

LAPPEENRANNAN TEKNILLINEN YLIOPISTO

Teknillinen tiedekunta

Kemiantekniikan osasto

Kuitutekniikan laboratorio

Tekniikan kandidaatintyö

BJ10A0100

Ligniinin erottaminen mustalipeästä

Jesse Kautto

jkautto@lut.fi

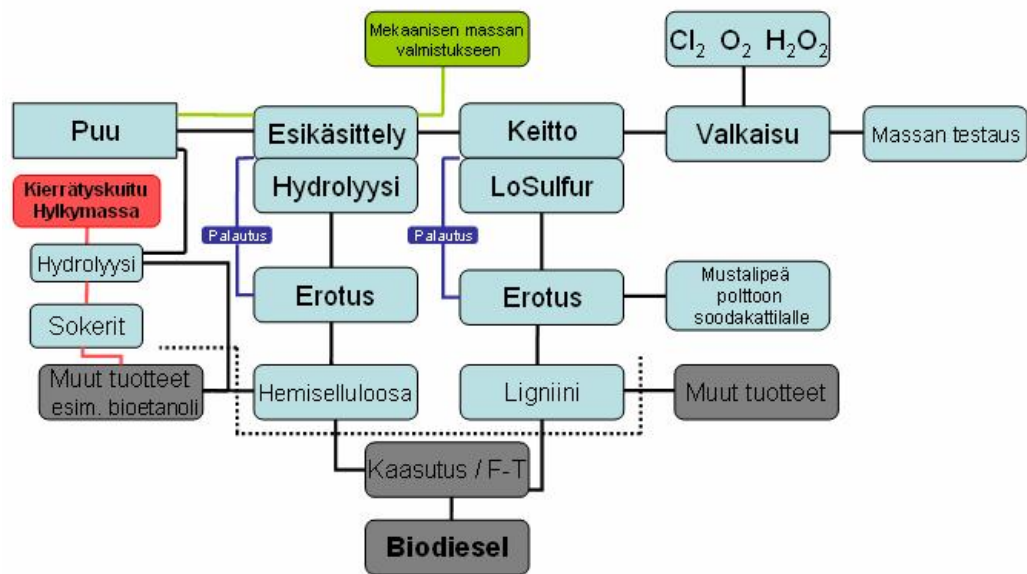
28.4.2008

SISÄLLYS

1	Johdanto	2
2	Mustalipeä ja ligniini	3
3	Ligniinin saostus	5
3.1	Saostuskemikaali	5
3.2	Saostusparametrien vaikutus saostukseen	6
3.2.1	Kuiva-ainepitoisuus	7
3.2.2	pH ja lämpötila.....	7
3.2.3	Hiilidioksidipaine ja karbonointiaika.....	9
3.3	Saostusprosessi.....	10
4	Ligniinin ultrasuodatus.....	11
4.1	Ultrasuodatusmembraanit	12
4.2	Mustalipeän ultrasuodatuksen teoriaa	13
4.2.1	Membraanin katkaisukoon vaikutus suodatukseen.....	13
4.2.1.1	Retentio	14
4.2.1.2	Vuo.....	16
4.2.1.3	Optimaalisen katkaisukoon valinta.....	18
4.2.2	Lämpötilan ja paineen vaikutus suodatukseen	19
4.3	Ligniinjakeen konsentrointi	20
4.3.1	Optimaalisen konsentroidiasteen valinta.....	24
4.3.2	Diasuodatus	24
4.4	Membraanien likaantuminen ja puhdistus	26
4.5	Ultrasuodatusprosessi	27
5	Lignoboost.....	28
6	Ligniinin elektrolyyttinen erottaminen mustalipeästä.....	29
7	Ligniinin erotuksen vaikutukset sellutehtaan toimintaan.....	31
8	Ligniinin erottamisen kannattavuus	33
9	Yhteenveto.....	36
	Lähteet.....	38

1 Johdanto

Keiton aikana keittolipeään liukeneva ligniini on perinteisesti poltettu sellutehtaan soodakattilassa höyryn ja sähkön tuottamiseksi. Ligniini voidaan kuitenkin myös erottaa mustalipeästä. Kuvassa 1 on esitetty kaaviokuvana esimerkki sellutehtaan ja biojalostamon yhdistävästä tehdaskonseptista.



Kuva 1. Biojalostamokonsepti [1].

Biojalostamokonseptissa osa mustalipeään liuenneesta ligniinistä voidaan esimerkiksi erottaa mustalipeästä ja kaasuttaa Fischer-Tropsch-menetelmällä biodieseliksi [1]. Erotettava ligniini voidaan myös myydä biomassana tai polttaa tehtaalla esimerkiksi meesauunissa. Kuiva-ainepitoisuudessa 65 – 70 % ligniinin lämpöarvo on noin 26 GJ / t. Erotettua ligniiniä voidaan lisäksi käyttää esimerkiksi fenolien, sideaineiden ja dispersioaineiden valmistukseen [2]. Mikäli soodakattila on sellutehtaan tuotannon pullonkaulana, voidaan ligniiniä erottamalla mustalipeästä myös vähentää kuormaa soodakattilalla. Tällöin on mahdollista kasvattaa selluntuotantoa ilman mittavia soodakattilainvestointeja [3].

Ligniini voidaan erottaa mustalipeästä joko suodattamalla, saostamalla, näiden yhdistelmällä tai elektrolyyttisesti. Yleisin tapa erottaa ligniiniä mustalipeästä on perinteisesti ollut saostaminen. Viime vuosina kehitetyt korkea lämpötilaa ja pH:ta kestävä keraamiset membraanit ovat kuitenkin tehneet myös suodatuksesta

mielenkiintoisen menetelmän ligniinin erottamiseksi [4]. Sekä saostamista että suodattamista on tutkittu paljon ja niistä on julkaistu paljon artikkeleita. Ligniinin elektrolyyttistä erottamista ei sen sijaan ilmeisestikään ole käytössä missään eikä sitä käsitteleviä julkaisuja ole juurikaan kirjoitettu 1990-luvun alun jälkeen.

Tässä työssä keskitytään erityisesti ligniinin erottamiseen mustalipeästä suodattamalla ja saostamalla. Työssä esitellään lyhyesti myös elektrolyyttinen menetelmä sekä kaupallinen, saostuksen ja suodatuksen yhdistävä Lignoboost-menetelmä, joka on ollut koekäytössä Bäckhammarin sellutehtaalla Ruotsissa vuoden 2006 lopusta lähtien. Lisäksi käsitellään ligniinin erottamisen vaikutuksia sellutehtaan toimintaan ja erottamisen kannattavuutta.

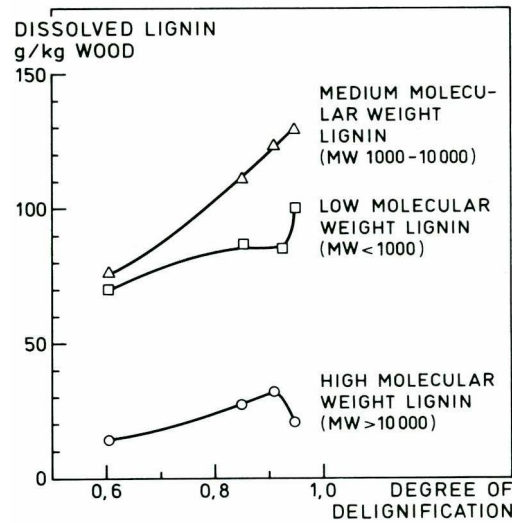
2 Mustalipeä ja ligniini

Mustalipeä on sellunkeiton jäännöslieppi, joka koostuu pääasiassa liuenneista ligniinin pilkkoutumistuotteista, hemiselluloosista muodostuneista alifaattisista hapoista, uuteaineista sekä aktiivisista keittokemikaaleista, OH^- ja HS^- , ja niiden vastaionista Na^+ sekä lisäksi muista ioneista, kuten K^+ , CO_3^{2-} ja SO_4^{2-} . Puusta liukenee tyypillisesti noin puolet sulfaattikeiton aikana. Mustalipeän kuiva-ainepitoisuus on noin 15 – 20 % [5]. Taulukossa I on esitetty tyypilliset koivun ja männyn sulfaattikeitossa syntyneiden mustalipeiden kuiva-ainekoostumukset.

Taulukko I. Tyypilliset koivu- ja mäntymustalipeiden kuiva-ainekoostumukset [6].

Komponentti	Mänty	Koivu
Ligniini	31	25
Korkea molekyylimassa (>500 Da)	28	22
Matala molekyylimassa (<500 Da)	3	3
Alifaattiset karboksyylihapot	29	29
Muurahaishappo	6	4
Etikkahappo	4	8
Glykolihappo	2	2
Maitohappo	3	3
2-Hydroksibutaanihappo	1	5
3,4-Dideoksipentoni-happo	2	1
3-Deoksipentoni-happo	1	1
Ksyloisosakkariini-happo	1	3
Glukoisosakkariini-happo	6	3
Muut	3	3
Muut orgaaniset aineet	7	9
Uuteaineet	4	3
Hiilihydraatit	2	5
Sekalaiset	1	1
Epäorgaaniset aineet	33	33
Orgaaniseen aineekseen sitoutunut Na	11	11
Epäorgaaniset komponentit	22	22

Ligniini on amorfinen polymeeri, joka eroaa puun hiilihydraateista siinä, että ligniinin kemiallinen rakenne ei ole säännöllinen. Ligniinin eri rakenne-elementit, fenyylipropaaniyksiköt, eivät ole kiinnittyneet toisiinsa missään systemaattisessa järjestyksessä. Keiton aikana ligniinimolekyyleissä tapahtuu keiton olosuhteista riippuvia hajoamisreaktioita. Mustalipeään sulfaattikeitossa liukenevan ligniinin rakenne poikkeaaakin merkittävästi natiiviligniinin rakenteesta [6]. Liukenevien ligniinikomponenttien molekyylimassat ovat lisäksi jakautuneet suhteellisen laajalle alueelle [7]. Kuvassa 2 on esitetty erään keiton mustalipeään liuenneen ligniinin molekyylimassajakauma.



Kuva 2. Mäntysulfaattikeiton mustalipeään liuenneen ligniinin molekyyli­massajakauma delignifointiasteen funktiona [8].

Kuvasta 2 nähdään, että mustalipeään liuenneen ligniinin molekyyli­massajakauma ulottuu alle tuhannesta yli kymmeneen tuhanteen.

3 Ligniinin saostus

Alkalisissa vesiliuoksissa, pH-arvoilla yli 10, ligniinipartikkelit ovat kolloidisesti stabiileja. Tämä johtuu ligniinin sisältämistä fenolisista hydroksyyli­ryhmistä, jotka antavat ionisoituneessa muodossa ligniinille sähköisen varauksen. Laskettaessa liuoksen pH:ta alueelle 9–11 tapahtuu näiden fenolisten hydroksyyli­ryhmien neutralisointi, jolloin suuri osa ligniinistä saostuu. Laskettaessa pH:ta vielä alemmas noin arvoon 2 protonoituvat myös karboksyyli­hapot, jolloin vielä suurempi osuus ligniinistä saostuu. Ligniinin saostaminen tapahtuukin mustalipeän pH:ta laskemalla käyttäen joko hiilidioksidia tai jotakin happoa. [6, 7]

3.1 Saostuskemikaali

Kuten edellisessä kappaleessa on mainittu, ligniinin saostaminen perustuu ligniinin pienenevään liukenevuuteen pH:n laskiessa. pH:ta voidaan laskea joko jollakin hapolla tai hiilidioksidilla. Happona on saostukseen yleensä käytetty rikki­happoa. Mikäli tehtaalla on käytössä jokin vanhanaikainen ClO₂-generaattori,

jossa syntyy valmistuksen sivutuotteena jäterikkihappoa, voidaan tämä jäterikkihapo käyttää ligniinin saostukseen häiritsemättä tehtaan natrium-rikkitasetta. Moderneilla klooridioksidin valmistusmenetelmillä ei kuitenkaan synny jäterikkihappoa, joten jäterikkihapon käyttö on harvoin mahdollista. Tuorerikkihapon käyttö puolestaan voi häiritä tehtaan natrium-rikkitasetta. Myös suolahappoa voitaisiin käyttää saostukseen, mutta silloin kemikaalikiertoon päätyisi liikaa kloridia. Koska hiilidioksidi ei vaikuta lipeäkierron kemikaalitaseeseen, pidetään sitä parhaana saostuskemikaalina [9, 10]. Tämän lisäksi hiilidioksidilla saostamalla saadun sakan on sanottu olevan helpommin suodatettavissa kuin rikkihapolla saostetun [10].

Saostukseen käytettävä hiilidioksidi voidaan hankkia joko ostettuna, valmistaa se kaasuabsorptiolla meesauunin tai soodakattilan palamiskaasuista tai käyttää suoraan näitä palamiskaasuja. Käytettäessä palamiskaasuja saostukseen aineensiirtonopeus kaasufaasista nestefaasiin rajoittaa saostuksen tehokkuutta [10]. Palamiskaasuilla saostettaessa päästäänkin vain noin 35 % ligniinisaantoon [11]. Taloudellisesti olisi todennäköisesti järkevintä joko valmistaa hiilidioksidi kaasuabsorptiolla tai käyttää palamiskaasuja. Samalla tehtaan hiilidioksidipäästötkin vähenisivät, jolla voi olla päästökaupan myötä taloudellista vaikutusta tulevaisuudessa.

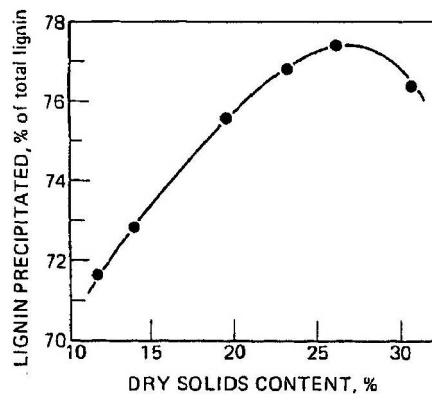
3.2 Saostusparametrien vaikutus saostukseen

Saostuksen aikaisista olosuhteista kuiva-ainepitoisuudella, pH:lla ja lämpötilalla sekä hiilidioksidipaineella ja hiilidioksidin syöttöajalla on merkittävää vaikutusta saostustulokseen. Näiden tekijöiden lisäksi ainakin ligniinin molekyylikoolla ja rakenteella sekä mustalipeän kemiallisella koostumuksella on vaikutusta saostukseen [7]. Varsinkin mustalipeän jäännösalkali- ja natriumsulfidipitoisuuksilla on vaikutusta. Mitä korkeampia ovat nämä pitoisuudet, sitä suurempi on tiettyyn mustalipeän pH-arvoon tarvittavan hiilidioksidin määrä [12].

Seuraavissa kappaleissa 3.2.1 – 3.2.3 käsitellään kuiva-ainepitoisuuden, pH:n ja lämpötilan sekä hiilidioksidin syöttöpaineen ja syöttöajan vaikutusta saostukseen.

3.2.1 Kuiva-ainepitoisuus

Kuiva-ainepitoisuuden lisääntyessä ligniinissä olevat heikosti elektrolyyttiset natriumfenolaatti- ja natriumkarboksylaattiryhmät stabiloivat ligniiniä vähemmän kuin alhaisissa kuiva-ainepitoisuuksissa. Ligniinin kolloidinen stabiilisuus väheneekin mustalipeän kuiva-ainepitoisuuden kasvaessa, jolloin ligniini saostuu helpommin pH:n alentuessa [7]. Kuvassa 3 on esitetty saostuvan ligniinin määrä erilaisilla kuiva-ainepitoisuuksilla saostettaessa mäntysulfaattiligniiniä.

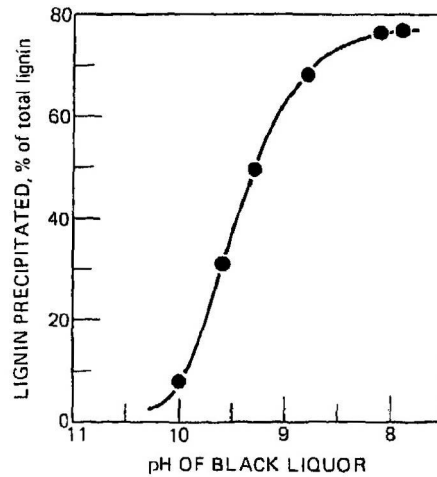


Kuva 3. Saostuvan ligniinin saanto saostettaessa mäntysulfaattiligniiniä hiilidioksidilla paineella 1500 kPa [11].

Kuvasta 3 nähdään, että saanto on korkeimmillaan noin 27 % kuiva-ainepitoisuudessa. Koivusulfaattiligniiniä saostettaessa saanto on puolestaan korkeimmillaan 30 – 35 % kuiva-ainepitoisuudessa [10]. Alhaisilla kuiva-ainepitoisuuksilla tarvitaan paljon hiilidioksidia saostukseen. Korkeilla kuiva-ainepitoisuuksilla puolestaan mustalipeästä tulee erittäin viskoottista, jolloin saostusreaktorissa voi syntyä sekoitusongelmia [10].

3.2.2 pH ja lämpötila

Kuten johdanto-kappaleessa on sanottu, ligniini saostuu laskettaessa mustalipeän pH:ta. Kuvassa 4 on esitetty ligniinin saanto pH:n funktiona saostettaessa mäntymustalipeää.



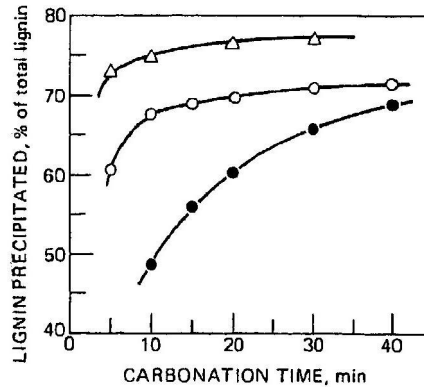
Kuva 4. Saostuvan ligniinin saanto mustalipeän pH:n funktiona saostettaessa mäntyligniiniä hiilidioksidilla paineella 1500 kPa kuiva-ainepitoisuudessa 26,2 % [11].

Laskemalla pH:ta vielä alemmas, noin pH-arvoon 2, päästäisiin noin 90 % ligniinisantoon. Saostamalla saadaankin erotettua puulajista riippuen noin 90 % ligniinistä. Erittäin vesiliukoisia ligniinipartikkeleita, pääasiassa ligniinimonomeereja, ei saada saostettua [6, 7]. Vaikka alhaisella pH:lla saostettaessa päästään hyviin saantoihin, muodostuu silloin hienojakoinen ligniinisakka, jota on vaikea suodattaa. Alhaisella pH:lla syntyy myös suuria määriä H₂S-kaasua. Saostuksen pH:ta ei kannata laskea liian alas. Saostuksen kemikaalikustannukset minimoidaan Ulothin ja Wearingin [13] mukaan pH-alueella 7 – 8. Tällä pH-alueella päästään myös hyvään saantoon, saadaan helposti suodatettava ligniinisakka ja vältetään liiallista rikkivetykaasun muodostumista [10, 13].

Myös saostuslämpötila vaikuttaa ligniinisakan suodatettavuuteen. Suodatettavuuden kannalta optimaalinen saostuslämpötila on 80 – 85 °C. Tätä alhaisemmissa lämpötiloissa suodattaminen on hitaampaa ja korkeammissa lämpötiloissa ligniinisakasta muodostuu pehmeä, tervamainen sakka, jota on vaikea suodattaa [10, 13]. Lämpötila vaikuttaa myös hiilidioksidin liukenevuuteen mustalipeään. Lämpötilan kohotessa liukenevuus pienenee, joten vakiohiilidioksidisyötöllä lämpötilan noustessa pH nousee [12].

3.2.3 Hiilidioksidipaine ja karbonointiaika

Saostettaessa ligniiniä hiilidioksidilla syötettävän hiilidioksidin paine ja syöttöaika vaikuttavat ligniinisaantoon. Mitä korkeampi paine ja mitä pidempään hiilidioksidia syötetään reaktoriin, sitä korkeampi on ligniinisaanto. Kuvassa 5 on esitetty paineen ja karbonointiajan vaikutus mäntysulfaattiligniinin saantoon.

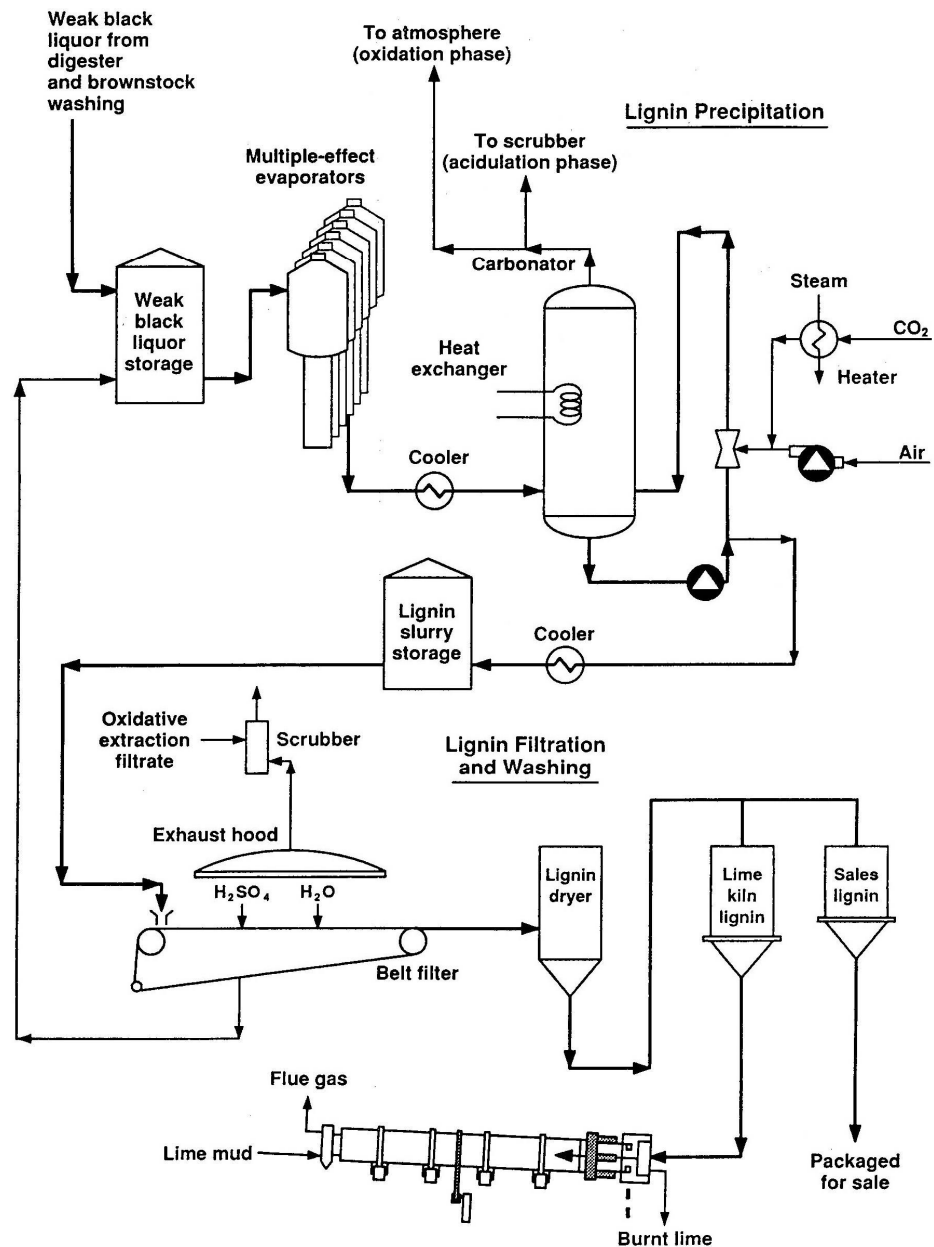


Kuva 5. Karbonointiajan vaikutus ligniinisaantoon saostettaessa mäntysulfaattiligniiniä eri hiilidioksidin syöttöpaineilla kuiva-ainepitoisuudessa 26,2 %. Symboli (●): paine 100 kPa, (○): paine 500 kPa, (△): paine 1500 kPa [11].

Kuvasta 5 nähdään, että syöttöpaineella on merkittävää vaikutusta ligniinisaantoon erityisesti lyhyillä karbonointiajoilla.

3.3 Saostusprosessi

Loutfi *et al.* [10] ovat esittäneet artikkelissaan saostusprosessin esisuunnitelman. Kuvassa 6 on esitetty saostusprosessin lohkokaavio.



Kuva 6. Lohkokaavio ligniinin saostusprosessista [10].

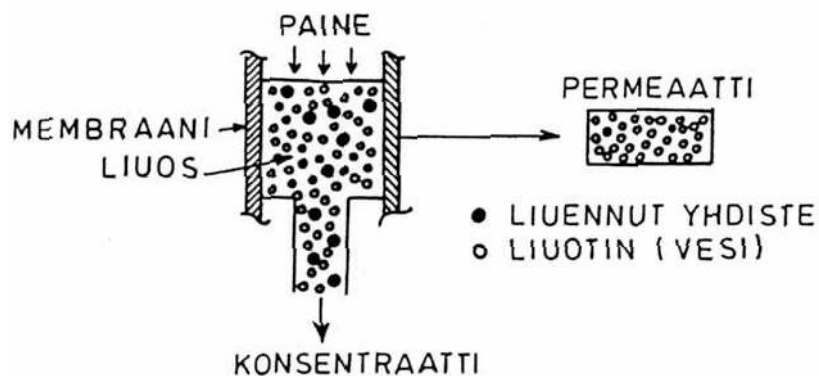
Prosessissa osa mustalipeästä johdetaan haihduttamolta kuiva-ainepitoisuudessa 30 – 40 % hapotusreaktoreihin, joissa ligniinin saostaminen tapahtuu hiilidioksidilla. Reaktoreina prosessissa käytetään panostyyppisiä reaktoreita,

koska niillä voidaan tarkemmin säätää saostuksen pH-profiilia. Ennen saostusta mustalipeä hapetetaan ilmalla. Hapetuksessa Na_2S reagoi $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:ksi, jolloin saostuksen H_2S -päästöt vähenevät. H_2S -päästöjen vähentämiseksi edelleen hapotuksen poistokaasut johdetaan alkaliseen kaasupesuriin. Hapetuksen jälkeen mustalipeä viilennetään noin $80\text{ }^\circ\text{C}$ lämpötilaan, jolloin, kuten kappaleessa 3.2.2 on sanottu, saadaan helposti suodatettava ligniinisakka. Hiilidioksidisaostuksen jälkeen sakka jäähdytetään ja suodatetaan, josta suodos palautetaan takaisin kemikaalikiertoon. Suodinkakku puolestaan pestään rikkihapolla natriumpitoisuuden vähentämiseksi ja sen jälkeen vedellä. Tämän jälkeen ligniini voidaan esimerkiksi polttaa meesauunissa tai myydä markkinoille kemikaalina tai biopolttoaineena. [10]

4 Ligniinin ultrasuodatus

Kuten kuvasta 2 nähdään, mustalipeään liuenneen ligniinin molekyyli-massajakauma ulottuu alle tuhannesta yli kymmeneen tuhanteen. Ultrasuodatuksella voidaan erottaa makromolekyylejä, joiden molekyyli-massa on välillä $1\ 000 - 1\ 000\ 000$ [14]. Ultrasuodatus sopiikin ligniinin erottamiseen alhaisen molekyyli-massan keittokemikaaleista.

Ultrasuodatuksessa keittokemikaalit kulkevat vallitsevan paine-eron vaikutuksesta membraanin läpi toisin kuin ligniini, joka ei läpäise membraania [7]. Kuvassa 7 on esitetty ultrasuodatuksen periaate.



Kuva 7. Ultrasuodatuksen periaate [7].

Teollisuudessa käytettävät ultrasuodatuslaitteet eli moduulit ovat tyypillisesti joko levy- tai putkityyppisiä. Levymoduuleissa suodatettava liuos virtaa levyjen välissä, joiden pinnalla on membraani. Putkityyppisessä moduulissa puolestaan liuos virtaa putkessa. Fraktioituminen tapahtuu putken sisäpinnalle sijoitetussa membraanissa. [7]

Suodatuslaitos voidaan jakaa useaan suodatusvaiheeseen, jolloin tarvittavaa suodatuspinta-alaa voidaan pienentää. Vaiheiden määrää kasvatettaessa laitoksen monimutkaisuus kuitenkin lisääntyy. Optimaalinen vaiheiden määrä on yleensä kolmen ja viiden välissä. [15]

4.1 Ultrasuodatusmembraanit

Ultrasuodatusmembraani koostuu tiivistä pintakerroksesta sekä huokoisemmasta tukikerroksesta. Pintakerroksen paksuus on tyypillisesti 0,1 – 1,5 µm ja tukikerroksen 50 – 250 µm. Pintakerroksessa tapahtuu erottuminen ja tukikerros antaa membraanille kestävyttä. [7]

Membraanin valinta tiettyyn käyttötarkoitukseen määräytyy erotettavien molekyylien ja liuoksen ominaisuuksien sekä suodatusolosuhteiden mukaan. Membraanin ominaisuuksista tärkeimpinä voidaan pitää huokoskokoja, huokoskoon jakaumaa ja membraanimateriaalia [7]. Mustalipeän ultrasuodatuksessa käytettävältä membraanimateriaalilta edellytetään mustalipeän korkean lämpötilan ja pH:n vuoksi erityisesti lämpötilan ja alkalien kestävyttä. Alun perin ligniinin erottamista käsittelevissä tutkimuksissa käytettiin polymeerimembraaneja, mutta koska mustalipeän lämpötila ja pH ovat korkeat ja polymeerimembraanien lämpötila- ja pH-kestävyys ovat rajoitettuja, ovat keraamiset membraanit kestävämpinä käyttökelpoisempia mustalipeän ultrasuodatuksessa. [16]

4.2 Mustalipeän ultrasuodatuksen teoriaa

Yleisesti yhdisteiden erottuminen ultrasuodatusmembraanissa riippuu membraanimateriaalin ja erotettavien yhdisteiden välisestä vuorovaikutuksesta ja yhdisteiden molekyylikoon suhteesta membraanin huokoskokoon. Membraanimateriaalin ja erotettavien yhdisteiden välinen vuorovaikutus perustuu näiden välillä vaikuttaviin van der Waals'n voimiin. Mustalipeää suodatettaessa ei membraanin kemiallisilla ominaisuuksilla kuitenkaan ole vaikutusta ligniinin erottumiseen. Ligniinin erotus perustuu pääosin vain seulavaikutukseen eli molekyylikokojen ja huokoskoon väliseen suhteeseen. [7]

Ligniinin molekyyylimassajakauma onkin sen erottamisen kannalta tärkein ominaisuus. Ligniini on polydispersinen ryhmä fenoliyhdisteitä, jonka molekyyylimassajakauma vaihtelee puulajeittain [17]. Lisäksi keiton delignifioitumisaste vaikuttaa molekyyylimassajakaumaan. Delignifioitumisasteen kasvaessa suurempimolekyylisten ligniinifragmenttien osuus kasvaa [7]. Puulaji ja keiton kappa-luku vaikuttavatkin siten ligniiniretentioon.

Ligniinin molekyyylimassajakauman ja membraanin huokoskoon lisäksi suodatustapahtumaan vaikuttavia tekijöitä ovat ainakin mustalipeän lämpötila, suodatuspaine ja konsentrintiaste. Ristikkäisvirtausnopeudella suodattimen yli ei sen sijaan ole havaittu olevan vaikutusta ainakaan yli 100 °C lämpötiloissa [18]. Seuraavissa kappaleissa 4.2.1 ja 4.2.2 käsitellään membraanin huokoskoon sekä lämpötilan ja paineen vaikutusta suodatukseen. Kappaleessa 4.3 puolestaan käsitellään konsentrintiasteen vaikutusta.

4.2.1 Membraanin katkaisukoon vaikutus suodatukseen

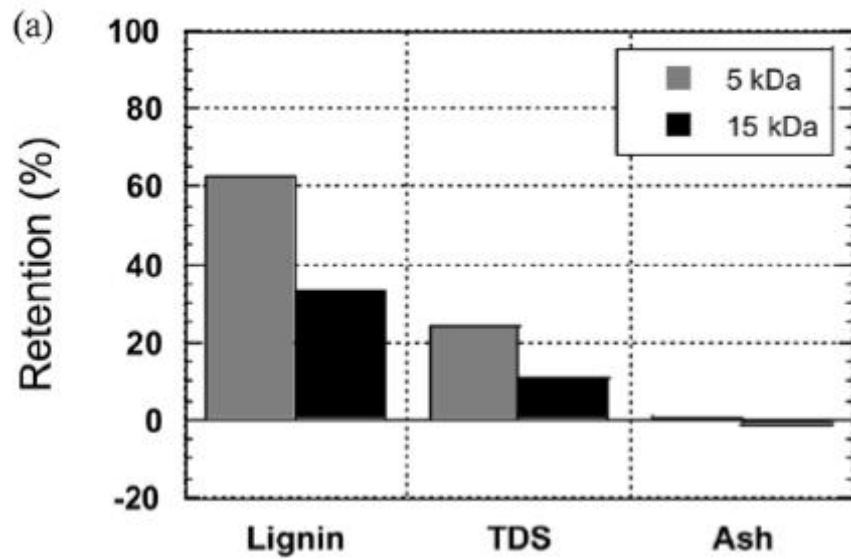
Membraanin katkaisukoko (Molecular Weight Cut-Off, MWCO) tarkoittaa sitä molekyylin nimellistä molekyyylimassaa, jota suuremmista molekyyleistä 90 % ei läpäise membraania. Pienemmän katkaisukoon membraani on siis tiiviimpi ja läpäisee vain pienempiä molekyyylejä [14]. Katkaisukoon yksikkönä käytetään

molekyyli­massan yksikköä Dalton (Da). Membranin katkaisukoko vaikuttaa sekä ligniiniretentioon että vuohon membranin läpi.

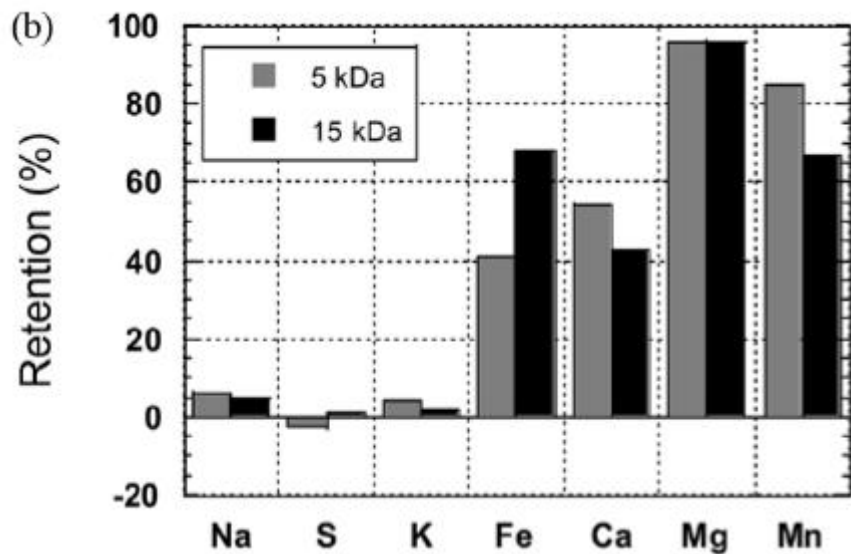
4.2.1.1 Retentio

Membranin katkaisukoko vaikuttaa siihen, kuinka suuri osa ligniinistä saadaan erotettua konsentraattiin. Mitä pienempi on membranin katkaisukoko, sitä korkeampi on ligniiniretentio. Wallberg *et al.* [17] ovat tutkineet katkaisukoon vaikutusta ligniiniretentioon. Tutkimuksessa käytettiin polymeerimembraaneja ja kappalukuun 27 – 30 keitetyn havupuusellun mustalipeää 60 °C lämpötilassa. Membranien katkaisukoot olivat 4 000 Da, 8000 Da ja 20 000 Da ja vastaavat ligniiniretentiot ultrasuodatuskokeissa 80 %, 67 % ja 45 %. Tutkimuksissa havaittiin myös keittokemikaalien natriumin ja rikin retention olevan merkityksetöntä kaikilla katkaisukoilla. Natrium- ja rikkikonsentraatiot olivat lähes samat syöttöliuoksessa ja permeaatissa kaikilla membraaneilla.

Kuvassa 8a on esitetty ligniinin, kokonaiskuiva-aineen (total dry substance, TDS) ja epäorgaanisen materiaalin ja kuvassa 8b epäorgaanisten aineiden retentio Wallbergin ja Jönssonin [4] tutkimuksesta vastaavanlaisella mustalipeällä kuin yllä mutta keraamisilla, katkaisukokojen 5 000 Da ja 15 000 Da membraaneilla 90 °C lämpötilassa.



Kuva 8a. Ligniinin, kokonaiskuiva-aineen ja epäorgaanisen materiaalin retentio suodatettaessa ligniiniä mustalipeästä keraamisilla katkaisukokojen 5 000 Da ja 15 000 Da membraaneilla 200 kPa paineessa ja 90 °C lämpötilassa [4].



Kuva 8b. Epäorgaanisten aineiden retentio mustalipeää suodatettaessa keraamisilla katkaisukokojen 5 000 Da ja 15 000 Da membraaneilla 200 kPa paineessa ja 90 °C lämpötilassa [4].

Kuvasta 8a nähdään, että ligniiniiretentio katkaisukoon 5 000 Da membraanilla oli 63 % ja katkaisukoon 15 000 Da membraanilla 33 %. Polymeerimembraaneilla suodatettaessa retentio on siis hieman korkeampi johtuen todennäköisesti alhaisemmasta suodatuslämpötilasta. Lämpötilan vaikutusta ligniiniirentioon on käsitelty erikseen kappaleessa 4.2.2.

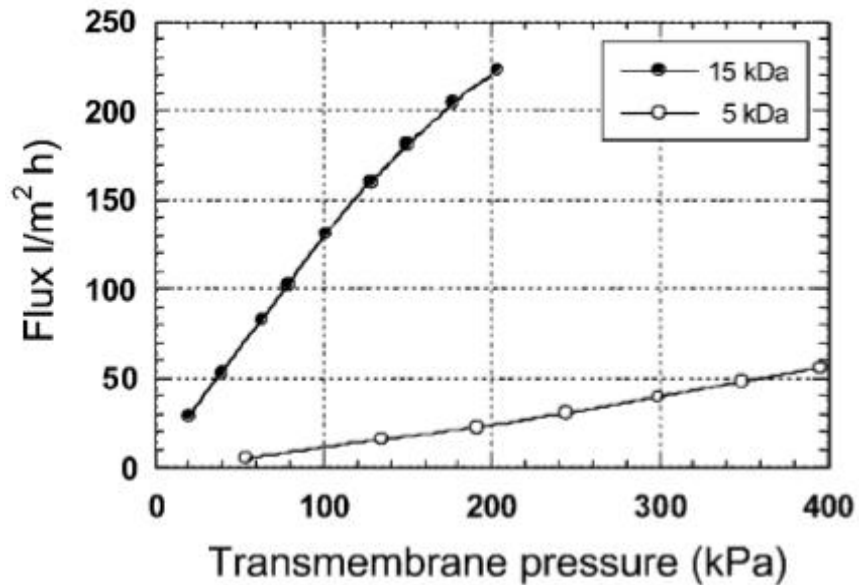
Kuvasta 8b puolestaan nähdään, että yksiarvoisten keittokemikaalien, natrium, rikki ja kalium, retentio on hyvin alhainen ja melko samanlainen molemmilla membraaneilla. Monenarvoisten prosessiin kuulumattomien aineiden, kuten rauta, kalsium, magnesium ja mangaani, retentio taas on huomattavasti korkeampi. Näiden monenarvoisten ionien korkea retentio johtuu todennäköisesti niiden muodostamista kolloideista orgaanisen aineen kanssa [19].

4.2.1.2 Vuo

Membranin katkaisukoolla on merkittävä vaikutus membranin läpäisevyyteen. Katkaisukoon kasvaessa vuo membranin läpi kasvaa huomattavasti. Kuvassa 9 on esitetty vuo membranin läpi eri paineissa katkaisukokojen 5 000 Da ja 15 000 Da keraamisilla membraaneilla Wallbergin ja Jönssonin tutkimuksesta [4]. Kuvassa esiintyvä membranin yli vaikuttava paine (Transmembrane Pressure, TMP) määritellään kaavan (1) avulla

$$TMP = \frac{P_{ennen} + P_{jälkeen}}{2} - P_{permeaatti} \quad (1)$$

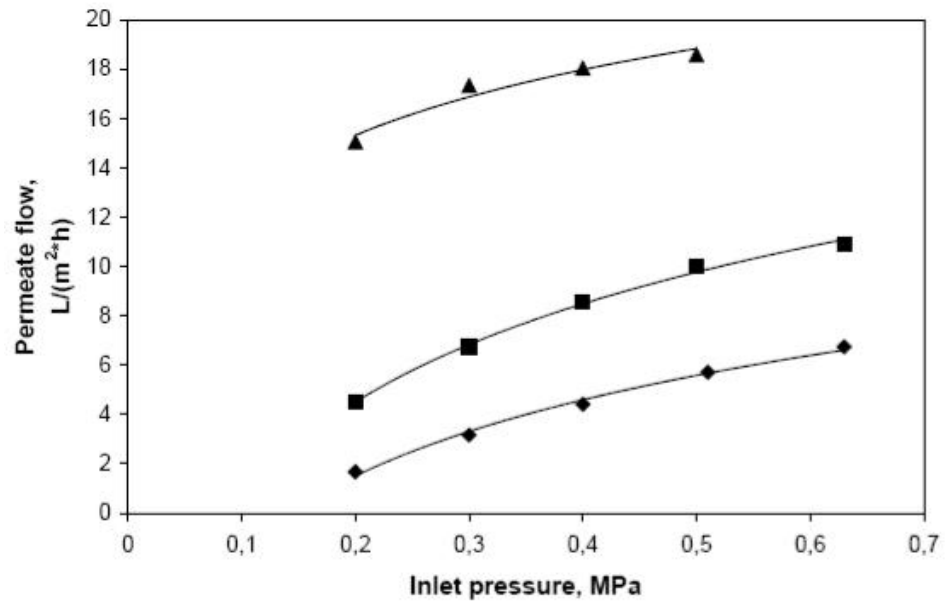
P_{ennen}	paine ennen suodatusta
$P_{jälkeen}$	paine suodatuksen jälkeen
$P_{permeaatti}$	membranin läpäisseen permeaatin paine



Kuva 9. Vuo katkaisukokojen 5 000 Da ja 15 000 Da membraanien läpi eri paineissa suodatettaessa havupuun mustalipeää 90 °C lämpötilassa [4].

Kuvasta 9 nähdään, että suuremman katkaisukoon membraanin läpäisevyys on suurempaa. Esimerkiksi 200 kPa paineessa vuo katkaisukoon 5 000 Da membraanin läpi oli 25 ja katkaisukoon 15 000 Da 220 l / (m²h).

Myös Keyoumu *et al.*[20] ovat tutkineet katkaisukoon vaikutusta membraanin läpäisevyyteen mustalipeää suodatettaessa. He käyttivät tutkimuksissaan katkaisukokojen 5 000 Da ja 15 000 Da membraanien lisäksi nanotason katkaisukoon 1 000 Da membraania ja havaitsivat, että vuo nanotason katkaisukoon 1 000 Da membraanin läpi on huomattavasti alhaisempi kuin suuremmilla, ultratason 5 000 Da ja 15 000 Da membraaneilla, kuten kuvasta 10 nähdään.



Kuva 10. Vuo keraamisten zirkoniumoksidilla ZrO_2 päällystettyjen membraanien läpi suodatettaessa havupuun mustalipeää $25\text{ }^\circ\text{C}$ lämpötilassa ja syötön virtausnopeudella $1,5\text{ m/s}$. Symboli (\blacktriangle): katkaisukoko $15\ 000\text{ Da}$, (\blacksquare): katkaisukoko $5\ 000\text{ Da}$ ja (\blacklozenge): $1\ 000\text{ Da}$ [20].

4.2.1.3 Optimaalisen katkaisukoon valinta

Membranin katkaisukoon valinta riippuu erotettavan ligniinifraktion käyttökohteesta. Käytettäessä suuremman katkaisukoon membraania ligniinijae on puhtaampi suuremman osan pienempimolekyylisistä komponenteista, kuten keitossa muodostuvat orgaaniset hapot, läpäistessä membraanin. Toisaalta taas suurempi osa pienemmän molekyylimassan ligniinikomponenteista päätyy permeaattiin. [17]

Mikäli ligniinijakeen puhtaus ei ole tärkeää, riippuu katkaisukoon valinta suodatuslaitoksen investointi- ja käyttökustannuksista. Vuo tiheimmän membraanin läpi on pienempi, joten tietyn mustalipeämäärän suodattamiseksi tarvitaan suurempi määrä membraanipinta-alaa. Toisaalta tiheimmällä membraanilla ligniiniretentio on korkeampi, jolloin tietyn ligniinimäärän erottamiseksi pumppauskustannukset ovat alhaisemmat. Taulukossa 2 on esitetty MCC- ja ITC-keittojen mustalipeistä erotetun ligniinin tuotantokustannukset ja vaadittava membraanipinta-ala membraanien katkaisukoilla $5\ 000\text{ Da}$ ja $15\ 000\text{ Da}$ Wallbergin *et al.* [19] tutkimuksesta.

Taulukko II. Ligniinin tuotantokustannukset erotettaessa ligniiniä MCC- ja ITC-keittojen mustalipeistä katkaisukokojen 5 000 Da ja 15 000 Da membraaneilla [19].

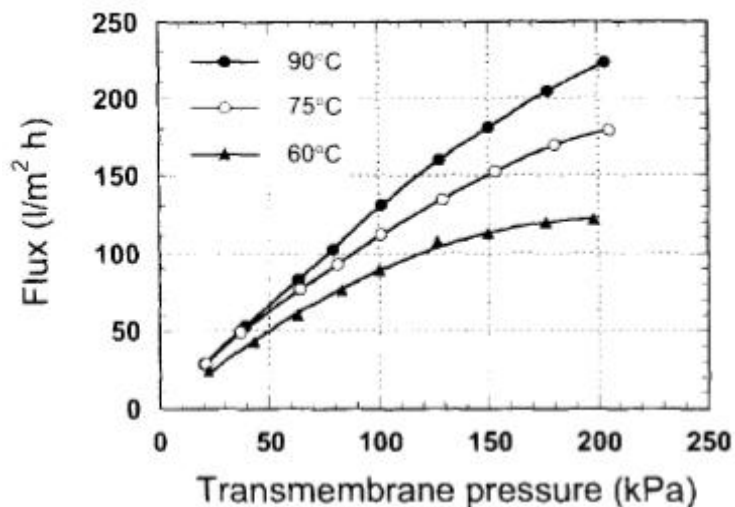
Mustalipeä	Katkaisukoko (kDa)	Optimi VR	Ligniinikons. optimi VR-arvolla (g / l)	Kalvopinta-ala (m ²)	Tuotantokust. (€MWh)
MCC	5	0,59	115	3500	9,1
	15	0,65	100	2100	13,7
ITC	5	0,66	125	4100	10,2
	15	0,74	110	2400	12,8

Taulukosta II nähdään, että tiheämmällä, katkaisukoon 5 000 Da membraanilla ligniinin tuotantokustannukset ovat alhaisemmat sekä MCC- että ITC-keiton mustalipeää suodatettaessa.

4.2.2 Lämpötilan ja paineen vaikutus suodatukseen

Suodatettavan mustalipeän lämpötilalla sekä membraanin yli vaikuttavalla paineella TMP on vaikutusta membraanin läpäisevään vuohon. Lämpötilan kohotessa mustalipeän viskositeetti laskee jolloin vuo membraanin läpi kasvaa [20]. Lämpötilalla on lisäksi vaikutusta ligniiniretentioon.

Kuvassa 11 on esitetty lämpötilan ja TMP:n vaikutus vuohon Wallbergin *et al.* [20] tutkimuksesta, jossa käytettiin katkaisukoon 15 000 Da putkityyppistä keraamista membraania.



Kuva 11. Paineen vaikutus vuohon eri lämpötiloissa suodatettaessa keraamisella katkaisukoon 15 000 Da membraanilla ligniiniä havupuumustalipeästä, jonka pH oli 13 – 14 ja kuiva-ainepitoisuus 16 painoprosenttia [20].

Kuten kuvasta 11 nähdään, lämpötilalla on merkittävä vaikutus vuohon. Lämpötilan kasvaessa sekä absoluuttinen vuo että TMP:n vaikutus vuohon kasvavat. Esimerkiksi TMP:n arvolla 100 kPa vuot olivat 90, 110 ja 130 l/(m²h) lämpötiloissa 60, 75 ja 90 °C. Lämpötilassa 60 °C vuon kasvu tasoittuu vuon arvon noin 120 l/(m²h) kohdalla, joka johtuu ilmeisesti suodatinkakun muodostumisesta membraanin pinnalle. Monet uuteaineet ovat amfifiilisiä eli niillä on sekä hydrofiilisiä että hydrofobisia ominaisuuksia. Amfifiilisyys johdosta ne voivat muodostaa misellejä ja jäädä suodattimen pinnalle. Tällainen misellikerros voi toimia sekundäärimembraanina estäen ligniinin läpäisyä [18]. Vastaavaa kakunmuodostusilmiötä ei havaittu 75 °C ja 90 °C asteen lämpötiloissa [16]. Tutkimuksissa havaittiin myös ligniini retention pienenevän hieman lämpötilan kasvaessa, joka ilmeisesti johtuu ligniinin kasvavasta liukenevuudesta korkeammissa lämpötiloissa [16].

4.3 Ligniinjakeen konsentroitinti

Vaikka ultrasuodatuskalvot eivät erottelekaan natriumia ja rikkiä, kuten kappaleessa 4.2.1.1 on todettu, jää retentaattiin kuitenkin merkittäviä määriä kyseisiä keittokemikaaleja. Mikäli erotettu ligniini poltetaan meesa- tai jossakin

muussa uunissa, muodostavat retentaattiin jääneet keittokemikaalit tuhkaa ja rikkidioksidia uunissa. Tällöin onkin tärkeää, että ligniini sisältää mahdollisimman vähän keittokemikaalijäämiä. Tuhkaa muodostavien aineiden määrää voidaan vähentää konsentroimalla konsentraatti korkeampaan kiintoainepitoisuuteen tai käyttämällä diasuodatusta [17].

Konsentroidussa konsentraatin tilavuus pienenee, jolloin suurempi osuus keittokemikaaleista kulkeutuu permeaattiin. Tällöin konsentraatin ligniinipitoisuus ja ligniinipuhkaus kasvavat. Konsentroidustiaste (Volume Reduction, VR) tarkoittaa sitä tilavuusosuutta syötetystä liuoksesta, joka päätyy permeaattiin. VR määritellään kaavan (2) avulla

$$VR = \frac{V_p}{V_0} \quad (2)$$

V_p permeaatin tilavuus

V_0 syötetyn määrän tilavuus

Mikäli retentio on vakio konsentroidin aikana, konsentraatio voidaan laskea yhtälöstä (3)

$$C = C_0 \cdot \left(\frac{1}{1 - VR} \right)^R \quad (3)$$

C_0 alkukonsentraatio

R retentio

Ligniinin talteenottoaste (recovery) tarkoittaa sitä osuutta suodatettavasta komponentista, joka päätyy konsentraattiin. Talteenottoaste riippuu VR:stä ja retentiosta ja se voidaan määrittää yhtälöstä (4)

$$\text{Talteenottoaste} = \frac{m_r}{m_0} = (1 - VR) \frac{C_r}{C_0} \quad (4)$$

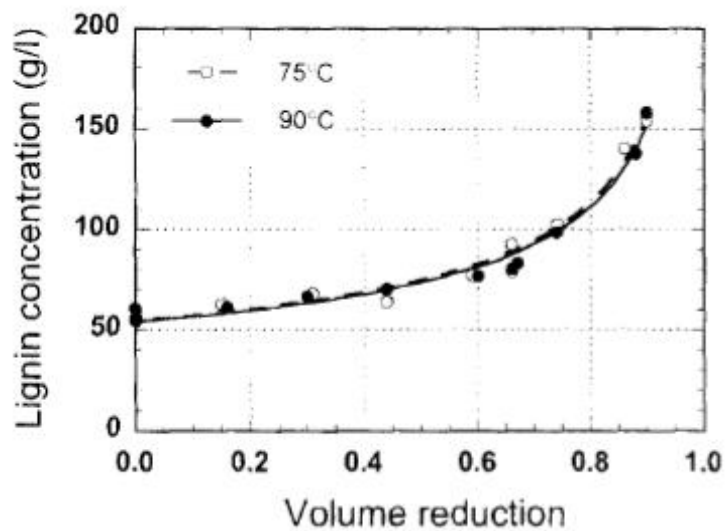
m_r	konsentraatin massavirta
m_0	syötön massavirta
C_r	konsentraatin konsentraatio
C_0	syötön konsentraatio

Mikäli retentio ei riipu konsentraatiosta, talteenottoaste voidaan määrittää yhtälöstä (5) [4]

$$\text{Talteenottoaste} = (1 - VR)^{1-R} \quad (5)$$

Ligniini-puhtaus määritellään konsentraatin ligniini-konsentraation ja konsentraatin kokonaiskuiva-aineen suhteena [17].

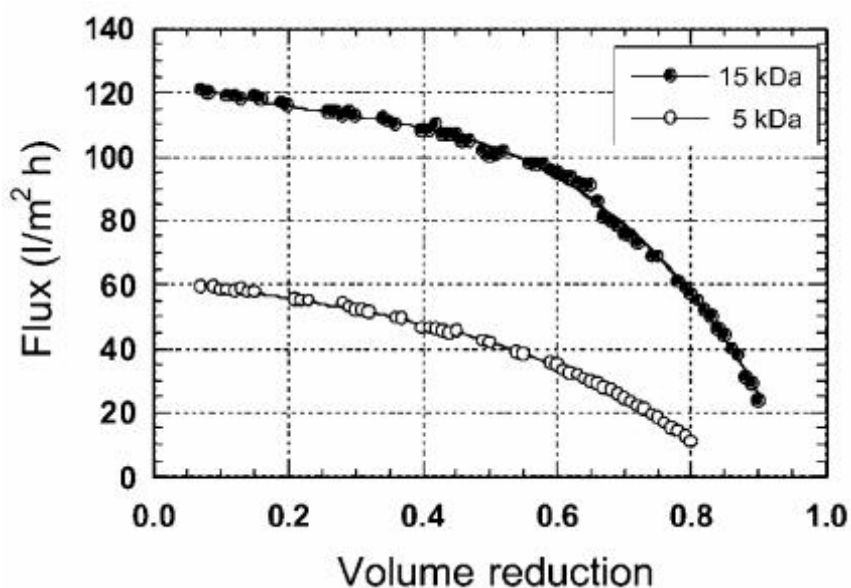
Kuvassa 12 on esitetty ligniini-konsentraation muutos VR:n arvon kasvaessa Wallbergin *et al.* [16] mustalipeän konsentroidintokokeissa.



Kuva 12. Ligniini-konsentraatio konsentroidaessa mustalipeää keramisella katkaisukoon 15 000 Da membraanilla. Pisteet ovat mittaustuloksia suodatuslämpötiloissa 75 °C ja 90 °C ja käyrä yhtälön (3) mukainen laskennallinen konsentraatio ligniiniin vakioiretentiolla [16].

Kuvasta 12 nähdään, että konsentroitaessa mustalipeää VR:n arvoon 0,9 ligniinipitoisuus nousee alkupitoisuudesta 56 g / l pitoisuuksiin 155 ja 158 g / l 75 ja 90 °C lämpötiloissa. 90 °C lämpötilassa tämä tarkoitti ligniinipuhautuden nousua 33 %:sta 60 %:iin. Konsentroidin aikana vuo membraanin läpi TMP:ssä 100 kPa väheni alkutilasta noin 100 ja 120 l / (m²h) lämpötiloissa 75 ja 90 °C loppuarvoon noin 20 l / (m²h) molemmilla lämpötiloilla. Ligninin talteenottoaste konsentroidin aikana oli 28 %.

Wallberg ja Jönsson [4] ovat tutkineet mustalipeän konsentroidin myös eri katkaisukokoilla. Kuvassa 13 on esitetty vuo membraanin läpi konsentroitaessa 90 °C lämpötilassa vastaavanlaista mustalipeää kuin yllä katkaisukokojen 5 000 Da ja 15 000 Da membraaneilla.



Kuva 13. Vuo katkaisukokojen 5 000 Da ja 15 000 Da membraanien läpi konsentroitaessa havupuun mustalipeää 90 °C lämpötilassa. Katkaisukoon 15 000 Da membraanilla suodatettaessa syötön poikkisuuntainen virtausnopeus oli 4,5 m / s ja suodatuspaine 100 kPa. Vastaavat arvot katkaisukoon 5 000 Da membraanille olivat 3,6 m / s ja 4 000 kPa [4].

Kuten kuvasta 13 nähdään, vuo katkaisukoon 15 000 Da membraanin läpi on huomattavasti suurempi kuin tiheämmän membraanin läpi. Tiheämmällä membraanilla konsentroitaessa VR:n arvoon 0,8 ligniinkonsentraatio kasvoi arvosta 56 g / l arvoon 185 g / l. Katkaisukoon 15 000 Da membraanilla

konsentroidiin puolestaan VR:n arvoon 0,9, jolloin loppukonsentraatio oli 158 g/l. Ligniiretentiot olivat 77 % ja 45 % katkaisukokojen 5 000 Da ja 15 000 Da membraaneille ja vastaavat, yhtälön (4) mukaan lasketut talteenottoasteet olivat 66 % ja 28 %.

4.3.1 Optimaalisen konsentroidiasteen valinta

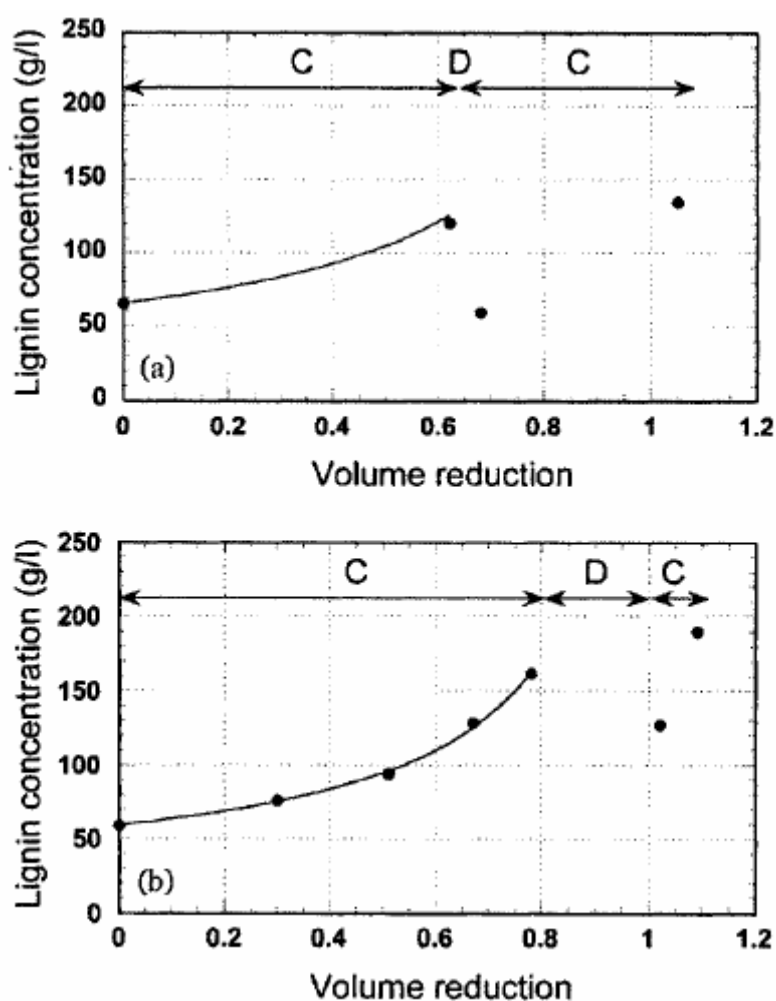
Kuten kuvista 12 ja 13 nähdään, konsentroidiaste vaikuttaa sekä konsentraatin ligniinipitoisuuteen ja siten myös ligniinipuhauteen että vuohon membraanin läpi. Konsentroidiasteen noustessa saadaan suurempi osa keittokemikaaleista talteen sekä puhtaampi ligniinifraktio. Toisaalta konsentroidiasteen noustessa myös ligniinin talteenottoaste pienenee yhtälön (4) mukaisesti ja vuo membraanien läpi vähenee lisäksi suodatuksen kustannuksia. Optimaalinen, ligniinin tuotantokustannukset minimoiva, konsentroidiaste riippuu membraanin katkaisukoosta [4, 21]. Taulukosta II nähdään, että MCC-keiton mustalipeää suodatettaessa katkaisukoilla 5 000 Da ja 15 000 Da vastaavat optimaaliset konsentroidiasteet ovat 0,59 ja 0,65 [19].

4.3.2 Diasuodatus

Mikäli ligniinipuhkaus halutaan saada vielä konsentroidimalla saavutettavaa puhtautta korkeammaksi, voidaan käyttää diasuodatusta. Diasuodatuksessa konsentraatti laimennetaan jollakin liuottimella ja ultrasuodatetaan tämän jälkeen, jolloin saavutetaan pienen molekyyli-massan komponenttien selektiivinen poistaminen. Käytetyn liuottimen määrä vaikuttaa lopputuotteen puhtauteen. Mitä enemmän liuotinta on käytetty, sitä puhtaampaa on ligniini. Suuremman liuotinmäärän käyttäminen vaatii kuitenkin myös suuremman kalvopinta-alan, koska suurempi määrä liuotinta on erotettava. Suuremman liuotinmäärän käyttäminen lisää myös haihduttamon kuormitusta. [17]

Diasuodatus voidaan tehdä joko panos- tai jatkuvatoimisena prosessina. Wallberg *et al.* [17] ovat tutkineet diasuodatuksen vaikutusta ligniinifraktion puhtauteen käyttäen panos- ja puolijatkuvaa diasuodatusta ja katkaisukoon 8 000 Da

polymeerimembraania. Panosdiasuodatuksessa mustalipeä konsentroidiin VR:n arvoon 0,6. Tämän jälkeen konsentroiduun mustalipeään lisättiin konsentroidun mustalipeän määrää vastaava määrä ionivaihdettua vettä, joka konsentroidiin uudelleen. Puolijatkuvassa diasuodatuksessa puolestaan mustalipeä konsentroidiin aluksi VR:n arvoon 0,75. Tämän jälkeen konsentroiduun mustalipeään lisättiin kaksi litraa ionivaihdettua vettä, jonka jälkeen mustalipeästä suodatettiin pois kaksi litraa. Tämä toistettiin 14 kertaa, kunnes saavutettiin 1:1 laimennus. Kuvissa 14a ja 14b on esitetty ligniinikonsentraation muutos kokeiden aikana sekä taulukossa III ligniinikonsentraatioita vastaavat ligniinipuhautukset.



Kuva 14. Ligniinpitoisuus konsentroidaessa ja diasuodatettaessa havupuun mustalipeää katkaisukoon 8000 Da polymeerimembraanilla käyttäen diasuodatusliuottimena ionivaihdettua vettä. Kuvassa (a) on erädiasuodatus ja kuvassa (b) puolijatkuva diasuodatus. Kirjaimet C vastaavat konsentrintivaiheita ja kirjaimet D liuotusvaihetta [17].

Taulukko III. Ligniini puhtaus konsentroitamisasteen VR suhteen mustalipeän konsentroidinnissa ja diasuodatuksessa. Ligniini puhtauksia vastaavat ligniini pitoisuudet on esitetty kuvissa 14a ja 14b [17].

	VR	Ligniini puhtaus (%)
Erädiasuodatus	0,00	38
	0,62	49
	0,67	48
	1,05	66
Puolijatkuva diasuodatus	0,00	36
	0,78	59
	1,02	72
	1,09	78

Kuten kuvasta 14 nähdään, ligniini konsentraatio oli panosdiasuodatuksessa aluksi 66 g / l, ensimmäisen konsentroidinnin jälkeen 120 g / l ja 135 g / l kokeen lopussa. Puolijatkuvasa diasuodatuksessa ligniini konsentraatio oli puolestaan alussa 60 g / l, diasuodatuksen alussa 162 g / l ja 127 g / l diasuodatuksen jälkeen. Lopullinen ligniini konsentraatio oli 190 g / l. Taulukosta III nähdään, että ligniini puhtaus kasvaa merkittävästi diasuodatuksella. Esimerkiksi puolijatkuvalle diasuodatuksella ligniini puhtaus kasvoi 36 prosentista 78 prosenttiin.

Taulukosta III nähdään myös, että puolijatkuvalle diasuodatuksella ligniini puhtaus on lopussa korkeampi kuin panosdiasuodatuksella. Käyttäen samaa tilavuuden vähennystä VR ennen diasuodatusta, lopputuotteen puhtaus onkin korkeampi jatkuvatoimisella kuin panostoisella diasuodatuksella. Tämä johtuu siitä, että kalvon läpäisevien ainesosien konsentraatio on suodatuksen alussa korkeampi jatkuvatoimisessa diasuodatuksessa, jolloin enemmän epäpuhtauksia poistuu permeaattiin. Jatkuvatoimisessa diasuodatuksessa vuo membraanin läpi on kuitenkin alhaisempi johtuen korkeammasta sakeudesta. [17]

4.4 Membraanien likaantuminen ja puhdistus

Membraanien likaantuminen ja niiden puhdistaminen ovat tärkeässä asemassa suodatusprosessin toiminnan kannalta varsinkin teollisessa mittakaavassa. Laboratoriomittakaavassa eivät Wallberg *et al.* [16] ole havainneet 50 – 60 tuntia kestäneissä suodatuskokeissaan likaantumisen olevan merkittävä ongelma. Puhtaan veden vuo membraanin läpi suodatuskokeiden jälkeen oli 10 – 20 %

alhaisempi kuin ennen kokeita. Membraanien puhdistuksen jälkeen vuo saatiin palautettua alkutilaansa.

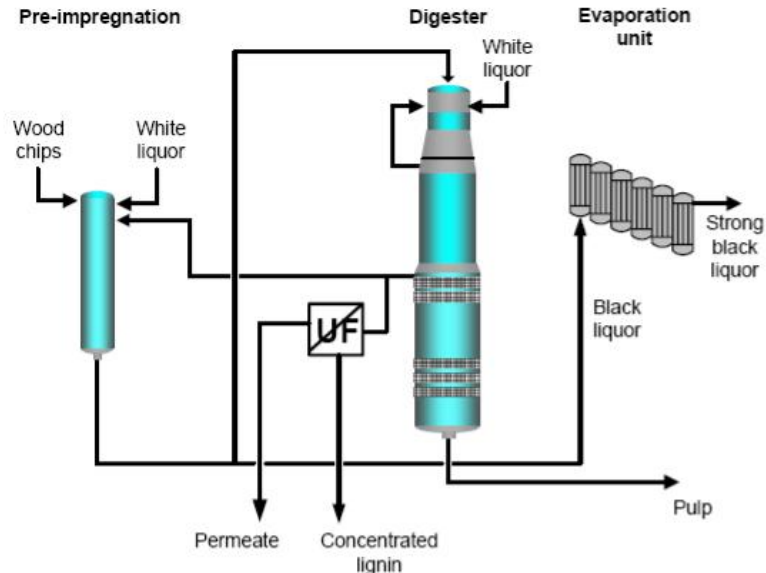
Puhdistus tapahtui huuhtelemalla ensin joko ionivaihdetulla vedellä tai kokeiden aikana kerätyllä permeaatilla 45 minuutin ajan. Tämän jälkeen membraanit puhdistettiin alkalisen puhdistusaineen Ultrasil 11 0,25 painoprosenttisella seoksella. Wallberg *et al.* havaitsivat membraanien puhdistuksen olevan huomattavasti helpompaa huuhdeltaessa permeaatilla kuin ionivaihdetulla vedellä. Permeaatilla huuhdeltaessa vaadittiin vain yksi pesuvaihe puhdistusaineella. Permeaattia käytettäessä huuhteluun ligniini ja muut membraaniin jääneet aineet liukenivat permeaattiin, koska permeaatilla oli sama pH kuin alkuperäisellä liuoksella. [16]

4.5 Ultrasuodatusprosessi

Ligniiniä erotettaessa mustalipeästä saostamalla optimikuiva-ainepitoisuuden on sanottu olevan noin 27 – 30 % [10]. Mustalipeä on tämän takia johdettu saostusvaiheeseen yleensä haihduttamon kolmannesta vaiheesta. Vaikka vuo membraanin läpi vähenee kuiva-ainepitoisuuden kasvaessa, ei kuiva-ainepitoisuudella ole niin kriittistä vaikutusta mustalipeän ultrasuodatukseen. Mustalipeä voidaankin johtaa ultrasuodatukseen useasta eri vaiheesta. Useimmissa ultrasuodatusta käsittelevissä tutkimuksissa [4, 16, 17] mustalipeä on johdettu ultrasuodatukseen ennen haihduttamoa. Ligniinipitoisuuden vähentäminen keittimessä vähentäisi kuitenkin ligniinin kondensaatioreaktioita kuitujen pintaan [5], jolloin sellun laatu ja valkaistavuus paranisivat. Tällöin ligniinin erottaminen suoraan keittimen keittoliemestä voisi olla edullista. Erottaminen keittoliemestä täytyy tapahtua muuttamatta keittoliemen pH:ta tai lämpötilaa.

Erotettaessa ligniiniä saostamalla on keittoliemen lämpötilaa ja pH:ta muutettava. Ligniinin erottaminen suoraan keittimen keittoliemestä onkin mahdollista vain suodattamalla käyttäen korkeaa alkaliniteettä ja kiintoainepitoisuutta sekä korkeaa 140 – 170 °C lämpötilaa kestäviä keraamisia membraaneja [18]. Kuvassa

15 on esitetty kaaviokuva mustalipeän suodatuksesta suoraan keittimestä Wallbergin ja Jönssonin [18] suodatuskokeista.



Kuva 15. Kaaviokuva mustalipeän ultrasuodatuksesta suoraan keittimestä Wallbergin ja Jönssonin suodatuskokeista Södra Cellin Mönsterås-sellutehtaan jatkuvatoimiselta keittimeltä [18].

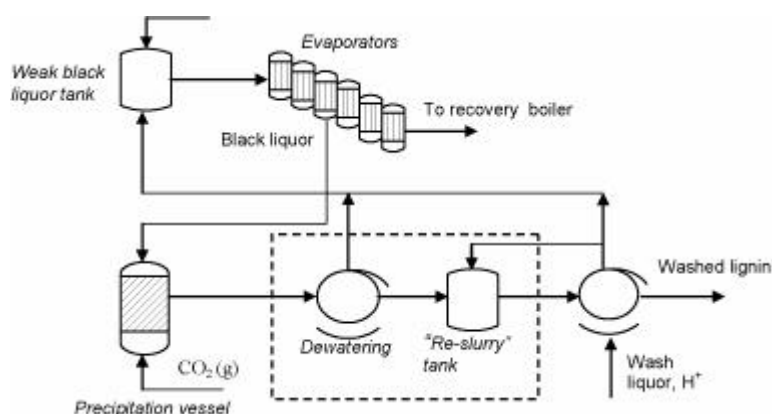
Tutkimuksessa todettiin alumiini- ja titaanioksidista $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ valmistettujen membraanien, joissa oli aktiivisena kerroksena zirkoniumdioksidia ZrO_2 , kestävän korkeaa alkaliniteettä ja lämpötilaa. Mustalipeän suodattaminen suoraan keittoliemestä on siis teknisesti mahdollista. Suodatuslaitteisto on kuitenkin paineistettava, jottei kuuma, yli $100\text{ }^\circ\text{C}$, mustalipeä pääse kiehumään ja näin hajottamaan membraaneja. [18]

Toisin kuin kuvassa 15 on esitetty, suodatuksen keittokemikaalit sisältävä permeaatti kannattaa palauttaa takaisin keittoprosessiin. Ligniinjakeen sisältämät keittokemikaalit voidaan erottaa jakeesta ja palauttaa keittoprosessiin käyttämällä diasuodatusta tai saostusta ja pesua [4].

5 Lignoboost

Lignoboost on ruotsalaisen metsäteollisuuden tutkimus- ja tuotekehitysyriety STFI-Packforskin tytäryhtiön Lignoboost AB:n lisensoima menetelmä ligniinin erottamiseksi mustalipeästä. Menetelmä on ollut vuoden 2006 loppupuolelta asti

koekäytössä Ruotsissa Bäckhammarin sellutehtaalla. Ligniiniä tuotetaan koelaitoksella vuodessa 4 000 tonnia ja se myydään polttoaineeksi Fortumin voimalaitokselle Tukholmaan. Lignoboost-menetelmässä ligniini saostetaan, jonka jälkeen ligniinisakka suodatetaan [22]. Kuvassa 16 on esitetty kaaviokuva Lignoboost-menetelmästä.



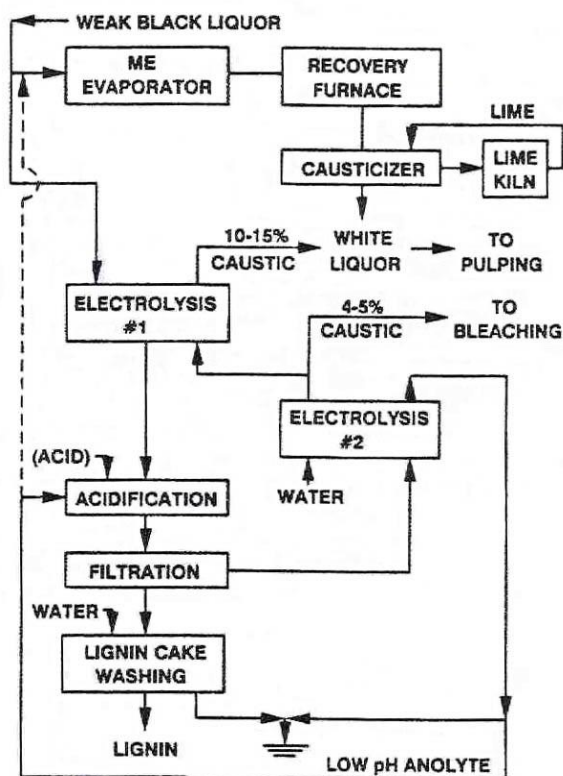
Kuva 16. Kaaviokuva Lignoboost-menetelmästä [22].

Menetelmässä mustalipeä johdetaan haihduuttamolta noin 30 % kuiva-ainepitoisuudessa saostustankkiin, jossa saostus tapahtuu hiilidioksidilla. Tämän jälkeen ligniinisakan kuiva-ainepitoisuutta nostetaan suodattamalla. Suodatinkakku johdetaan sitten tankkiin, jossa tapahtuu kakun uudelleendispergointi pesuvaiheen happamalla pesuvedellä ligniinijakeen pH:n ja lämpötilan saattamiseksi lähelle pesuliuoksen vastaavia arvoja. Tämä vähentää pH- ja ionivahvuusgradientteja pesuvaiheessa, jolloin pesuhapon virtaus kakun läpi ja kakun suodatettavuus ovat parempia. [22]

6 Ligniinin elektrolyttinen erottaminen mustalipeästä

Azarniouch ja Prahacs [23] sekä Cloutier *et al.* [24, 25] ovat esittäneet menetelmän ligniinin erottamiseksi elektrolyttisesti mustalipeästä. Ligniinin lisäksi menetelmällä syntyy elektrolyysituotteina natriumhydroksidia natriumsuoloista sekä happea ja vetyä. Syntyvä natriumhydroksidi voidaan käyttää uudelleen keittokemikaalina tai valkaisussa. Happi voidaan käyttää sellutehtaalla esimerkiksi happidelignifioinnissa ja vety puolestaan myydä polttoaineena [25]. Elektrolyysimenetelmä voi olla joko kaksi- tai kolmivaiheinen. Kaksivaiheinen menetelmä koostuu kemiallisesta ja

elektrolyyttisestä hapotuksesta ja kolmivaiheinen kahdesta elektrolyysivaiheesta ja yhdestä kemiallisesta hapotuksesta [23]. Kuvassa 17 on esitetty kaaviokuva kolmivaiheisesta elektrolyysiprosessista.



Kuva 17. Kaaviokuva kolmivaiheisesta elektrolyysiprosessista [25].

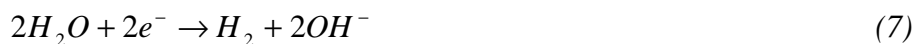
Ensimmäisessä vaiheessa mustalipeää hapotetaan elektrolyyttisesti pH-alueelle, jolla ligniini alkaa saostua. Vaiheessa mustalipeä syötetään elektrolyysikennon anolyyttipuolelle, jossa mustalipeä hapotetaan natriumkationien läsnä ollessa elektrolyyttisesti pH-alueelle 9 – 10. Tällöin anodille saostuu noin 5 % prosenttia ligniinistä ja samalla muodostuu happea veden elektrolyysireaktion (6) mukaisesti



Muodostuvan hapen johdosta mustalipeää ei tarvitse erikseen hapettaa rikkivedyn muodostumisen ehkäisemiseksi toisin kuin saostusprosessissa. [23, 24]

Elektrolyysikennossa on kationeja läpäisevä kalvo, jonka läpi mustalipeän natriumsuolojen natriumkationit kulkeutuvat anolyyttiltä katolyyttille. Katolyyttille

syötetään vettä tai laimeaa natriumhydroksidin vesiliuosta toisesta elektrolyysivaiheesta, jolloin katodilla muodostuu vetyä ja hydroksidi-ioneja veden elektrolyysireaktion (7) mukaisesti



Katolyyttille kulkeutuvat natriumionit muodostavat hydroksidi-ionien kanssa natriumhydroksidia. [23]

Elektrolyysin jälkeen mustalipeä johdetaan anolyyttiltä toiseen vaiheeseen, jossa hapotus tapahtuu kemiallisesti. Vaiheessa pH lasketaan jonkin hapon tai hiilidioksidin avulla tasolle 5 – 7, jolloin noin 75 % ligniinistä saostuu. Saostuva ligniini erotetaan suodattamalla ja mustalipeä johdetaan toiseen elektrolyysivaiheeseen, jossa pH lasketaan tasolle 2. Tällöin kokonaisuudessaan noin 90 % ligniinistä saadaan erotettua. Toisesta vaiheesta poistuva mustalipeä on hapanta joten sitä voidaan käyttää osittain hapona toisessa vaiheessa. Loput voidaan joko syöttää takaisin kemikaalikiertoon tai poistaa prosessista. [23, 25]

7 Ligniinin erotuksen vaikutukset sellutehtaan toimintaan

Erotettaessa ligniiniä mustalipeästä sen ominaisuudet muuttuvat. Moosavifarin *et al.* [26] mukaan vähäligniinisen mustalipeän kiehumapisteen kohoama on alle 50 % kiintoainepitoisuuksissa hieman korkeampi kuin alkuperäisen mustalipeän vastaavassa kiintoainepitoisuudessa. Yli 50 % kiintoainepitoisuuksissa puolestaan alkuperäisen mustalipeän kiehumapisteen kohoama on hieman korkeampi. Mustalipeän viskositeetti taas alenee vakiolämpötilassa ja vakiokiintoainepitoisuudessa ligniinipitoisuutta alennettaessa [26]. Kiehumapisteen kohoaman kasvaminen nostaisi haihduttamon höyryntarvetta, kun taas viskositeetin aleneminen kasvattaa lämmönsiirtokertoimia ja vähentää näin höyryntarvetta [27].

Mustalipeän lämpöarvo laskee erotettaessa siitä ligniiniä jolloin tehtaan höyryn- ja todennäköisesti myös sähköntuotanto alenevat. Höyryn määrän laskiessa

voimalaitoksen turbiinit käyvät optimiolosuhteidensa ulkopuolella jolloin niiden hyötysuhteet saattavat laskea. Ligniiniä on arvioitu voitavan erottaa noin 0,42 tonnia kuivaa sellutonnia kohden vaarantamatta soodakattilan toimintaa. [27]

Ligniinin pesun pesusuodokset palautetaan haihduttamolle jolloin haihduttamon kuormitus kasvaa. Erotettua kuivaligniinikiloa kohden kasvaa haihduttamon kuormitus noin kahdella kilolla vettä. Tämän lisäksi yksittäisten vaiheiden virrat ja kuormitukset muuttuvat johdettaessa osa mustalipeästä saostukseen haihduttamon keskivaiheilta, joten haihduttamoon on tehtävä muutostöitä [3]. Ligniiniä erotettaessa suodattamalla suoraan keittimestä on luonnollisesti myös keittimeen tehtävä muutoksia.

Pestäessä ligniiniä rikkihapolla päätyy rikkiä kemikaalikiertoon. Tehtaan Na/S-taseen pitämiseksi vakiona on rikkiä poistettava vastaava määrä kemikaalikierrosta. Tämä voidaan tehdä poistamalla soodakattilan sähkösuodattimen tuhkaa, jossa rikkiä on pääasiassa natriumsulfaatin, Na_2SO_4 , muodossa. Poistettaessa natriumsulfaattia aiheutuu kuitenkin natriumhäviöitä, jotka on korvattava lisäämällä kiertoon natriumhydroksidia. [3]

Ligniinin erottaminen suodattamalla voi vaikuttaa monenarvoisten epäorgaanisten alkuaineiden kertymiseen kemikaalikiertoon. Yhdenarvoisten epäorgaanisten yhdisteiden rikin, natriumin ja kaliumin retentiot olivat Wallbergin *et al.* konsentroidi- ja diasuodatuskokeiden [16, 17] mukaan olematonta. Sen sijaan monenarvoisten epäorgaanisten alkuaineiden retentio oli huomattavaa. Esimerkiksi diasuodatuskokeissa raudan, magnesiumin ja mangaanin retentiot olivat 98 %, 100 % ja 99 %. Kyseisten alkuaineiden korkea retentio johtuu todennäköisesti niiden assosioitumisesta orgaanisen materiaalin kanssa. Näiden prosessiin kuulumattomien monenarvoisten epäorgaanisten aineiden poistuessa ligniinijakeen mukana tehtaan vesikierron sulkeminen nostamatta kyseisten aineiden konsentraatiota prosessissa helpottuisi. [16, 17]

8 Ligniinin erottamisen kannattavuus

Mikäli soodakattila on sellutehtaan tuotannon pullonkaulana, voi ligniinin erottaminen mustalipeästä vähentää kuormaa soodakattilalla ja mahdollistaa näin suuremman tuotannon ilman mittavia investointeja soodakattilan kapasiteetin nostamiseen. Tällöin ligniinin erottaminen mustalipeästä voi olla taloudellisesti hyvinkin kannattavaa. Sellutehtaan tuotannon kasvattamisen lisäksi ligniinin erottaminen kannattavuutta nostaisi se, että osa ligniinistä voitaisiin myydä biopolttoaineita huomattavasti korkeammalla hinnalla erikoiskemikaalina. Ligniinin erottamisen kannattavuutta ovat tutkineet ainakin Uloth ja Wearing [9], Davy *et al.* [28] sekä Axelsson *et al.* [3] ja Olsson *et al.* [27].

Uloth ja Wearing [9] havaitsivat tutkimuksissaan vuodelta 1989 ligniinin erottamisen saostamalla olevan huomattavasti kannattavampaa kuin suodattamalla. Laskelmissaan he olettivat ligniinistä erotettavan molemmilla tavoilla 15 %. Ligniinin saostamiseen he olettivat käytettävän klooridioksidin valmistuksen jäterikkihappoa. Saostamisen käyttökustannusten he laskivat olevan 45 % suodatuksen käyttökustannuksista. Saostuslaitoksen investointikustannusten he puolestaan laskivat olevan 59 % ultrasuodatuslaitoksen investointikustannuksista. Membraanien käyttöäksi he arvioivat vuoden, jolloin merkittävä osa ultrasuodatuslaitoksen käyttökustannuksista aiheutuu membraanien kulumisesta. Nykyaikaisilla keraamisilla membraaneilla voi käyttöikä olla Holmqvist *et al.* [21] mukaan kuitenkin kuusikin vuotta, jolla todennäköisesti olisi merkittävää vaikutusta suodatuksen ja saostuksen väliseen kannattavuuseroon. Uloth ja Wearing laskivat takaisinmaksuajaksi alle vuoden erotettaessa ligniini saostamalla mikäli ligniini myydään kemikaalina. He saivat takaisinmaksuajaksi alle vuoden myös poltettaessa ligniini meesauunissa siinä tapauksessa, että soodakattila olisi tuotannon pullonkaulana. Tällöin erotettaessa ligniiniä 15 % voitaisiin tuotantoa nostaa 10 %. [9]

Davy *et al.* [28] ovat tutkineet vuonna 1998 ligniinin erottamisen kannattavuutta sellutehtaan kapasiteettia nostavana tekijänä soodakattilan ollessa tuotannon pullonkaulana. Erottamisen kannattavuutta he tutkivat sekä saostamalla että elektrolyysi-saostusprosessilla erilaisilla tuotannonlisäyksillä ja erilaisilla

klooridioksidin valmistustavoilla. Laskelmissa käytetyn sellutehtaan päivätuotanto oli 700 tonnia. Saostamalla 44 tonnia ligniiniä hiilidioksidilla ja polttamalla tämä ligniini meesauunissa voidaan Davyn *et al.* laskelmien mukaan päästä 44 tonnin kapasiteetin kasvuun ja 3,5 vuoden takaisinmaksuaikaan. Elektrolyysi-saostusprosessilla puolestaan käsittelemällä mustalipeää elektrolyyttisesti ja saostamalla ligniini tämän jälkeen osto- ja R8-klooridioksidigeneraattorin jäterikkihapolla päästiin vastaavalla erotetun ligniinin määrällä ja kapasiteetin nousulla 4,1 vuoden takaisinmaksuaikaan. Molemmilla tavoilla erotettaessa enemmän ligniiniä ja myytäessä osa erikoiskemikaalina voidaan päästä lyhyempiin takaisinmaksuajoihin. Davy *et al.* havaitsivat soodakattilan ollessa pullonkaulana suurimman osan ligniinin erottamisen lisäkassavirrasta syntyvän kasvavasta sellun tuotannosta. [28]

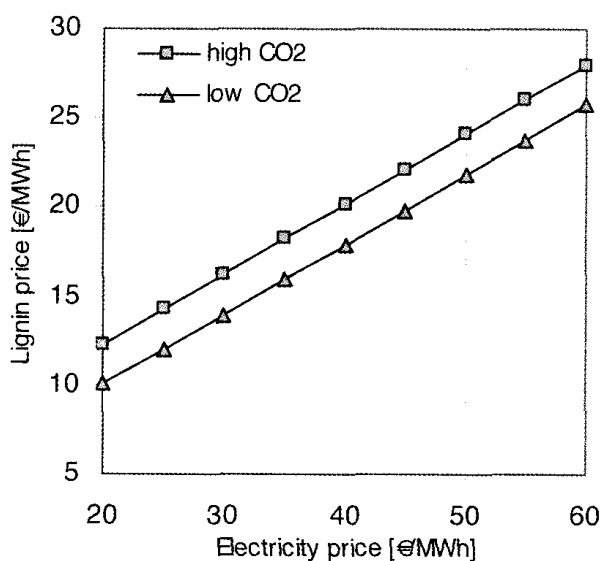
Davy *et al.* ottivat kapasiteetinnostotapana huomioon vain ligniinin erottamisen mustalipeästä, eivätkä verranneet sen kannattavuutta tavanomaiseen soodakattilan kapasiteetin nostoon. Axelsson *et al.* [3] vertasivat tutkimuksessaan vuodelta 2006 ligniinin erottamisen saostamalla ja soodakattilan kapasiteetin noston kannattavuutta soodakattilan ollessa tuotannon pullonkaulana. Sellutuotannon kasvuksi he olettivat 25 % ja ligniinin he olettivat myytävän biopolttoaineena. Koska ligniiniä voidaan erottaa korkeintaan niin paljon kuin tehtaan höyryntarve sallii, otettiin kannattavuustutkimuksessa ligniininerotuslaitoksen lisäksi huomioon investoinnit tehtaiden höyryntarpeen vähentämiseen, kuten tehokkaampaan haihduttamoon. [3]

Ligniininerotuslaitoksen sekä tehokkaamman haihduttamon investointikustannusten he laskivat olevan yhteensä noin 20 miljoonaa euroa. Soodakattilan parannusinvestoinnin he taas laskivat olevan noin 40 miljoonaa euroa sisältäen uuden vastapaineturbiinin. Ligniinin erottamisen käyttökustannukset he puolestaan arvioivat korkeammiksi johtuen saostamiseen käytettävästä hiilidioksidista. 25 % tuotannon kasvuun pääsemiseksi on ligniiniä erotettava vähintään 0,15 tonnia ilmakuivaa sellutonnaa kohden, jolloin erotettavan ligniinin energia-arvo vuodessa on 346 GWh. Soodakattilan

parannusinvestoinnilla puolestaan päästäisiin Axelsson *et al.* mukaan 109 GWh / v sähköntuotannon kasvuun. [3]

Merkittävimmät ligniinin erottamisen ja soodakattilainvestoinnin kannattavuuseroihin vaikuttavat tekijät ovat sähkön hinta, hiilidioksidin hinta sekä soodakattilan investointikustannukset ja investointilaskelmissa käytettävä annuiteettikerroin. Näistä tekijöistä riippuen on ligniinin hinnan oltava Axelsson *et al.* mukaan 2 – 17 €/ MWh jotta ligniinin erottaminen olisi taloudellisesti kannattavampaa kuin soodakattilan kapasiteetin nostaminen. Ligniiniä vastaavien biopolttoaineiden hinnat ovat tavallisesti noin 15 €/ MWh, joten ligniinin erottaminen voi monessa tapauksessa olla taloudellisesti kannattava tapa nostaa sellutehtaan tuotantoa soodakattilan ollessa pullonkaulana. [3]

Mikäli soodakattila ei ole tuotannon pullonkaulana, eikä investointia ligniininerotuslaitokseen voida yhdistää tehtaan kapasiteetin nostoon, on ligniinin erottamisen kannattavuus todennäköisesti heikompi kuin yllä on esitetty. Olsson *et al.* [27] ovat vertailleet tehtaan höyry-ylimäärän hyödyntämisen kannattavuutta ligniiniä erottamalla ja sähköntuotantoa kasvattamalla. Höyry-ylimäärä tutkittavilla tehtailla oli 437 GWh / v, joka mahdollisti joko sähköntuotantoa nostettavan 126 GWh / v tai ligniiniä erotettavan 500 GWh / v. Erotettaessa ligniiniä tämä määrä sähköntuotanto tippuisi 30 %. Ligniinin erottamisen kannattavuus riippuukin paljon sähkön hinnasta. Kuvassa 18 on esitetty se ligniiniltä vaadittava hinta, jolla ligniinin erottaminen on yhtä kannattavaa kuin sähköntuotannon lisääminen eri sähkön hinnoilla ja kahdella eri hiilidioksidin hinnalla.



Kuva 18. Ligniinin hinta, jolla ligniinin erotuksella päästään samaan kannattavuuteen kuin sähköntuotantoa lisäämällä tietyllä sähkön hinnalla. Korkea hiilidioksidin hinta on tässä 87,1 €/ t ja alhainen 32,7 €/ t [27].

Alhaisella hiilidioksidin hinnalla ligniinin hinnan ollessa 15 €/ MWh, joka on vastaavien biopolttoaineiden keskimääräinen hinta, sähkönhinnan on oltava alle 33 €/ MWh, jotta ligniinin erottaminen olisi kannattavaa. Mikäli sähkön hinta on korkeampi, on ligniini saatava myytyä korkeammalla hinnalla erikoiskemikaalina, jotta ligniinin erottaminen olisi kannattavaa. Korkealla hiilidioksidin hinnalla on ligniinin erottaminen vielä suhteessa epäedullisempää. Olsson *et al.* toteavatkin, että sähköntuotannon lisääminen on kannattavampaa kuin ligniinin erottaminen tutkituilla tehtailla etenkin Ruotsissa, jossa vihreän sähkön tuotantoa tuetaan.

9 Yhteenveto

Keiton aikana keittoliipeään liukeneva ligniini poltetaan yleensä soodakattilassa höyryn ja sähkön tuottamiseksi. Ligniini voidaan kuitenkin myös erottaa mustalipeästä, jolloin erotettavasta ligniinistä voidaan valmistaa biodieseliä tai erikoiskemikaaleja tai se voidaan joko myydä biomassana markkinoille tai polttaa tehtaalla esimerkiksi meesauunissa. Soodakattilan ollessa sellutehtaan tuotannon pullonkaulana ligniiniä erottamalla voidaan myös nostaa tehtaan tuotantoa.

Ligniini voidaan erottaa mustalipeästä joko saostamalla, suodattamalla, näiden yhdistelmällä tai elektrolyyttisesti. Saostusmenetelmässä mustalipeän pH:ta lasketaan joko jonkin hapon tai hiilidioksidin avulla, jolloin ligniinipartikkelien kolloidinen stabiilisuus vähenee ja ne saostuvat. Elektrolyysiprosessissa puolestaan mustalipeän pH:ta alennetaan sekä kemikaalien avulla että elektrolyyttisesti. Suodatuksessa taas ligniini erotetaan alhaisen molekyyli­massan keittokemikaaleista ultrasuodatusmembraanien avulla, joiden läpi vallitsevan paine-eron vaikutuksesta alhaisen molekyyli­massan keittokemikaalit kulkeutuvat toisin kuin suuremman molekyyli­massan ligniinipartikkelit.

Ligniinin erottaminen mustalipeästä on havaittu teknisesti toteuttamiskelpoiseksi. Esimerkiksi Bäckhammarin sellutehtaalla Ruotsissa on erotettu ligniiniä Lignoboost-menetelmällä hyvin tuloksin vuoden 2006 loppupuolelta asti. Ligniinin erottaminen on todettu useissa tutkimuksissa myös taloudellisesti kannattavaksi, varsinkin mikäli soodakattila on sellutehtaan tuotannon pullonkaulana tai mikäli osa ligniinistä voidaan myydä erikoiskemikaalina. Ligniinin erottamisen mustalipeästä voikin ennustaa yleistyvän tulevaisuudessa, erityisesti sellun, biopolttoaineiden ja kemikaalien valmistuksen yhdistävän biojalostamokonseptin myötä.

Lähteet

- 1 Lohi, T., Henricson K., LUT/BiSe-project 2008 - 2010
- 2 Axegard, P., Niemelä, K., Westenbroek, A., Opportunities in the forest based sector, www.demisec.nl/senternovem/Presentaties/Presentation%20Westenbroek%20+%20Niemela%20+%20Axegard.pps, viitattu: 26.3.2008.
- 3 Axelsson, E., Olsson M.R., Berntsson T., Increased capacity in kraft pulp mills: Lignin separation and reduced steam demand compared with recovery boiler upgrade, *Nordic Pulp and Paper Research Journal* **21**(2006), 4, 485 – 492.
- 4 Wallberg, O., Jönsson A.-S., Influence of the membrane cut-off during ultrafiltration of kraft black liquor with ceramic membranes, *Chemical Engineering Research and Design* **81**(2003), 10, 1379 – 1384.
- 5 Sixta H., Kraft pulping kinetics, in Sixta H., ed., *Handbook of Pulp*, Vol 1, Wiley-VCH, Mörlenbach, 2006, s. 185 – 366.
- 6 Alén, R., Basic chemistry of wood delignification, in Stenius P., ed., *Forest Products Chemistry, Papermaking Science and Technology*, Vol 3, Fapet Oy, Helsinki, 2000, s. 58 – 104.
- 7 Bergman, J., Ligniinin erotus alkalisista keittoliemistä karbonoinnilla ja ultrasuodatuksella, Diplomityö, TKK, Espoo, 1984.
- 8 Pekkala, O., Some features of residual delignification during kraft pulping of Scots pine, *Paperi ja Puu*, **65**(1983), 4, 251 – 263.
- 9 Uloth, V.C., Wearing, J.T., Kraft lignin recovery: Acid precipitation versus ultrafiltration: Part II: Technology and economics, *Pulp & Paper Canada* **90**(1989), 10, 357 – 360.

- 10 Loutfi, H., Blackwell, B., Uloth, V., Lignin recovery from kraft black liquor: preliminary process design, *Tappi Journal* **74**(1991), 1, 203 – 210.
- 11 Alén, R., Patja ,P., Sjöström, E., Carbon dioxide precipitation of lignin from pine kraft black liquor, *Tappi Journal* **62**(1979), 11, 108 – 110.
- 12 Wallmo, H., Richards, T., Theliander, H., Lignin precipitation from kraft black liquors: kinetics and carbon dioxide adsorption, *Paperi ja Puu* **89**(2007), 7 – 8, 436 – 442.
- 13 Uloth, V.C., Wearing, J.T., Kraft lignin recovery: Acid precipitation versus ultrafiltration: Part I: Laboratory test results, *Pulp & Paper Canada* **90**(1989), 9, 67 – 71.
- 14 Cheryan, M., *Ultrafiltration handbook*, 1st ed., Technomic Publishing, Yhdysvallat 1986.
- 15 Wallberg, O., Design of ultrafiltration process for extraction of lignin from kraft black liquor, <http://www.chemeng.lth.se/offprint/O839.pdf>, viitattu: 27.3.2008.
- 16 Wallberg, O., Jönsson A.-S., Wimmerstedt, R., Ultrafiltration of kraft black liquor with a ceramic membrane, *Desalination* **156**(2003), 1 – 3, 145 – 153.
- 17 Wallberg, O., Jönsson A.-S., Wimmerstedt, R., Fractionation and concentration of kraft black liquor lignin with ultrafiltration, *Desalination* **154**(2003), 2, 187 – 199.
- 18 Wallberg, O., Jönsson, A.-S., Separation of lignin in kraft cooking liquor from a continuous digester by ultrafiltration at temperatures above 100 °C, *Desalination* **195**(2006), 1 – 3, 187 – 200.

- 19 Wallberg, O., Holmqvist, A., Jönsson, A.-S., Ultrafiltration of kraft cooking liquors from a continuous cooking process, *Desalination* **180**(2005), 1 – 3, 109 – 118.
- 20 Keyoumu, A., Sjö Dahl, R., Henriksson, G., Ek, M., Gellerstedt, G., Lindström, M. E., Continuous nano- and ultrafiltration of kraft pulping black liquor with ceramic filters: A method for lowering the load on the recovery boiler while generating valuable side-products, *Industrial Crops and Products* **20**(2004), 2, 143 – 150.
- 21 Holmqvist, A., Wallberg, O., Jönsson, A.-S., Ultrafiltration of kraft black liquor from two Swedish pulp mills, *Chemical Engineering Research and Design* **83**(2005), 8, 994 – 999.
- 22 LignoBoost AB, <http://www.lignoboost.com/>, 11.4.2008.
- 23 Azarniouch, M.K., Prahacs, S., Recovery of NaOH and other values from spent liquors and bleach plant effluents, U.S. Patent No. 5061343, October 29, 1991.
- 24 Cloutier, J.-N., Azarniouch, M.K., Callender, D., Electrolysis of Weak Black Liquor: Part I: Laboratory Study, *Journal of Pulp and Paper Science* **19**(1993), 6, 244 – 248.
- 25 Cloutier, J.-N., Azarniouch, M.K., Callender, D., Electrolysis of Weak Black Liquor: Part III: Continuous Operation Test and System Design Considerations, *Pulp & Paper Canada* **95**(1994), 5, 68 – 72.
- 26 Moosavifar, A., Sedin, P., Theliander, H., Viscosity and boiling point elevation of black liquor: Consequences when lignin is extracted from the black liquor, *Nordic Pulp and Paper Research Journal* **21**(2006), 2, 180 – 187.
- 27 Olsson, M.R., Axelsson, E., Berntsson, T., Exporting lignin or power from heat-integrated kraft pulp mills: A techno-economic

comparison using model mills, *Nordic Pulp and Paper Research Journal* **21**(2006), 4, 476 – 484.

- 28 Davy, M.F., Uloth, V.C., Cloutier, J.-N., Economic evaluation of black liquor treatment processes for incremental kraft pulp production, *Pulp & Paper Canada* **99**(1998), 2, 35 – 38.