavuutta ja eluentin kulutusta valitulla erotusmateriaalilla.

Ligniinin konsentraatio analysoitiin UV-Vis-spektrofotometrillä 280 nm aallonpituudella. Koska ligniini absorboi voimakkaasti kyseisellä aallonpituudella, jouduttiin ligniininäytteet laimentamaan tuhatkertaisesti (1/1000) 0,02 mol/L natriumhydroksidiliuoksella. Mittaukset suoritettiin ruiskuttamalla laimennettu näyte virtauskyvettiin ja mitaten sen absorptio spektrofotometrillä. Natriumhydroksidipitoisuudet määritettiin käyttäen automaattititraattoria (Mettler-Toledo T50). Titraus suoritettiin 0,1 mol/L suolahapolla. Titraattorista saatiin suoraan hydroksidi-ionin molaarinen konsentraatio. Stoikiometrian mukaan hydroksidi-ionin konsentraatio vastaa natriumhydroksidin konsentraatiota. Molaarinen konsentraatio muutettiin massakonsentraatioksi kertomalla se natriumhydroksidin moolimassalla. Natriumasetaattipitoisuudet määritettiin kolonnista ulostulleen liuoksen sähkönjohtokyvystä (online-johtokykydetektori ja kerätyt näytteet).

5.3 Mittaustulosten käsittely

UV-Vis-spektrofotometrin mittaamat absorbanssit muutettiin konsentraatioiksi käyttäen yhtälöä 1. Absorptiokertoimen arvona käytettiin lehti- ja havupuuligniinin absorptiokertoimen keskiarvoa.

$$C = \frac{A * D}{a * l} \tag{1}$$

jossa

C	ligniinin massakonsentraatio [g/L]
A	absorbanssi -
D	laimennuskerroin -
a	absorptiokerroin [L/ (g cm)]
l	kyvetin leveys [cm]

Natriumasetaattipitoisuudet määritettiin kalibroimalla online-johtokykydetektori kuudella tiedetyn natriumasetaattikonsentraation omaavan liuoksen avulla (konsentraatiot välillä 1–60 g/L). Mittaustulosten perusteella muodostettiin suora, jossa johtokyky esitettiin konsentraation funktiona. Näin natriumasetaatin konsentraatio pystyttiin määrittämään suoraan online-datasta. Online-tulokset varmistettiin offline-johtokykymittarilla (kalibroitu natriumasetaatille; konsentraatioalue 1–60 g/L), ja analysoimalla erotuskokeista natriumasetaatin konsentraatioprofiilin kohdalta otetut näytteet.

Ligniinin talteenottoprosessin tuottavuutta ja eluentin (veden) kulutusta varten selvitettiin erotusmateriaalipedin huokoisuus ε käyttäen yhtälöä 2.

$$\varepsilon = \frac{V_{piikki,i} - V_{p,i}\frac{1}{2}V^{syöttö}}{V_{peti}} \tag{2}$$

jossa ε pedin huokoisuus -

$V_{piikki,i}$ detektorin *i* signaalin massakeskipistettä vastaava tilavuus [mL]

$V_{p,i}$ laitteiston tyhjä tilavuus (putkiston ja kolonnin adapterien tilavuus) detektorille *i* saakka [mL]

$V^{syöttö}$ syötetyn pulssin tilavuus (lataus) [mL]

V_{peti} erotusmateriaalipedin tilavuus [mL]

Yhdisteen *i* saanto *Y* lasketaan käyttäen yhtälöä 3. Saannon avulla pystytään selvittämään paljonko ligniinistä saadaan kerättyä talteen tietyllä puhtaustavoitteella. Kolonnista eluoituvan yhdisteen *i* massa m^{ulos} voidaan selvittää UV-Vis-spektrofotometrin mittaaman absorbanssin ja yhtälön 1 avulla.

$$Y_i = \frac{m_i^{ulos}}{m_i} \cdot 100\% \quad (3)$$

jossa m^{ulos} kolonnista ulos eluoituneen *i*:n massa [g]

m_i Kolonniin syötetyn yhdisteen *i* massa [g]

Tuotteen *i* puhtaus *Pu* lasketaan käyttäen yhtälöä 4. Puhtaudet on laskettu tunnistettujen yhdisteiden, eli ligniinin, natriumasetaatin ja natriumhydroksidin, perusteella.

$$Pu_i = \frac{m_i^{ulos}}{\sum_{j=1}^{n} m_j^{ulos}} \cdot 100\% \quad (4)$$

jossa $\sum_{j=1}^{n} m_j^{ulos}$ kaikkien yhdisteiden yhteenlaskettu massa kolonnista ulostulevassa fraktiossa [g]

Prosessin tuottavuus *Pr* voidaan laskea käyttäen yhtälöä 5. Tuottavuudessa ligniinin tuotantoa (g/L(peti) h) verrataan sen erottamiseen käytetyn erotusmateriaalin tilavuuteen.

$$Pr_i = \frac{Y_i C_i^{syöttö} V^{syöttö}}{(1-\varepsilon) V_{peti} t_{sykli}} \quad (5)$$

jossa V_{peti} petitilavuus [BV]

t_{sykli} syklin kesto [h]

Eluentin (tässä tapauksessa veden) kulutus *Ec* lasketaan yhtälön 6 avulla. Eluentin kulutuksessa selvitetään paljonko eluenttia tarvitaan yhden ligniinin gramman tuottamiseen.

$$Ec_i = \frac{t_{sykli} Q - V^{syöttö}}{Y_i C_i^{syöttö} V^{syöttö}} \quad (6)$$

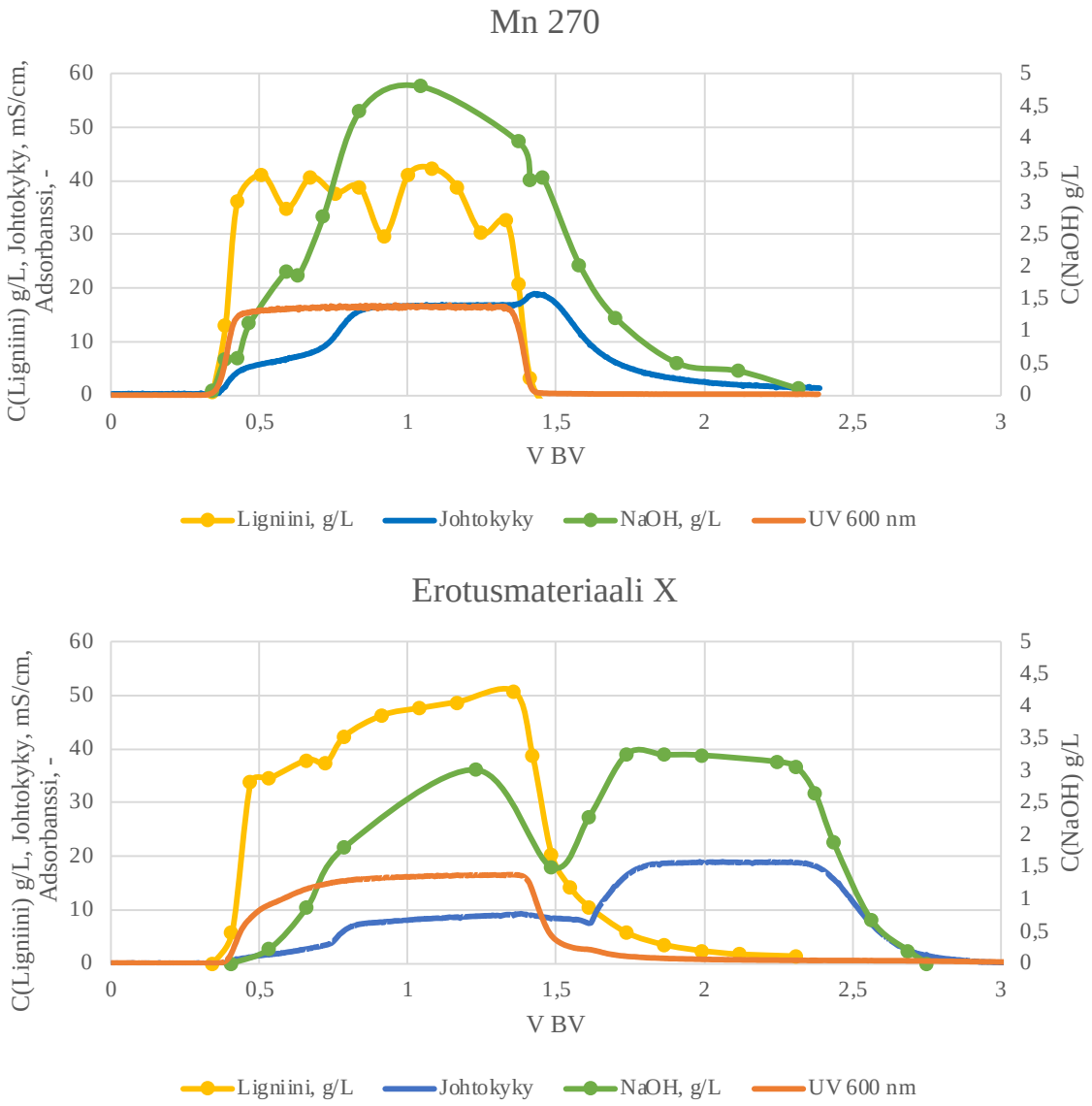
jossa Q virtausnopeus [mL/h]

5.4 Tulokset ja niiden tarkastelu

Tässä kappaleessa käytiin läpi kromatografialaitteistolla tehtyjä erotuskokeita sekä niiden analysointia. Ensiksi työhön valituista erotusmateriaaleista valikoitiin paras erotusmateriaali ligniinin erotukseen mustalipeästä ja määritettiin sen huokoisuus. Tämän jälkeen tarkasteltiin lämpötilan vaikutusta erotustehokkuuteen. Lopuksi tutkittiin vielä latauksen suuruuden vaikutusta tuotteen saantoon, puhtauteen ja eluentin kulutukseen.

5.4.1 Erotusmateriaalien vertailu

Ligniinin erottamiseen soveltuvan erotusmateriaalin määritystä varten jokaisen erotusmateriaalin läpi ajettiin 1 BV:n verran synteettistä mustalipeää (liuos 1), joka eluoitiin vedellä. Eri erotusmateriaalien tuottamia tuloksia analysoitiin online-detektoreiden mittaamasta datasta. Testatuista erotusmateriaaleista MN270:lla ja GH-25:lla saatiin erotus ligniinin ja NaOH:n välille (kuva 13). Kuvaajista voidaan tulkita ligniinin eluoituminen UV-detektorin 600 nm aallonpituudella mittaamasta datasta, ja natriumhydroksidin eluoituminen johtokykydetektorin mittaamasta datasta. Datat on esitetty petitilavuuden funktiona. Kuvaajista selvästi nähdään, että erottumista tapahtui Cellifine GH-25:llä ja hieman Purolite:n Mn 270:llä. Muilla erotusmateriaaleilla ligniinin ja NaOH:n erotusta ei onnistuttu saamaan aikaan (ks. liite 1).

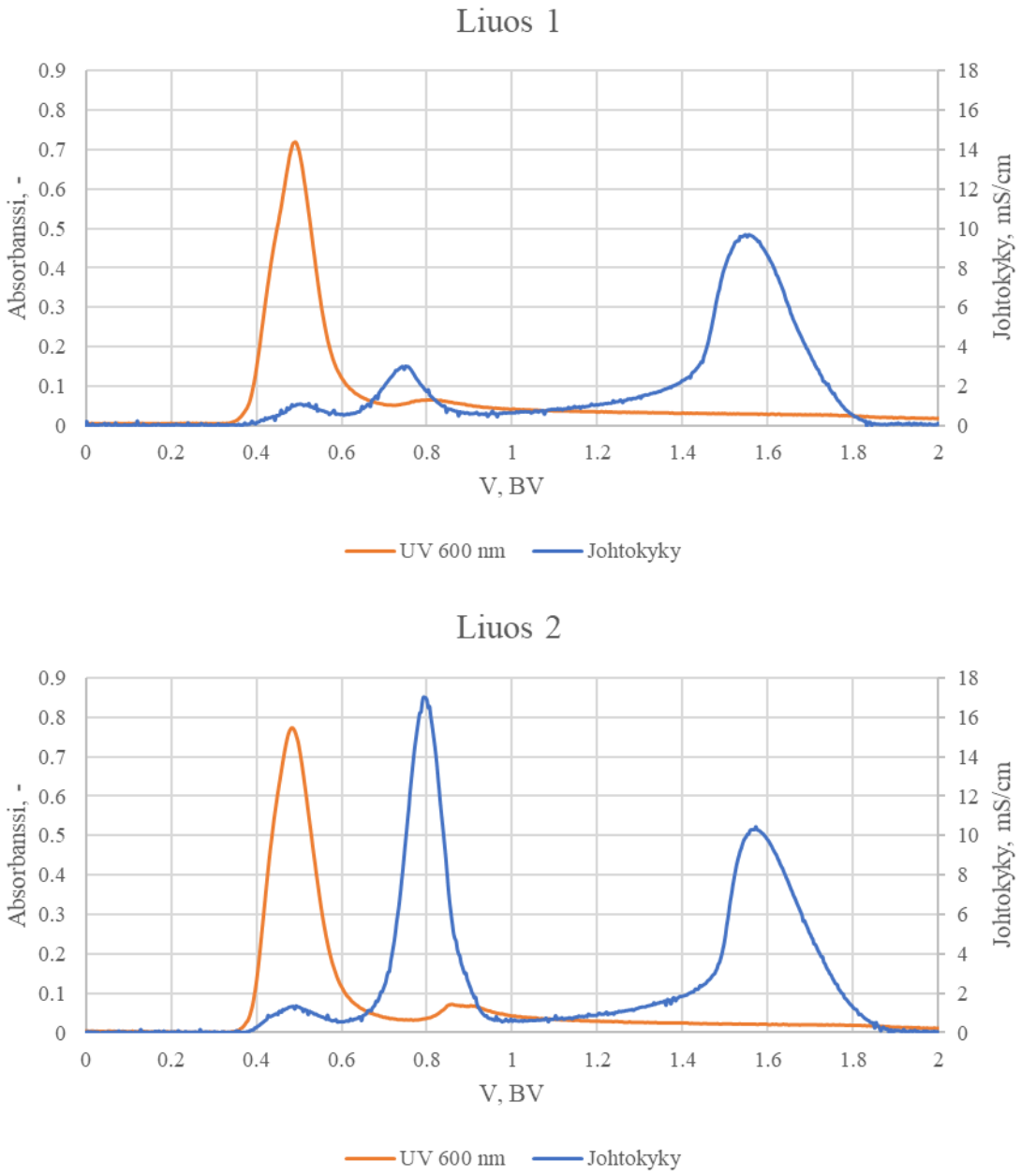


Kuva 13 Mn 270 ja GH-25:n vertailua. Koeolosuhteet: lataus = 1 BV, T = 25 °C, Q = 2 BV/h; h_{peti} = 70 cm; V_{peti} = 123 mL; eluentti = Vesi; syöttöliuos = liuos 1

Kuvassa 13 on esitetty GH-25:n ja Mn 270:n tuottamat ligniinin ja natriumhydroksidin konsentraatioprofiilit syötetyn tilavuuden funktiona. Kuvasta nähdään selvästi GH-25:n tuottavan selkeästi paremman erotuksen ligniinin ja natriumhydroksidin välille kuin Mn270 Sama voidaan todeta myös liitteen 2 perusteella, jossa on vertailtu GH-25:n ja Mn 270 erotustehokkuutta online-datan perusteella latauksen ollessa 0,1 BV. Cellufine GH-25 kuitenkin aiheuttaa NaOH:lle kaksi piikkiä. Ensimmäinen piikki johtuu todennäköisesti NaOH:sta, joka on todennäköisesti sitoutunut ligniiniin, ja toinen piikki johtuu vapaasta

NaOH:sta. Kuvaajasta nähdään NaOH:n ensimmäisen piikin eluoituvan ligniinin kanssa samaan aikaan. Parempaan erotukseen voidaan päästä pienentämällä latausta.

Cellufine GH-25 tuotti parhaan erotuksen ligniinin ja natriumhydroksidin välille 1 BV latauksen ajoissa 25 °C lämpötilassa. Näin ollen kyseisen materiaalin erotustehokkuutta lähdettiin optimoimaan muokkaamalla niin lämpötilaa kuin latauksen suuruutta. Liuos 1 oli kuitenkin melko kaukana oikeasta mustalipeästä niin kvalitatiivisesti kuin kvantitatiivisesti. Soodamustalipeä sisältää taulukon 3 (kappale 2.2) mukaisesti puolet ligniinin määrästä karboksyyli- ja hydroksihappoja. Näin ollen siirryttiin käyttämään liuosta 2 (taulukko 5) jotta liuos mallintaisi paremmin oikean mustalipeän käyttäytymistä erotusmateriaalissa. Latauksen osalta siirryttiin käyttämään 0,1 BV:tä, jotta päästäisiin parempaan erotukseen. Johtokykydetektorilla mitattavat natriumasetaatin ja natriumhydroksidin analysointia varten erottuisivat selkeinä piikkeinä johtokykyprofiilissa. Myös erotustehokkuus paranee, kun yhdisteet eivät eluoidu kolonnista päällekkäisillä profiileilla. Kuvassa 14 on vertailtu natriumasetaatin lisäämisen vaikutusta johtokykyprofiiliin 0,1 BV:n latauksella 25 °C asteen lämpötilassa.



Kuva 14 Natriumasetaatin vaikutus ligniinin talteenottoon GH-25:llä. Koeolosuhteet: lataus = 0.1 BV, T = 25 °C, Q = 2 BV/h; h_{peti} = 70 cm; V_{peti} = 123 mL; eluentti = Vesi

Kuvassa esitetyssä liuoksessa 1 ei ole natriumasetaattia, kun taas liuoksessa 2 sitä on puolet ligniinin määrästä (Taulukko 5). Kuvasta nähdään natriumasetaatin eluoituvan noin 0,8 petitilavuuden jälkeen, ja natriumhydroksidin noin 1,6 petitilavuuden jälkeen. Kuvasta

huomataan myös ligniinin niin sanottu kakkospiikki, joka eluoituu kolonnista natriumasetaattipiikin kanssa lomittain. Toinen ligniinipiikki on kuitenkin selkeästi ligniinin pääpiikkiä pienempi. Varmaa syytä tälle ligniinipiikille ei tiedetä mutta kyse on todennäköisesti lyhyistä ligniinipolymeereistä tai jopa ligniiniperäisistä monomeereistä, jotka ovat vuorovaikuttaneet erotusmateriaalin kanssa pienen kokonsa takia.

5.4.2 Huokoisuuden määritys

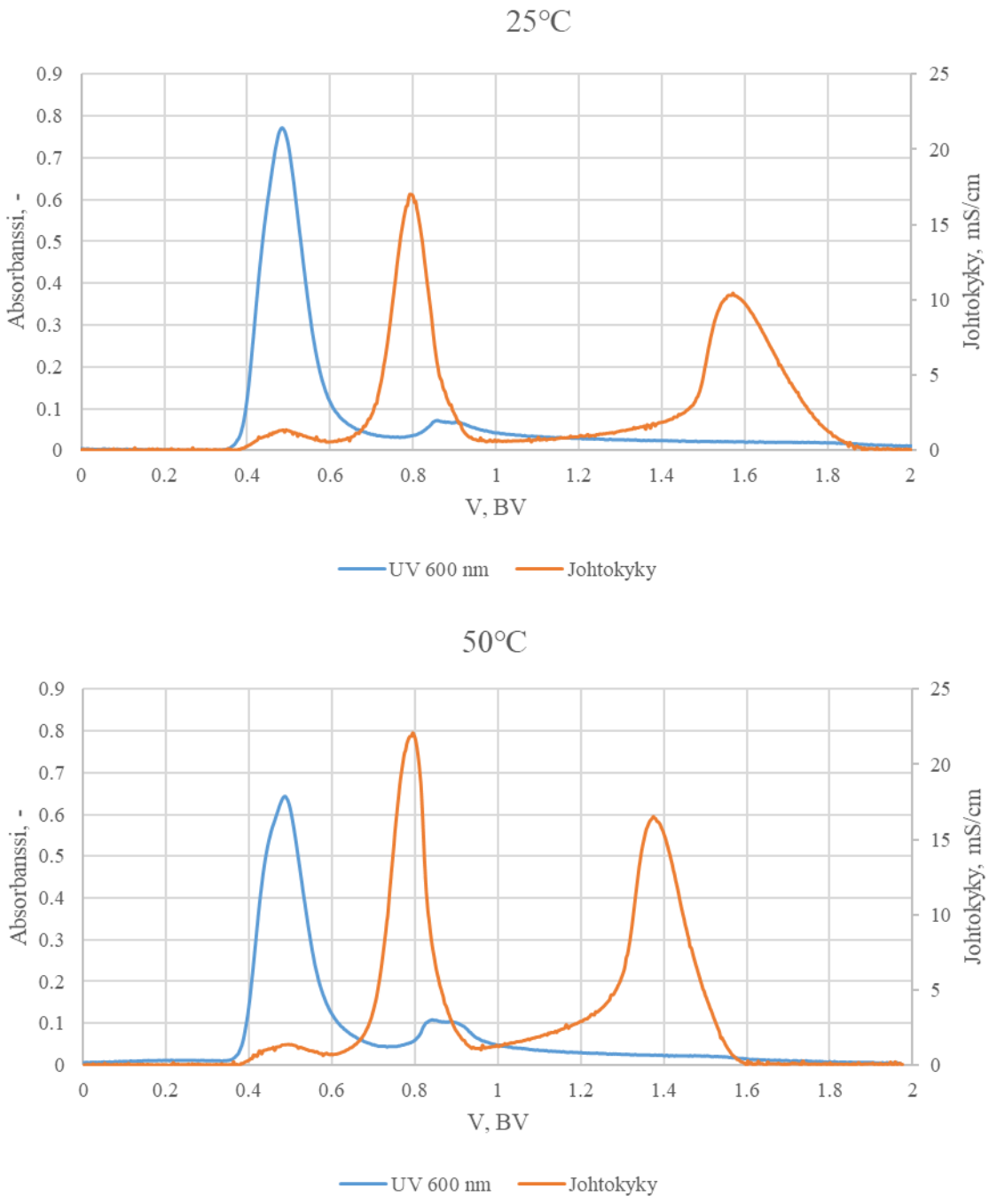
Cellufine GH-25:n huokoisuus määritettiin ajamalla kolonniin neljä 2 m/L pulssia Blue DEXTRAN 2000-liuosta. Huokoisuus jokaiselle pulssille laskettiin yhtälön 2 avulla. Pulssien massakeskipiste määritettiin käyttäen MATLAB-ohjelmistoa. Taulukossa 7 on esitetty pulssien perusteella saadut huokoisuudet ja niiden keskiarvo. Lopullisena huokoisuuden arvona käytettiin pulssien perusteella laskettujen huokoisuuksien keskiarvoa 0,41.

Taulukko 7 Yksittäisten pulssien avulla laskettu huokoisuus ja niiden keskiarvo

Pulssi	**Huokoisuus ε**
1	0.4126
2	0.4121
3	0.4100
4	0.4100
Keskiarvo	0.4112

5.4.3 Lämpötilan vaikutus erotukseen

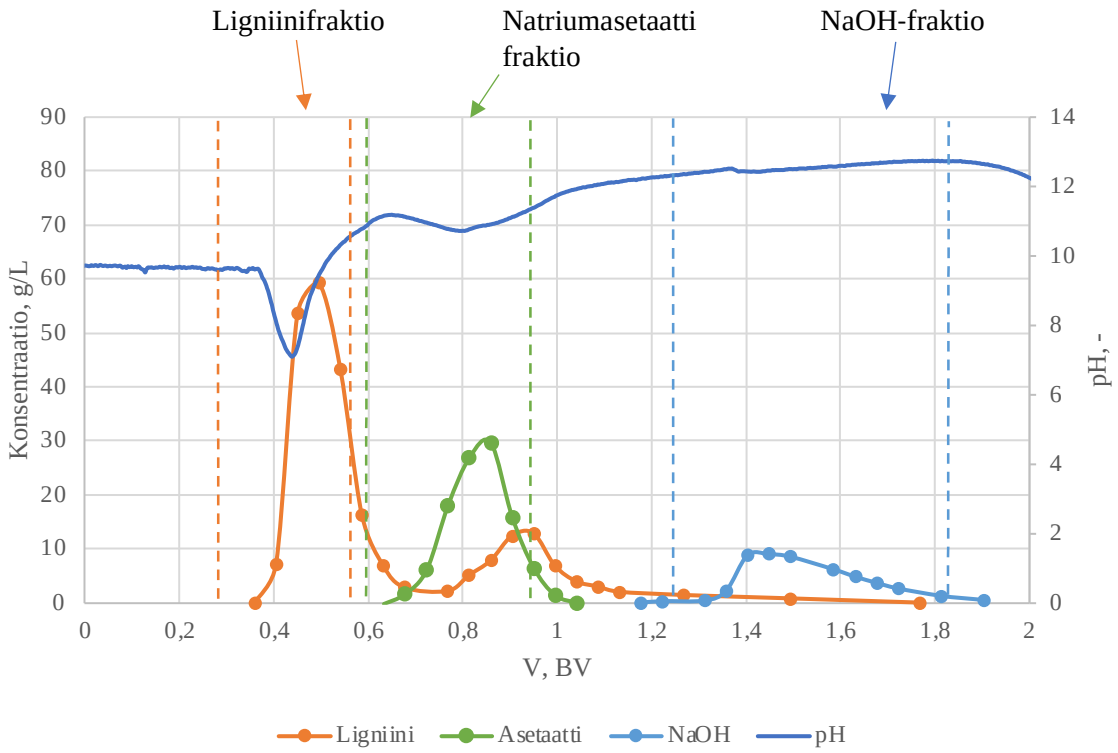
Cellufine GH-25:n toimintaa verrattiin 25 °C ja 50 °C lämpötiloissa syöttämällä kolonnin läpi synteettistä mustalipeää (liuos 2; taulukko 5) 0,1 petitilavuuden verran (kuva 15). Lämpötilan muuttaminen vaikuttaa eri erotusmekanismeihin eri tavalla.



Kuva 15 Cellufine GH-25:n vertailua 25 ja 50 °C lämpötiloissa. Koeolosuhteet: lataus = 0,1 BV, Q = 2 BV/h; h_{peti} = 70 cm; V_{peti} = 123 mL; eluentti = Vesi; syöttöliuos = liuos 2

Le Châtelier’n periaatteen mukaisesti lämpötilan nostaminen pääasiassa tehostaa endotermista kemisorptiota ja heikentää eksotermista fysisorptiota (Králik 2014). Lämpötilan nostamisen myötä erotusmateriaali turpoaa hieman mikä voi osaltaan voimistaa kokoekskluusiota. Kuvasta 15 nähdään lämpötilan nostamisen 25 °C:ta 50 °C:een nopeuttavan viimeisen piikin, tässä tapauksessa natriumhydroksidin, eluoitumista merkittävästi. Tästä voidaan päätellä natriumhydroksidin adsorboituvan GH-25:een fysikaalisin sidoksin (fysisorptio). NaOH retentoituu heikommin korkeammassa lämpötilassa mikä nopeuttaa pulssin prosessointiaikaa. Kuitenkaan lämpötilan nostamisella ei online-mittausten perusteella ollut merkittävää vaikutusta yhdisteiden erottumiseen toisistaan kokeissa käytetyllä latausasteella: vaikka NaOH:n sorptio oli heikompaa korkeammassa lämpötilassa, sen ja natriumasetaatin erottuminen toisistaan ei huonontunut. Kuitenkin NaOH:n voimakkaammasta sorptiosta johtuen kolonnin latauksen vaikutusta erotustehokkuuteen lähdettiin tutkimaan 25 °C lämpötilassa. Johtokykydetektorin piikkien suuruudella ei tässä tapauksessa ollut merkitystä (kuva 15), sillä liuoksen johtokyky nousee lämpötilan noustessa. Hyvän erotustehokkuuden takia syöttöliuoksen konsentraatiot päätettiin muuttaa vastaamaan oikeaa mustalipeää (liuos 3) taulukon 3 arvojen mukaisesti.

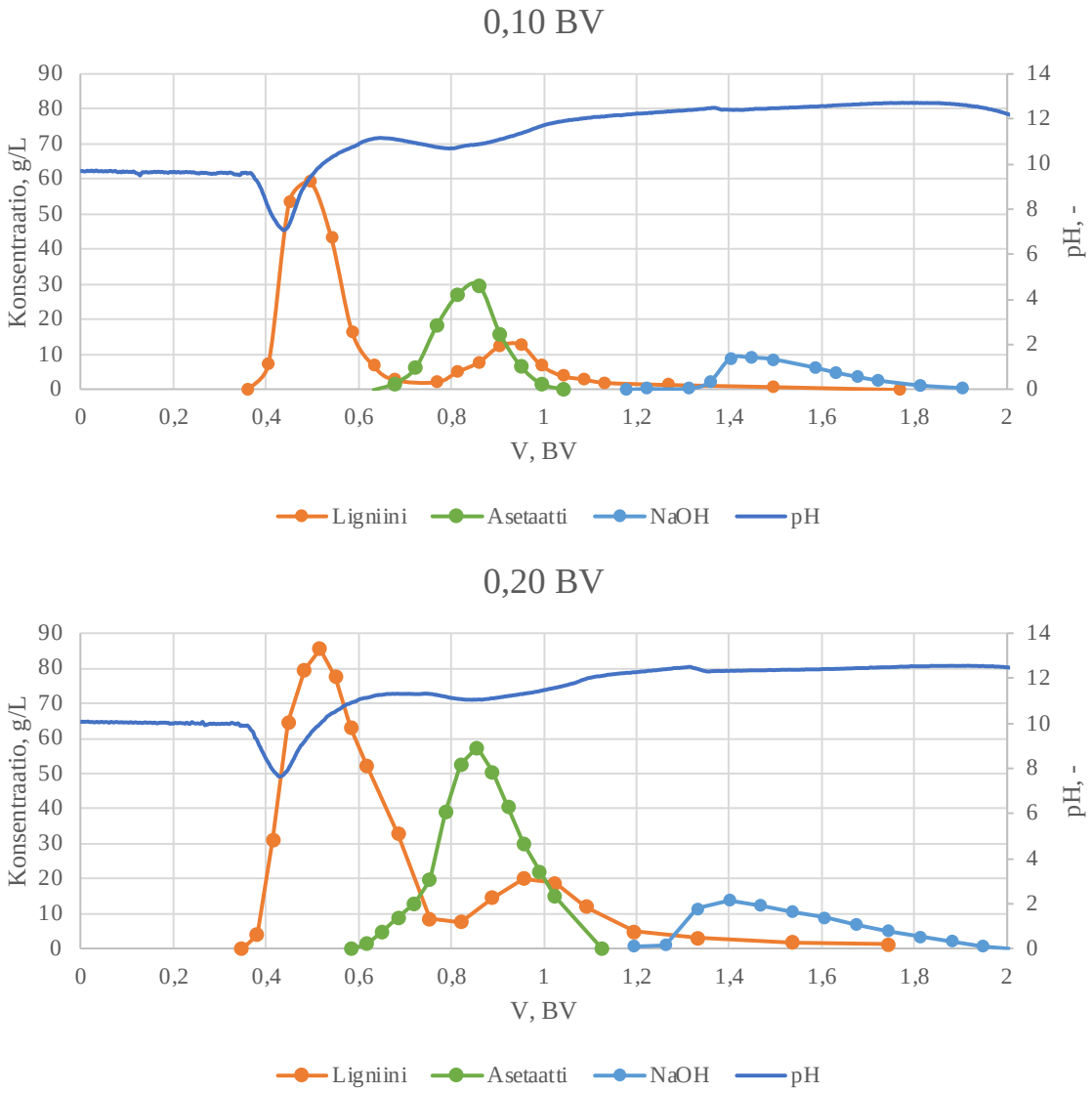
Kuvassa 16 on esitetty 0,1 BV latauksella suorittu ajo GH-25:lla lämpötilan ollessa 25 °C. Konsentroidumman mustalipeän takia ligniinin kakkospiikki on selkeästi suurempi, ja näin ollen enemmän lomittain asetaattipiikin kanssa. Tämän koostumukseltaan tuntemattoman, mutta todennäköisesti lyhyistä ligniinipolymeereistä ja ligniinipohjaisista monomeereistä, koostuva ligniinifraktio laskee merkittävästi asetaattifraktion puhtautta. Erotuksessa syntyneet fraktiot on esitetty katkoviivalla. Ulos eluoituvan liuoksen pH tippuu alle 8:aan ligniinifraktion eluoituessa kolonnista (kuva 16). Liitteestä 3 huomataan tämän tapahtuvan latausasteesta riippumatta. Ligniini sitoo hydroksidi-ioneja, mikä selittää pH:n tippumisen osaltaan, mutta ligniinin fenolisten hydroksyyliryhmien pitäisi kuitenkin neutraloitua alle 9 pH:n olosuhteissa johtaen ligniinin saostumiseen (Alén, 2000). Ligniini ei kuitenkaan saostunut pH:n alenemisesta huolimatta.



Kuva 16 Erotuksessa syntyneet fraktiot 0,1 BV latauksella: lataus = 0,1 BV, T = 25 °C, Q = 2 BV/h; h_{peti} = 70 cm; V_{peti} = 123 mL; eluentti = Vesi; syöttöliuos = liuos 3

5.4.4 Latauksen vaikutus ligniinin erottamiseen

Latauksen vaikutusta ligniinin erottamiseen tutkittiin neljällä eri latausasteella: 0,05 BV, 0,1 BV, 0,15 BV ja 0,2 BV. Kahden eri latauksen (0,10 BV ja 0,20BV) tuottamat profiilit on esitetty kuvassa 17. Muiden ajojen konsentraatio- ja pH-profiilit on esitetty liitteessä 3.



Kuva 17 0,1 BV ja 0,2 BV ajojen konsentraatio- ja pH-profiilit Koeolosuhteet: T = 25 °C, Q = 2 BV/h; h_{peti} = 70 cm; V_{peti} = 123 mL; eluentti = Vesi; syöttöliuos = liuos 3

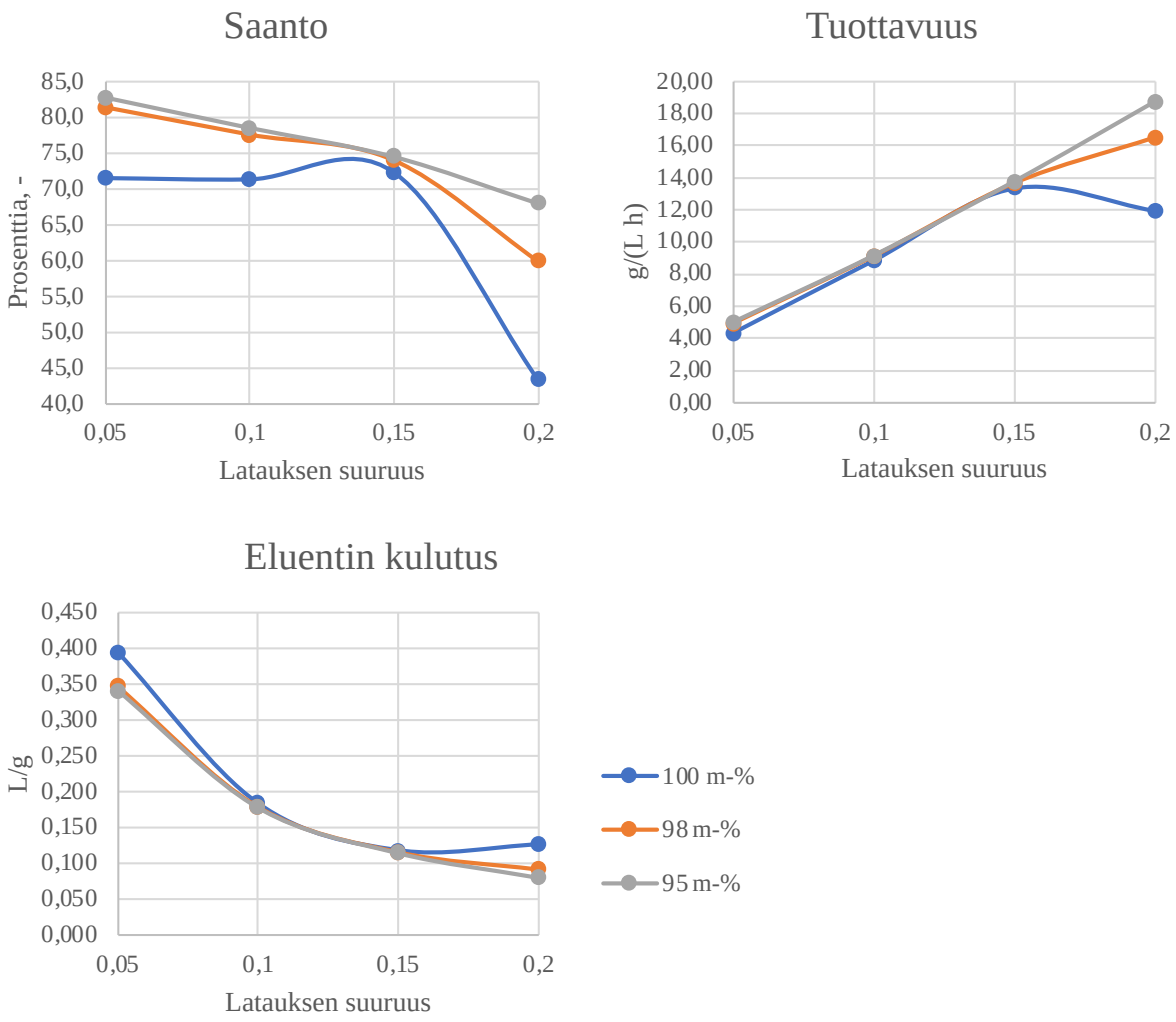
Kuvasta 17 nähdään dispersion lisääntyvän ligniini ja asetaatin välillä. Ligniini piikin häntä voimistuu ja piikit leviävät pienentäen fraktioiden puhtautta. Taulukossa 8 on esitetty ligniinin saannot sekä saantoja vastaavat tuottavuudet (*Pr*) ja veden kulutukset (*Ec*) eri puhtaustavoitteilla.

Taulukko 8 Ligniinin saannot sekä prosessin tuottavuus ja veden kulutus eri puhtaustavoitteilla

Lataus	**Puhtaustavoite**				
	100 m-%	**98 m-%**	**95 m-%**	**90 m-%**	**80 m-%**
	Ligniinin saanto %				
0.05	71.5	81.3	82.7	83.2	84.0
0.10	71.3	77.5	78.5	79.1	79.9
0.15	72.3	73.9	74.5	75.1	76.1
0.20	43.4	59.9	68.0	72.2	73.9
	Tuottavuus g/(Lh)				
0.05	4,29	4,88	4,96	4,99	5,04
0.10	8,83	9,08	9,12	9,19	9,44
0.15	13,33	13,63	13,74	13,85	14,04
0.20	11,93	16,49	18,72	19,87	20,33
	Veden kulutus L/g				
0.05	0,395	0,347	0,341	0,339	0,336
0.10	0,184	0,179	0,178	0,177	0,172
0.15	0,118	0,116	0,115	0,114	0,112
0.20	0,127	0,092	0,081	0,076	0,074

Taulukosta 8 huomataan ligniinin saantojen vaihtelevan suuresti eri latausasteiden välillä. Ligniinin saanto kuitenkin paranee, kun tavoitepuhtautta pienennetään. Varsinkin pienillä puhtaustavoitteilla suhteellinen ero eri latausten välillä pienenee. Chen et al. (2021) totesi noin 1–2 prosentin alkaliligniinistä hajoavan sen vastinhapoksi (ligniiniksi) ja alkaliksi (NaOH:ksi) Mn 270 polymeerisessä adsorbentissä. Saman reaktion voidaan olettaa tapahtuvan myös GH-25:ssa, mikä huonontaa saantoa. Saantoon vaikuttaa myös ligniinin eluoitumisprofiilin häntä, joka on havaittavissa kuvasta 15 (välillä 1–1,8 BV) ja liitteen 3 konsentraatioprofiileista. Vaikka suurin osa ligniinistä eluoitui selkeinä piikkeinä, oli kolonnista tulevassa virrassa havaittavissa ligniiniä todella pieniä määriä vielä pitkään ajon päättymisen jälkeen. Myös käytetty ligniinin analyysitekniikka aiheutti virhettä varsinkin pienillä ligniinipitoisuuksilla, joissa yksittäiset mittaukset korostuivat. Näin ollen eri latausasteiden saannon vertailussa käytettiin ligniini piikin pinta-alan perusteella laskettua kokonaismassaa, jolloin jokaisen ajon kokonaissaanto oli 100 % kaavan 3 mukaisesti.

Kuvassa 18 on esitetty ligniinin saanto, tuottavuus ja eluentin kulutus kolmella eri puhtaustavoitteella (100 m-%, 98 m-% ja 95 m-%) latausasteen funktiona. Pienempiä kuin 95 m-% puhtaustavoitteita ei ligniinin kohdalla käsitellä, sillä kaupallisen ligniinin puhtausvaatimus on 95 m-% (Chen et al., 2021).



Kuva 18 Ligniinin saanto sekä prosessin tuottavuus ja eluentin kulutus ligniinin suhteen kolonnin latausasteen funktiona

Tuloksista voitiin todeta sadan prosentin puhtaustavoitteella 0,05 BV, 0,10 BV ja 0,15 BV:n latauksen tuottavan lähes samat saannot, noin 72 %, kun taas 0,20 BV:n latauksella saanto oli vain 44 %. Pienemmillä puhtaustavoitteilla 0,05 BV lataus tuottaa parhaimman saannon,

mutta suhteellinen ero 0,20 BV:n lataukseen pienenee. Tuottavuus 100 % puhtaustavoitteella oli paras 0,15 BV latauksella. Kaikilla tätä huonommilla puhtaustavoitteilla tuottavuus oli paras 0,20 BV latauksella. Sama voidaan todeta myös eluentin eli veden kulutuksesta. 0,20 BV lataus on vedenkulutuksen kannalta paras kaikilla puhtaustavoitteilla, lukuun ottamatta 100 m-% puhtaustavoitetta.

Edellä esitetyistä kuvaajista voimme todeta pienemmän puhtaustavoitteen (< 100 m-%) tekevän 0,20 BV latauksesta aina kannattavimman. Optimaalisin lataus voi olla suurempi kuin 0,20 BV lataus, muuta niiden vaikutusta tuottavuuteen tulee vielä tutkia. 100 m-% puhtaustavoitteella 0,15 BV:n lataus on paras vaihtoehto. Toisaalta kaupallisen ligniinin puhtausvaatimukset täyttävään 95 m-% puhtauteen olisi kannattavinta valita vähintään 0,20 BV:n lataus, mahdollisesti jopa suurempi. Ligniinin talteen ottamista varten Cellufine GH-25 vaatii vielä lisätutkimuksia oikealla mustalipeällä. Kuitenkin synteettisessä mustalipeässä käytetty alkaliligniini oli valmistettu sulfaattiligniinistä, jolloin tulosten perusteella voidaan todeta, että puhtaan ligniinin erottaminen sulfaattimustalipeästä voisi olla mahdollista.

Ligniinin kromatografinen talteenotto mahdollistaa natriumhydroksidin kierrätyksen takaisin sellunvalmistusprosessiin. Tämä olisi ekologinen ja kestävän kehityksen kannalta lupaava mahdollisuus, jolla voitaisiin parantaa sellutehtaan kemikaalikiertoa. Taulukosta 9 nähdään latauksen merkitys NaOH-fraktion ja asetaattifraktion puhtauteen, kun ligniinin tavoitepuhtaus on 100 m-%. NaOH:n puhtauteen vaikuttaa ligniinistä jäävä häntä, joka on varsin mitätön. Tämän natriumhydroksidifraktion kierrätys sellunvalmistusprosessiin vaatii vielä lisätutkimuksia. Pieni ligniinikonsentraatio ei todennäköisesti vaikuttaisi sellunvalmistusprosessiin, mutta tämäkin tulee arvioida erikseen.

Taulukko 9 NaOH- ja asetaattifraktion puhtaus eri latausasteilla 100 % saannolla ligniinin 100 m-% puhtausvaatimuksella

Lataus (BV)	**NaOH-fraktion puhtaus (m-%)**	**Asetaattifraktion puhtaus (m-%)**
0,05	100	73.6
0,10	90.1	65.8
0,15	76.1	75.9
0,20	79.7	51.2

Taulukosta voidaan todeta suurien latauksien (≥ 0,20 BV) heikentävän asetaattifraktion puhtautta merkittävästi. Puhtaus tässä asetaattifraktiossa on kuitenkin huono johtuen ligniinin kakkospiikistä, joka on retentioajaltaan lähes natriumasetaattifraktiota vastaava. Toisen ligniinipiikin takia ei asetaattifraktiolla kuitenkaan päästäisi hyviin puhtauksiin, jos saantovaatimus pidetään kohtuullisella tasolla. Kuvasta 16 ja 17, sekä liitteestä 3 nähdään hydroksi- ja karboksyylihappojen natriumsuoloja kuvaavan natriumasetaattifraktion eluoituvan hyvin tarkkarajaisella alueella pois kolonnista. Asetaattifraktio on kuitenkin saatu täysin erotettua natriumhydroksidista ja suurimmasta osasta ligniiniä. Natriumasetaatin kuvaaman hydroksidi- ja karboksyylihappofraktion talteenotto ja jatkojalostus on erittäin mielenkiintoinen tutkimuskohde, joka kaipaa jatkotutkimuksia. Statista (2019) on ennustanut glykolihapon markkina-arvon tuplaantuvan vuodesta 2019 vuoteen 2024. Myös muiden hydroksihappojen kysyntä tulee kasvamaan tulevina vuosina (GMI 2016).

6 Johtopäätökset

Työssä tutkittiin kromatografisen erotuksen soveltuvuutta ligniinin erotukseen mustalipeästä. Työssä valikoitiin valittujen erotusmateriaalien joukosta tarkoitukseen sopivin materiaali ja tutkittiin lämpötilan ja kolonnin latausasteen vaikutusta ligniinin erotukseen.

Työn kirjallisuusosassa tutustuttiin ligniiniin, sellunvalmistuksesta syntyvään mustalipeään ligniinin lähteenä, sekä olemassa oleviin ligniinin erotusmenetelmiin. Työssä myös esiteltiin kromatografisia erotusmenetelmiä ja erotusmateriaaleja.

Työn kokeellisessa osassa ligniinin erotusta mustalipeästä tutkittiin synteettisen mustalipeän avulla. Aluksi määritettiin optimaalinen erotusmateriaali erottamalla ligniiniä ja natriumhydroksidia toisistaan. Kokeissa erotusmateriaaleina käytettiin kahta vahvaa natriumionilla ladattua ioninvaihtohartsia (Mn 500 ja CS16GC), Neljää polymeeristä adsorbenttiä (Mn 200, Mn 270 ja Cellufine GCL-2000HF, Cellufine GH-25). Erotusmekanismina toimi pääasiassa kokoekskluusio ja adsorptio. Erotusmateriaaleista parhaiten ligniinin talteenottoon soveltui Cellufine GH-25. Eluenttina ligniinin talteenotossa voitiin käyttää vettä.

Cellufine GH-25:n käyttöä ligniinin talteenotossa tutkittiin tarkemmin ligniiniä, natriumasetaattia ja natriumhydroksidia sisältävän synteettisen mustalipeän avulla. Tämän liuoksen avulla tarkasteltiin lämpötilan vaikutusta ligniinin erotukseen. Työssä tutkittiin myös eri latausasteiden vaikutusta prosessin saantoon, tuotantoon ja eluentin eli veden kulutukseen.

Lämpötilalla todettiin olevan vain pieni merkitys erotukseen 0,10 BV:n latauksella, joten erotukset suoritettiin 25 °C lämpötilassa. Ligniiniä lukuun ottamatta liuoksessa olleet yhdisteet muodostivat selvät fraktiot eluoituessaan kolonnista. Vain ligniini muodosti konsentraation profiilin perusteella pääfraktion ja natriumasetaatin kanssa samoihin aikoihin eluoituvan kakkospiikin. Suurin osa ligniinistä (yli 70 %) saadaan erotettua mustalipeästä erinomaisella (98–100 m-%) puhtaudella latauksen ollessa välillä 0,05–0,15 petitilavuutta. Kaupallisen ligniinin vaatimukset täyttävällä 95 m-% puhtaudella (Chen et al. 2021) noin 70 % ligniinistä saatiin otettua talteen myös 0,2 BV latauksella. Tuottavuuden ja eluentin

kulutuksen kannalta 0,20 BV lataus on paras lukuun ottamatta 100 m-% puhtausvaatimusta, jolla 0,15 BV lataus tuotti parhaan tuloksen.

Asetaattifraktion ja natriumhydroksidifraktion talteenotto on myös kiinnostava tutkimuksen kohde. Natriumhydroksidifraktio tulee kolonnista kohtuullisella puhtaudella, jolloin sen kierrätys takaisin selluvalmistukseen on varsin houkutteleva tutkimuksen kohde sellutehtaan kemikaalikulutuksen kannalta. Natriumhydroksidin kierrätys suoraan takaisin sellunkeittoprosessiin voisi parantaa sellutehtaan kemikaalikiertoa. NaOH:n kierrätyksellä voitaisiin myös saavuttaa taloudellisia säästöjä. Hydroksihappojen talteenotto ja erotus pienestä määrästä ligniiniä esimerkiksi saostamalla on myös jatkotutkimuksia kaipaava mielenkiintoinen tutkimuskohde. Hydroksihappojen talteenotto voisi tuottaa lisäarvoa lignoselluloosapohjaisen biomassan jalostuksesta. Nykyisellään prosessi vaatisi optimointia ligniinin puhtauden ja hydroksihappojen saannon sekä puhtauden osalta.

Cellufine GH-25:n toimintaa aidossa mustalipeässä tulee vielä tutkia. Tutkimuksessa käytetty synteettinen mustalipeä vastasi soodamustalipeää, jolloin GH-25:n soveltuvuus oikean soodamustalipeän fraktiontiin on todennäköistä. Sen edellytykset myös sulfaattimustalipeän fraktiontiin ovat hyvät, varsinkin kun ligniininä käytettiin sulfaattiligniinistä valmistettua alkaliligniiniä. Sulfaattimustalipeän sisältämien sulfaattisuolojen käyttäytymistä GH-25:ssa täytyy myös tutkia. Lisäksi lämpötilan nostamisen vaikutusta suurempien (> 0,1 BV) latauksien saantoon ja puhtauteen olisi hyvä analysoida.

Mustalipeän kromatografinen fraktiointi GH-25:lla on potentiaalinen tekniikka mustalipeän komponenttien talteenottoon ja tätä kautta jatkojalostukseen. GH-25:n käyttö ligniinin erottamiseksi mustalipeästä voi tehdä ligniinin tuotannosta taloudellisempaa ja vähemmän kemikaaleja kuluttavaa. Sillä saadaan jaoteltua soodamustalipeä puhtaisiin tiettyä yhdistettä sisältäviin fraktioihin. Näiden fraktioiden jatkokäsittely ja jalostus tarvitsevat vielä lisätutkimuksia. Biomassan täyden potentiaalin hyödyntämättä jättäminen olisi kuitenkin biotalouden ja kestävän kehityksen näkökulmasta sietämätöntä.

Lähteet

Alén R (2000) *Basic chemistry of wood delignification.* In: Stenius P (ed) Forest Products Chemistry, Papermaking Science and Technology. Helsinki: Fapet, 50-104.

Andritz (2021) *A-Recovery+ Chemical Recovery Concept for Lignin Recovery in Kraft Mills.* Retrieved [17.1.2022] Available at: https://www.andritz.com/pulp-and-paper-en/pulp-production/kraft-pulp-overview/chemical-recovery-solutions/lignin-recovery-a-recovery.

Baumberger S, Abaecherli A, Fasching M, Gellerstedt G, Gosselink R, Hortling B, Li J, Saake B, de Jong E (2007) Molar mass determination of lignins by size-exclusion chromatography: towards standardisation of the method.

Biermann CJ (1996) *Handbook of Pulping and Papermaking.* San Diego: Academic Press.

Chen P, Dai K, Wang Z, Zhuang W, Yang P, Ying H, Wu J (2021) Separation and recovery of alkali lignin and NaOH based on size exclusion methodology. *Separation and Purification Technology* 257: 117852.

ECHA (2021) *Microplastics - ECHA.* Retrieved [23.3.2022] Available at: https://echa.europa.eu/hot-topics/microplastics.

FAO (2022) *Production Volume of Paper and Paperboard Worldwide from 2010 to 2020 (in Million Metric Tons). Statista.* Retrieved [18.3.2022] Available at: https://www-statista-com.ezproxy.cc.lut.fi/statistics/270314/global-paper-and-cardboard-production/.

Fengel D and Wegener G, (1983) *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions.* Berlin/Boston: De Gruyter, Inc.

Ganetsos G and Barker PE, (1993) *Preparative and Production Scale Chromatography.* New York: Dekker.

Gellerstedt G and Henriksson G, (2008) *Lignins: Major Sources, Structure and Properties.* In: Anonymous Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources. : Elsevier Ltd, 201-224.

GMI (2016) *Alpha Hydroxy Acid (AHA) Market Size By Product (Glycolic, Lactic, Citric), By Application (Cosmetics [Skin Care, Hair Care, Make Up, Fragrances], Dermal) Industry Analysis Report, Regional Outlook, Growth Potential, Price Trends, Competitive Market Share & Forecast, 2017 – 2024* Global Market Insights. Retrieved [16.4.2022] Available at: Alpha Hydroxy Acid Market Size, Trends - Industry Growth Report 2024 (gminsights.com)

Goring DAI (1989) *The Lignin Paradigm.* In: Glasser WG and Sarkanen Simo (eds) Lignin Properties and Materials. Toronto, Canada: ACS Publications, 2-10.

Guiochon G (2002) Preparative liquid chromatography. *Journal of Chromatography A* 965(1): 129-161.

Habashi F (1999) *Textbook of Hydrometallurgy.* Sainte-Foy, Québec Canada: Métallurgie Extractive Québec.

Heinonen J, Sainio T (2019) *Novel chromatographic process for the recovery and purification of hydroxy acids from alkaline spent pulping liquors*. Chemical Engineering Science 197: 87-97.

Heinonen J, Sanlaville Q, Niskakoski H, Tamper J, Sainio T (2017) Separation and recovery of lignin from hydrolysates of lignocellulose with a polymeric adsorbent. *Separation and Purification Technology* 186: 125-134.

Heinonen, J. (2013) *Chromatographic Recovery of Chemicals from Acidic Biomass Hydrolysates.* Lappeenranta: Lappeenranta University of Technology.

Hellstén S, Heinonen J, Sainio T (2013) Size-exclusion chromatographic separation of hydroxy acids and sodium hydroxide in spent pulping liquor. *Separation and Purification Technology* 118: 234-241.

Hellstén S, Lahti J, Heinonen J, Kallioinen M, Mänttäri M, Sainio T (2013) Purification process for recovering hydroxy acids from soda black liquor. *Chemical Engineering Research and Design* 91(12): 2765-2774.

Hu J, Zhang Q, Lee D (2018) Kraft lignin biorefinery: A perspective. *Bioresource Technology* 247: 1181-1183.

Jaarinen S and Niiranen J, (2005) *Laboratorion Analyysitekniikka.* Helsinki: Edita.

Jungbauer A (2005) Chromatographic media for bioseparation. *Journal of Chromatography A* 1065(1): 3-12.

Kai D, Tan MJ, Chee PL, Chua YK, Yap YL, Loh XJ (2016) Towards lignin-based functional materials in a sustainable world. *Green Chemistry : An International Journal and Green Chemistry Resource : GC* 18(5): 1175-1200.

Khan A, Nair V, Colmenares JC, Gläser R (2018) Lignin-Based Composite Materials for Photocatalysis and Photovoltaics. *Topics in Current Chemistry (2016)* 376(3): 1-31.

Knowpulp (2001) *KnowPulp: Sellunvalmistuksen Oppimisympäristö = Learning Environment for Chemical Pulping and Automation (LUT)*: Prowledge Oy, VTT Industrial Systems.

Kouisni L, Holt-Hindle P, Maki K, Paleologou M (2012) The lignoforce system: a new process for the production of high-quality lignin from black liquor. *J.Sci.Technol.for.Prod.Processes* 2(4): 6-10.

Králik M (2014) Adsorption, chemisorption, and catalysis. *Chemical Papers* 68.

Lappalainen J, Baudouin D, Hornung U, Schuler J, Melin K, Bjelić S, Vogel F, Konttinen J, Joronen T (2020) Sub- and Supercritical Water Liquefaction of Kraft Lignin and Black Liquor Derived Lignin. *Energies (Basel)* 13(13): 3309.

Lu Y, Lu Y, Fan X, (2020) *Structure and Characteristics of Lignin.* In: Anonymous Cham: Springer International Publishing, 17-75.

Mitsubishi Chemical (2022) *Ion Exchange Resins.* Retrieved [12.3.2022] Available at: https://www.diaion.com/en/about/.

NASA (2022) *The Causes of Climate Change.* Retrieved [20.3.2022] Available at: https://climate.nasa.gov/causes.

Nayak K, Parkhey P, Sahu R, (2020) *Analysis of Lignin Using Qualitative and Quantitative Methods.* In: Anonymous Cham: Springer International Publishing, 115-138.

Niemelä K and Alén R, (1999) *Characterization of pulping liquors.* In: Anonymous Analytical Methods in Wood Chemistry, Pulping, and Papermaking. : Springer, 193-231.

Nitzsche R, Gröngröft A, Kraume M (2019) Separation of lignin from beech wood hydrolysate using polymeric resins and zeolites – Determination and application of adsorption isotherms. *Separation and Purification Technology* 209: 491-502.

Palmqvist E, Hahn-Hägerdal B (2000) Fermentation of lignocellulosic hydrolysates. I: inhibition and detoxification. *Bioresource Technology* 74(1): 17-24.

Saito K, Fujiwara K, Sugo T, (2018) *Innovative Polymeric Adsorbents Radiation-Induced Graft Polymerization.* Singapore: Springer Singapore.

Serkovskaya GS (2000) Activity of sorbents in chromatographic studies. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils* 36(1): 64-68.

Sharma S, Sharma A, Mulla S I, Pant D, Sharma T, Kumar A, (2020) *Lignin as Potent Industrial Biopolymer: An Introduction.* In: Sharma S and Kumar A (eds) Lignin Biosynthesis and Transformation for Industrial Applications. Cham: Springer International Publishing, 1-15.

Statista. (2019). *Market value forecast of glycolic acid in the United States from 2019 to 2024, by application (in million U.S. dollars). Statista.* Statista Inc.. Accessed: April 16, 2022. https://www-statista-com.ezproxy.cc.lut.fi/statistics/990464/glycolic-acid-market-value-by-application-us/

Stewart D (2008) Lignin as a base material for materials applications: Chemistry, application and economics. *Industrial Crops and Products* 27(2): 202-207.

Stora Enso (2021) *Ligniinin Avulla Asfaltti Muuttuu Ilmastoystävällisemmäksi.* Retrieved [27.2.2022] Available at: https://www.storaenso.com/fi-fi/newsroom/news/2021/9/lignin-makes-asphalt-more-climate-friendly.

Sun Z, Fridrich B, de Santi A, Elangovan S, Barta K (2018) Bright Side of Lignin Depolymerization: Toward New Platform Chemicals. *Chemical Reviews; Chem.Rev* 118(2): 614-678.

Tribot A, Amer G, Abdou Alio M, de Baynast H, Delattre C, Pons A, Mathias J, Callois J, Vial C, Michaud P, et al. (2019) Wood-lignin: Supply, extraction processes and use as bio-based material. *European Polymer Journal* 112: 228-240.

Vähä-Savo, N. (2014) *Behavior of Black Liquor Nitrogen in Combustion: Formation of Cyanate*: Åbo Akademi - Åbo Akademi University.

Valmet (2020) *Lignin Extraction Process.* Retrieved [17.1.2022] Available at: https://www.valmet.com/pulp/other-value-adding-processes/lignin-extraction/lignoboost-process/.

VTT (2020) *Puupohjaiset Biomateriaalit Edustavat | VTT.* Retrieved [26.1.2022] Available at: https://www.vttresearch.com/fi/uutiset-ja-tarinat/puupohjaiset-biomateriaalit-edustavat-kestavaa-kehitysta-kukin-omalla-tavallaan.

Zhao X, Cheng K, Liu D (2009) Organosolv pretreatment of lignocellulosic biomass for enzymatic hydrolysis. *Applied Microbiology and Biotechnology; Appl Microbiol Biotechnol* 82(5): 815-827.

Liitteet

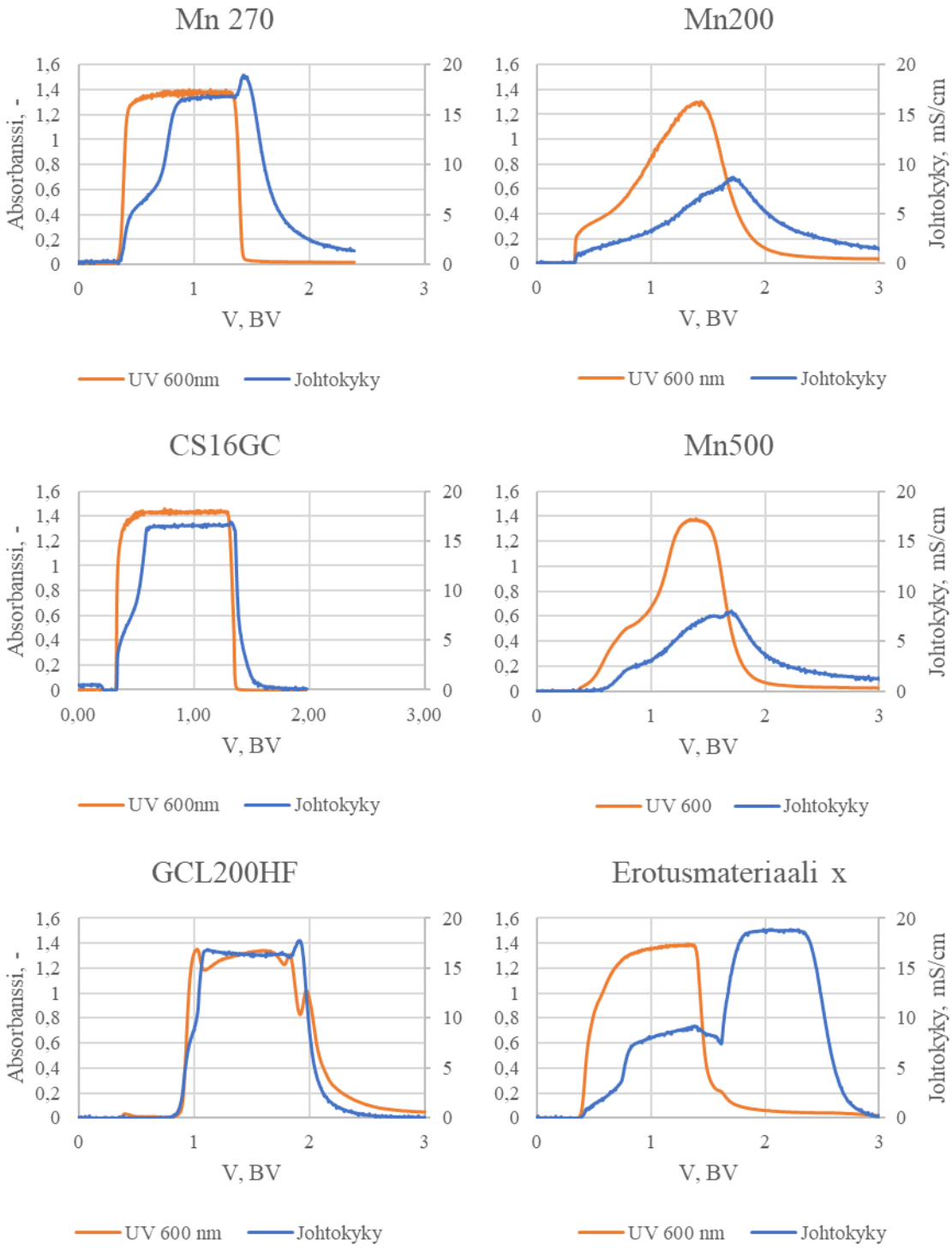
Liite I Erotusmateriaalien vertailua 1 sivu

Liite II Mn 270 ja GH-25:n vertailua 0,1 BV latauksella 1 sivu

Liite III GH-25:n konsentraatioprofiilien vertailua eri latausasteilla 1 sivu

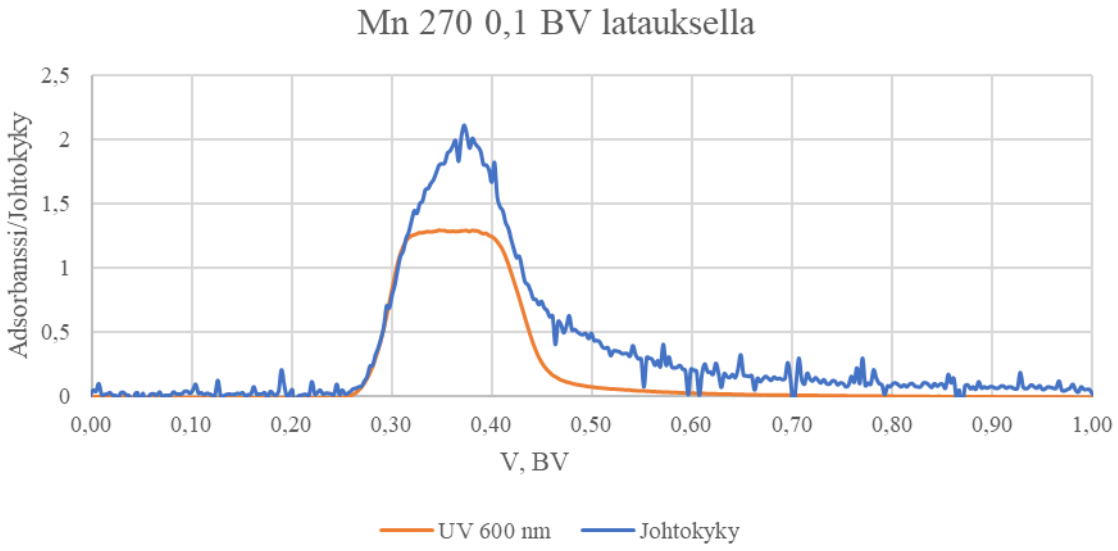
Liite 1 Erotusmateriaalien vertailua

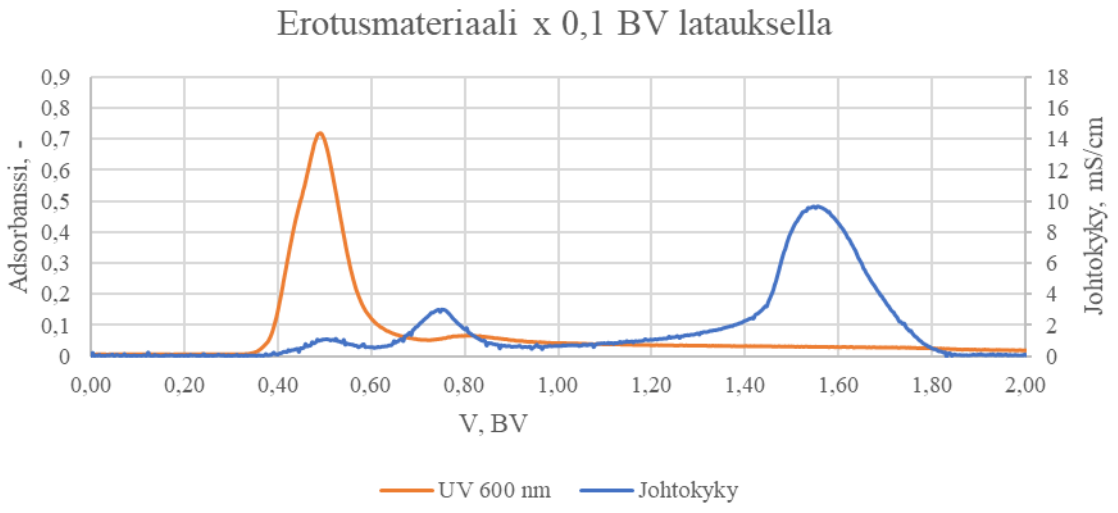
Koeolosuhteet: lataus = 1 BV, T = 25 °C, Q = 2BV/h; h_{peti} = 70 cm; V_{peti} = 123 mL; eluentti = Vesi; syöttöliuos = liuos 1

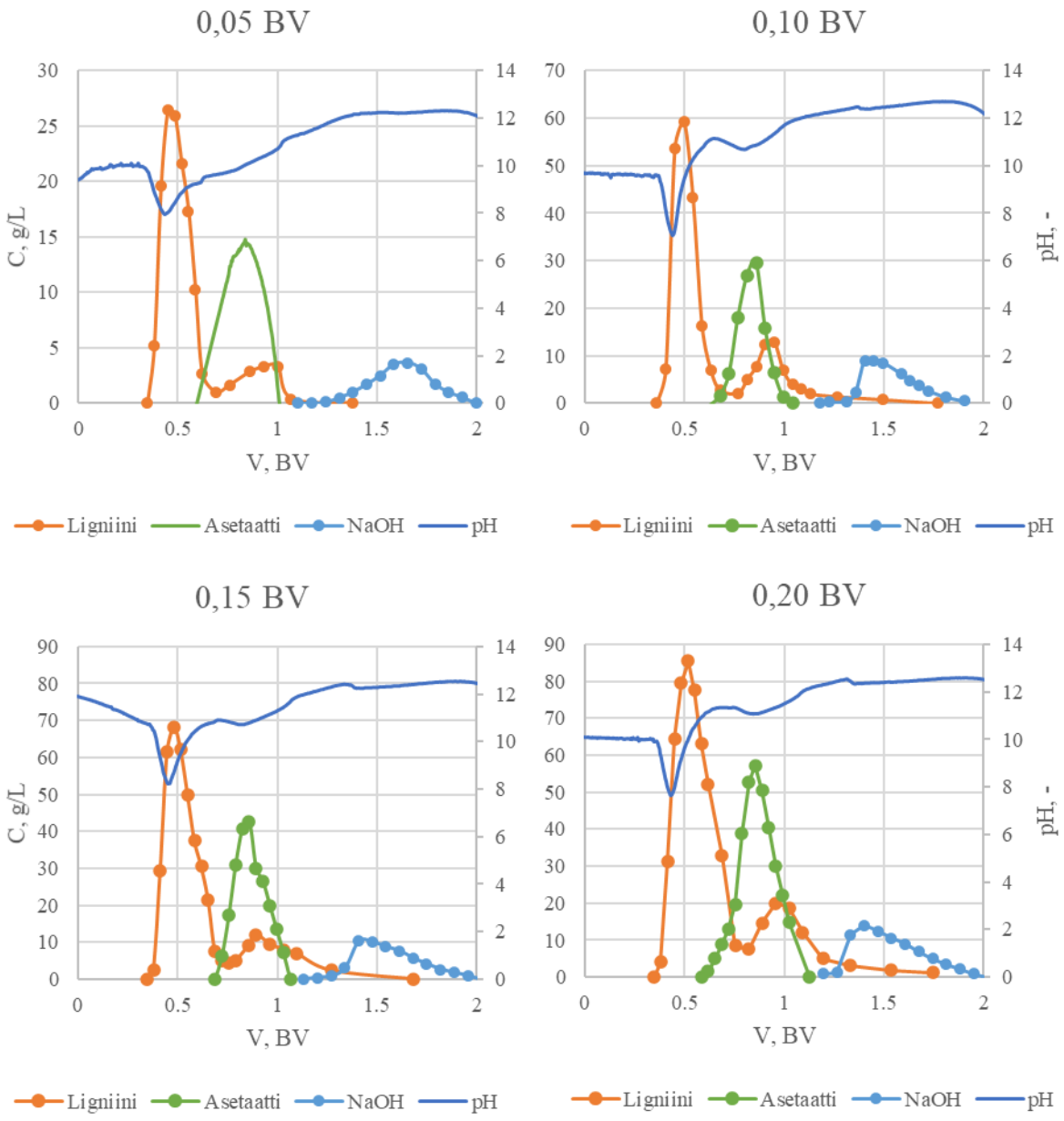


Liite 2 Mn 270 ja GH-25:n vertailua 0,1 BV latauksella

Koeolosuhteet: T = 25 °C, Q =2 BV/h; h_{peti} = 70 cm; V_{peti} = 123 mL; eluentti = Vesi; syöttöliuos = liuos 1





Liite 3 GH-25:n konsentraatioprofiilien vertailua eri latausasteilla

Koeolosuhteet: T = 25 °C, Q =2 BV/h; h_{peti} = 70 cm; V_{peti} = 123 mL; eluentti = Vesi; syöttöliuos = liuos 3