

Kati Martikainen

# Ligniinin ja mustalipeän käyttö polttoaineena ja jatkojalosteena

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Insinööri (AMK)

Energia- ja ympäristötekniikka

Insinöörityö

29.11.2017

Tekijä Otsikko	Kati Martikainen Ligniinin ja mustalipeän käyttö polttoaineena ja jatkojalosteena
Sivumäärä Aika	28 sivua 29.11.2017
Tutkinto	Insinööri (AMK)
Koulutusohjelma	Energia- ja ympäristötekniikka
Suuntautumisvaihtoehto	Energiantuotantomenetelmät
Ohjaajat	Lehtori Esa Toukoniitty Toimitusjohtaja Yrjö Kumpula
<p>Tässä insinööriyössä oli tarkoitus perehtyä mustalipeän ja ligniinin mahdollisuuksiin polttoaineina energiantuotannossa. Bio Energy 1 Oy toimi työn toimeksiantajana.</p> <p>Fossiilisten polttoaineiden osuutta energiantuotannossa yritetään pienentää korvaamalla niitä paremmilla, uusiutuvilla energialähteillä. Mustalipeä ja ligniini kuuluvat biopolttoaineisiin, jotka ovat uusiutuvia. Biopolttoaineiden osuutta kasvatetaan ja niitä pyritään saamaan erilaisista lähteistä kuten puusta, erilaisista kasveista ja niiden tähteistä.</p> <p>Mustalipeää ja ligniiniä käytetään tällä hetkellä suurimmassa määrin vain sellutehtailla niiden omaan energiatuotantoon. Tavoitteena on kuitenkin lisätä niiden käyttöä sekä jalostaa niitä enemmän esimerkiksi tuottamalla ligniinipellettejä. Mustalipeällä ja ligniinillä on hyvät mahdollisuudet energiatuotannossa fossiilisten polttoaineiden korvaajina, koska ne ovat lämpöarvoiltaan yhtä tuottavia. Viennin mahdollisuudet etenkin Saksaan ovat hyvät, sillä käynnissä oleva energiamurros tarjoaa monia uusia mahdollisuuksia.</p>	
Avainsanat	Ligniini, mustalipeä, polttoaine

Author Title	Kati Martikainen Lignin's and black liquor's use as fuel and downstream product
Number of Pages Date	28 pages 29 November 2017
Degree	Engineer (BSc)
Degree Programme	Energy and environmental technology
Specialisation option	Energy production technology
Instructors	Esa Toukoniitty, Principal Lecturer Yrjö Kumpula, CEO
<p>In this thesis the main focus was on studying black liquor's and lignin's potential as fuels in energy production. Bio Energy 1 Ltd was the client for this thesis.</p> <p>The share of fossil fuels in energy production is being reduced by replacing them with better renewable energy sources. Black liquor and lignin belong to biofuels that are renewable. The percentage of biofuels is being increased, and biofuels are produced from different sources such as wood, different plants and their residues.</p> <p>Black liquor and lignin are currently used mainly by pulp mills for their own energy production. However, the goal is to increase their use and to process them more, for example, by producing lignin pellets. Black liquor and lignin have good potential in energy production as substitutes for fossil fuels because they are equally effective in producing heat. The potential for export, especially to Germany, is good because as the current energy gap offers many new opportunities.</p>	
Keywords	Lignin, black liquor, fuel

# Sisällys

## Lyhenteet

1	Johdanto	1
2	Biopolttoaineet	2
2.1	Erilaiset biopolttoaineet	2
2.1.1	Puuperäiset polttoaineet	2
2.1.2	Turve	3
2.1.3	Jätebiomassat	3
2.1.4	Peltobiomassat	4
2.1.5	Biopolttonesteet	4
2.1.6	Biokaasu	4
2.2	Hyödyt ja haitat	4
3	Mustalipeä	6
3.1	Mustalipeä polttoaineena	6
3.1.1	Soodakattila	7
3.1.2	Mustalipeän poltto	9
3.2	Päästöt	10
4	Ligniini	11
4.1	Ligniinin kemiallinen koostumus	11
4.2	Ligniinin erottaminen mustalipeästä	12
4.2.1	Eri puulajien vaikutus	12
4.2.2	LignoBoost-prosessi	13
4.3	Ligniinipelletit	14
4.3.1	Kemialliset ominaisuudet	15
4.3.2	Fyysiset ominaisuudet	16
4.4	Polttaminen	16
4.5	Päästöt	19
4.6	Mahdollisuudet	20
5	Ligniini- ja puupelletit	21
5.1	Puupelletit	21

5.2	Pellettien erot	22
6	Ligniini ja kivihiili	23
6.1	Kivihiili	23
6.2	Ero	24
7	Viennin mahdollisuudet Saksaan	25
8	Yhteenveto	27
	Lähteet	29

## Lyhenteet

DS	Kuiva-ainepitoisuus
HHV	Kalorimetrinen lämpöarvo
LHV	Tehollinen lämpöarvo saapumistilassa
TRS	Pelkistyneet rikkiyhdisteet
VOC	Palamattomat orgaaniset yhdisteet

## 1 Johdanto

Tämän opinnäytetyön aiheena oli ligniinin ja mustalipeän käyttö polttoaineena ja jatkojalosteena. Työ tehtiin Bio Energy 1 Oy:lle, joka tutkii ligniinin mahdollisuuksia polttoaineena Suomessa sekä muualla Euroopassa. Ohjaavana opettajana toimi lehtori Esa Toukoniitty sekä yrityksen edustajana toimitusjohtaja Yrjö Kumpula.

Työn tavoitteena oli käydä läpi, kuinka ligniiniä ja mustalipeää saadaan ja kuinka niitä voidaan hyödyntää energiantuotannossa. Aiheessa keskityttiin ligniinipellettien mahdollisuuden uutena polttoainekorvaajana fossiilisille polttoaineille. Tutkimuksessa kerrottiin, kuinka eri puulajit vaikuttavat ligniinin määrään, koottiin ligniinipellettien ominaisuudet sekä selvitettiin kattilat, joissa niitä voidaan polttaa. Ligniinipellettejä verrattiin myös puupelletteihin ja kivihiileen sekä tiivistettiin niiden erot. Lopuksi selvitettiin myös aineiden mahdollista vientiä ulkomaille, etenkin Saksaan.

## 2 Biopolttoaineet

Biopolttoaineet ovat uusiutuvia energialähteitä, joista saadaan bioenergiaa. Suomessa niiden lähteitä ovat metsät, pelloilla kasvavat biomassat sekä orgaaninen jäte, joka on peräisin yhdyskunnista, maataloudesta ja teollisuudesta. Suomessa 80 % uusiutuvasta energiasta muodostuu bioenergiasta ja se on noin neljäsosa koko maan energiankulutuksesta. (Tietoa bioenergiasta ja turpeesta.)

Bioenergia ei lisää hiilidioksidipäästöjä, eli se on hiilineutraalia. Vaikka biomassan poltossa vapautuu hiiltä, pitkällä aikavälillä se sitoutuu takaisin kasvavaan biomassaan. Bioenergialla voidaan vähentää kasvihuonepäästöjä ja täten hidastaa ilmastonmuutosta. Niillä voidaan myös vähentää raskasmetalli- ja rikki-päästöjä, koska ne eivät tuota kyseisiä päästöjä juurikaan. Fossiilisten polttoaineiden korvaaminen biopolttoaineilla vaikuttaakin merkittävästi luontoon päästöjen vähentämisen vuoksi. Kotimaisten biomassojen hyödyntäminen edesauttaa myös energiantuotannon omavaraisuutta, huoltovarmuutta sekä luo erityisesti maaseutualueille uusia työpaikkoja. (Bioenergian käyttö.)

### 2.1 Erilaiset biopolttoaineet

Biopolttoaineet voidaan jakaa eri ryhmiin niiden lähteiden mukaan. Niitä ovat

- puuperäiset polttoaineet
- turve
- jätebiomassat
- peltobiomassat
- biopolttonesteet
- biokaasu.

#### 2.1.1 Puuperäiset polttoaineet

Puuperäiset polttoaineet jaetaan kolmeen ryhmään: nestemäisiin, kiinteisiin ja muihin puupolttoaineisiin. Nestemäisistä merkittävin on selluteollisuudesta saatava mustalipeä. Kiinteitä ovat pientalojen polttopuut sekä lämpö- ja voimalaitosten puupolttoaineet. Näi-



den lisäksi käytetään vähäisiä määriä metsäteollisuuden sivu- ja jätetuotteita, jotka voivat olla nestemäisiä tai kiinteitä. Niitä ovat esimerkiksi suopa, bioliete sekä mänty- ja koivuöljy. (Energia 2009: 271.)

Puuperäiset polttoaineet ovat määrällisesti merkittävin bioenergian lähde. Noin 20 % tuotetaan puulla ja puupohjaisilla energialähteillä Suomessa (Bioenergia-ala). Se on kotimaisista energialähteistä tärkein.

### 2.1.2 Turve

Turve luokitellaan hitaasta uusiutumisesta huolimatta bioenergiaksi. Se on kosteassa ja hapettomassa tilassa epätäydellisesti hajonneiden kasviainesten muodostamaa ainetta. Lähteitä ovat mm. sara, sammal ja liekopuu. Yleisimmin käytetään jyrsin- ja palaturvetta. (Bioenergia-ala.)

Turpeella tuotetaan noin 6–7 % Suomen energiatarpeesta. Turvetta käytetään pienten ja suurten voimalaitosten energiatuotannossa. Jyrsinurve sopii enemmän suuriin laitoksiin, kun taas palaturve sekä suuriin että pieniin laitoksiin. Turvetta voidaan käyttää muiden puuperäisten polttoaineiden seassa. Tällä tavoin vähennetään kattiloissa tapahtuvaa korroosiota, joka voi ilmetä pelkkien puupolttoaineiden käytössä. (Käyttö 2017.)

### 2.1.3 Jätebiomassat

Jätebiomassaa syntyy kotitalouksissa sekä palveluiden ja kaupan aloilla, metsä- ja maataloudessa sekä teollisuudessa, etenkin elintarviketeollisuudessa. Biojätettä ovat biologisesti hajoava elintarvike- ja keittiöjäte sekä puutarha- ja puistoajäte. Biojätteistä saadaan tuotettua energiaa polttolaitoksilla sekä tuotettua biokaasua ja kompostia. (Jäte.)

Elintarviketeollisuudesta suurin osa lietteistä käytetään kompostointi- ja biokaasulaitoksissa. Tämän jälkeen niitä hyödynnetään esimerkiksi maanparannusaineena. Suurin osa metsäteollisuuden lietteistä käytetään kuitenkin energian tuotannossa. (Jäte.)

#### 2.1.4 Peltobiomassat

Peltobiomassan lähteinä ovat mm. ruokohelmi ja öljykasvit. Ruokohelmi on Suomen tärkein energiakasvi. Myös viljakasvien osista, kuten oljesta, saadaan tuotettua peltobiomassaa. Energiantuotannossa peltobiomassaa voidaan käyttää eri tavoin. Sitä voidaan jalostaa nestemäiseksi polttoaineeksi tai biokaasuksi tai polttaa voimaloissa tuottaen lämpöä ja sähköä. (Bioenergia-ala.)

#### 2.1.5 Biopolttonesteet

Biopolttonesteitä ovat bioöljy, biodiesel ja pyrolyysiöljy. Niitä voidaan tuottaa erilaisista raaka-aineista esimerkiksi puiden tähteistä tai öljykasveista. Bioöljyä saadaan biomassasta erottamalla se fysikaalisten menetelmien, kuten homogenisoinnin, puristuksen, suodatuksen sekä lämmityksen avulla. (Moisio 2014: 17.) Biodieseliä valmistetaan vaihtoesteröimällä kasviöljyt alkoholin kanssa. Raaka-aineita ovat yleisimmin rypsi tai rapsi, mutta myös soijaöljyä ja auringonkukkaöljyä käytetään. (Liikenteen biopolttoaineiden tuotannon ja käytön edistäminen Suomessa 2006: 52.) Pyrolyysitekniikalla bioraaka-aineista saadaan pyrolyysiöljyä. Se vastaa lähinnä raskasta polttoöljyä ominaisuuksiltaan, ja se on halvinta biopolttonestettä. (Nestemäiset biopolttoaineet.)

#### 2.1.6 Biokaasu

Eloperäisten aineiden hajotessa hapettomissa olosuhteissa ne tuottavat biokaasua. Biokaasu on pääosin metaania, ja sitä voidaan tuottaa myös biokaasureaktoreissa. Raaka-aineina käytetään kaatopaikkojen bioperäisiä jätteitä, helposti hajoavia biomassoja ja elintarviketuotannon sivutuotteita, jätevedenpuhdistamojen lietteitä sekä maatalouden lantaa. Biokaasua voidaan käyttää kotitalouksissa kaasuna, lämmön ja sähkön tuotannossa ja liikennepolttoaineena. (Bioenergia-ala.)

### 2.2 Hyödyt ja haitat

Biopolttoaineet vähentävät kasvihuonepäästöjä olemalla hiilineutraaleja. Ne eivät siis lisää olemassa olevan hiilidioksidin määrää. Biopolttoaineilla on myös alhaiset rikki- ja typpipitoisuudet. Uusiutuvana energialähteenä sen raaka-aineet ovat edullisia ja kotimaisia. Kotimaisuus parantaa työllistymistä sekä vähentää tuontituotteiden määrää. Poltto-

aineiden varastointi on myös helppoa, ja suurin osa saadaankin suoraan energiatuotantoon ilman ylimääräisiä varastointeja. (Biomassa on tällä hetkellä maailman neljänneksi tärkein energianlähde 2009.)

Kaikkia biopolttoaineita ei kuitenkaan pystytä saamaan ympäri vuoden, mikä vaikuttaa tuontituotteiden kilpailukykyyn. Jätteiden kerättävyydessä on myös vaikeuksia, ja useissa sovelluksissa on korkeat energiantuotantokustannukset. Biopolttoaineista syntyy myös hiukkaspäästöjä, jotka saattavat levitä kauaskin lähtöpaikastaan. (Biomassa on tällä hetkellä maailman neljänneksi tärkein energianlähde 2009.)

### 3 Mustalipeä

Mustalipeää saadaan puun kemiallisessa erottelumenetelmässä. Menetelmää kutsutaan sulfaattimenetelmäksi. Menetelmässä raaka-ainepuun ligniini poistetaan epäorgaanisten keittokemikaalien avulla voimakkaasti alkalisissa olosuhteissa. Osa puun sellulosesta ja hiilihydraattikomponenteista purkautuu alifaattisiksi karboksyylihapoiksi. Keiton kuluessa noin puolet puun kuiva massasta liukenee keittoliemeen hiilihydraatteihin kohdistuvien saantohäviöiden takia. Tätä keittolientä kutsutaan mustalipeäksi. Sen kuiva-aine sisältää täten epäorgaanisten aineiden lisäksi pilkkoutunutta ligniiniä ja hiilihydraattipohjaisia karboksyylihappoja. Lisäksi siinä esiintyy uuteainefraktioita. Taulukossa 1 on esitetty männystä ja koivusta tehtyjen mustalipeiden koostumuksessa nähtävät erot. Suurin ero on ligniinissä, mikä johtuu eri puulajien ominaisuuksista. (Alakangas 2000: 79.)

Taulukko 1. Mänty- ja koivupuusta tehdyn mustalipeän tyypilliset koostumukset (% kuiva-aineesta) (Alakangas 2000: 80).

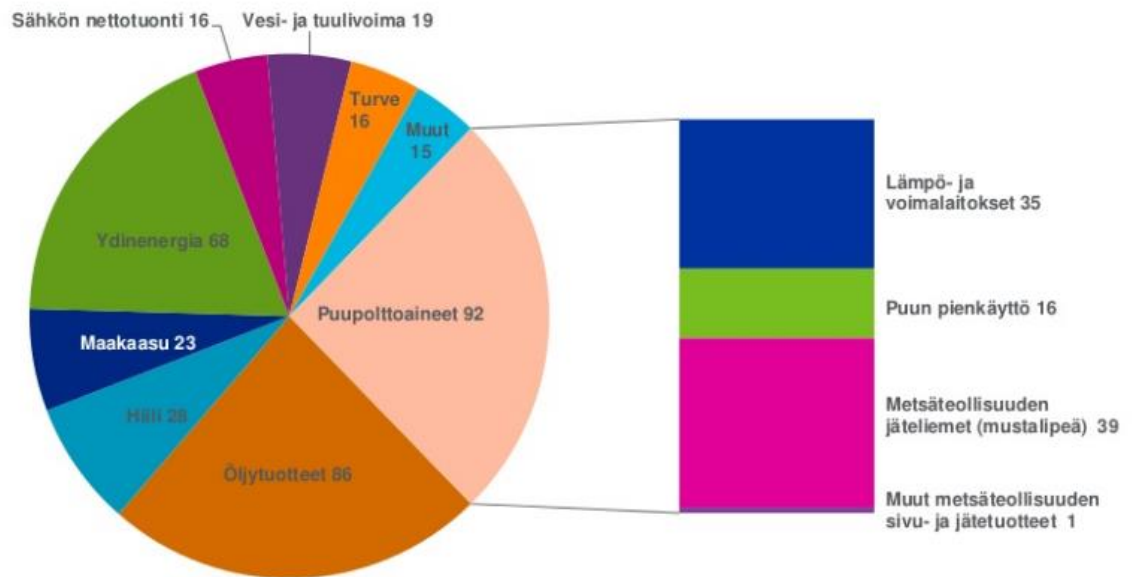
	Mänty	Koivu
Ligniini	31	25
Alifaattiset hapot	29	31
Muut orgaaniset	7	11
Uuteaineet	4	3
Polysakkariidit	2	7
Muut	1	1
Epäorgaaninen*	33	33

\*sisältää myös orgaaniseen ainekseen sitoutuneen natriumin

#### 3.1 Mustalipeä polttoaineena

Mustalipeän käyttö polttoaineena on vasta alkuvaiheessa, mutta sillä on hyvät mahdollisuudet suureen energiantuotantoon. Suomessa mustalipeä on merkittävä biopolttoaine. Jos koko lipeämäärä saataisiin jalostettua polttoaineeksi, se kattaisi koko Suomen raskaan liikenteen polttoaineet. Suomen energiankulutuksesta sillä katetaan jo noin 7 %. (Mustalipeällä eväät biopolttonesteeksi 2010.) Vuonna 2015 puupolttoaineiden osuus energian kokonaiskulutuksesta oli 92 TWh, josta mustalipeän osuus oli 39 TWh (kuva 1) (Ylitalo 2017). Mustalipeän osuus on kasvussa ja sitä tullaan hyödyntämään tulevaisuudessa vielä enemmän nykykäyttöön verrattuna.

## Energian kokonaiskulutus 2015 energialähteittäin, TWh



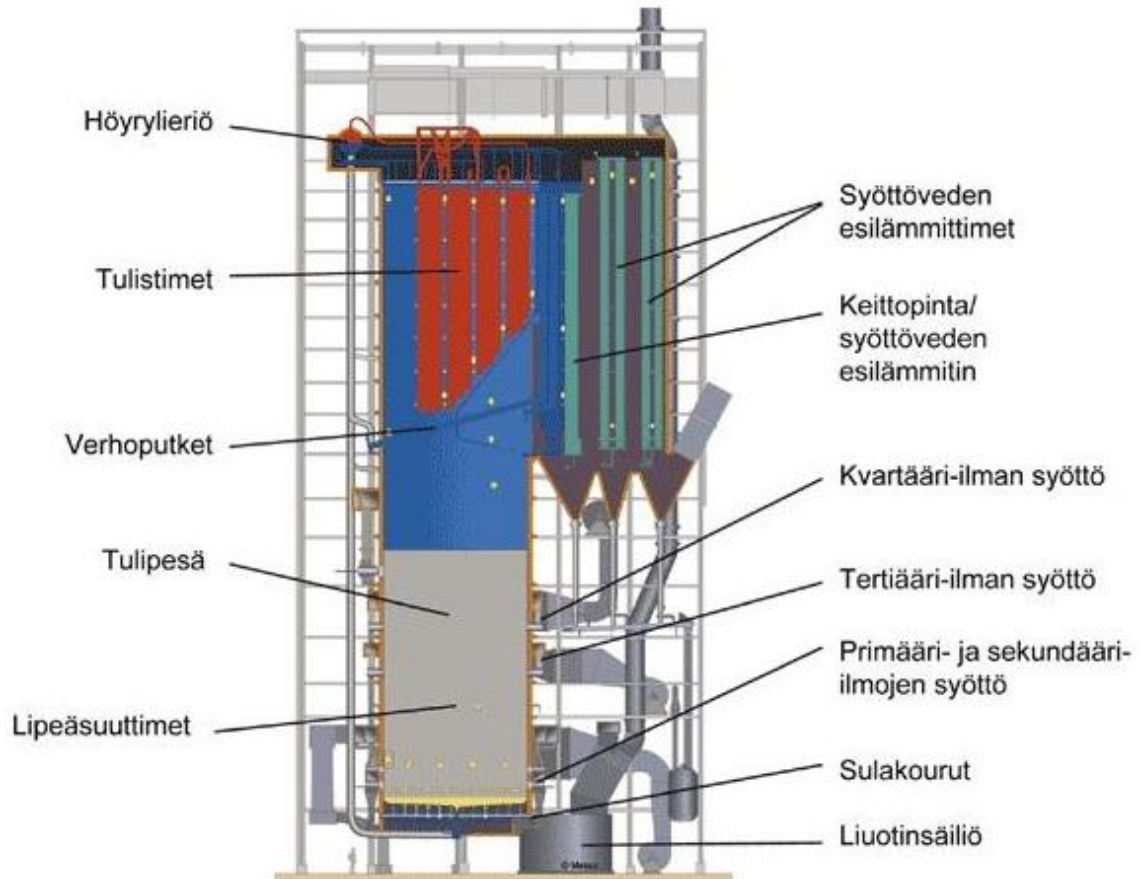
Kuva 1. Energian kokonaiskulutus 2015 energialähteittäin, TWh (Ylitalo 2017).

### 3.1.1 Soodakattila

Mustalipeää poltetaan soodakattiloissa. Soodakattilat on valmistettu juuri mustalipeän polttoa varten. Ne ovat sellutehtaiden yhteydessä, jotta ylimääräinen energia saataisiin hyötykäyttöön tehtaiden omiin tarpeisiin. Soodakattilat polttavat mustalipeän sisältämän orgaanisen aineen, josta ylimääräinen energia saadaan käyttöön sekä ne ottavat talteen lipeän sisältämät keittokemikaalit. (Soodakattila.)

Monivaiheinen palamisprosessi vapauttaa lämpöä mustalipeän orgaanisten aineiden palamisesta. Tämä lämpö höyrystää keittoputkiston vettä säteilyn ja konvektion avulla. Tulipesän seinämien vesiputkirakenteissa tapahtuu noin 40 % lämmönsiirrosta. Moderneissa soodakattiloissa niiden yläosassa sijaitsevat tulistinosat, loput keittoputket sekä syöttöveden esilämmitin eli ekonomaiseri. Yläosassa savukaasujen lämpöä käytetään syöttöveden esilämmittämiseen kylläiseen tilaan sekä höyryn tulistukseen. (Lyytinen 2017: 8.)

Kuvassa 2 on perus soodakattilan rakenne. Siinä näkyvät yläosassa tulistinosa sekä alhaalla lipeän syöttö. Itse palaminen tapahtuu tulipesässä, mistä höyry siirtyy ylöspäin tulistimille lämmittäen syöttöveden esilämmittimiä. Sulakouruihin tippuu ylimääräistä ainesta palamisesta sekä tuhkaa.



Kuva 2. Soodakattilan rakenne (Lindell 2012: 24).

Soodakattilassa tapahtuu myös keittokemikaalien, rikin ja natriumin, talteen ottamista usean eri osaprosessin kautta, ja nämä tapahtuvat yhtä aikaa kattilassa. Kattilan pohjalla sula rikki pelkistyy natriumsulfidiksi sekä siellä muodostuu sulaa epäorgaanista ainesta jatkokäsittelyyn. Epäorgaaninen sula koostuu pääosin natriumsulfidista ja natriumkarbonaatista. Kattilan pohjasta sula liukenee valkolipeään ja muodostaa sen kanssa viherripeää. Talteen otetaan myös ligniiniä, joka poltetaan tehtaassa tai jalostetaan energiantuotantoon. (Lyytinen 2017: 8.)

### 3.1.2 Mustalipeän poltto

Mustalipeän kuiva-aineen osuus on vain 15 % sellun keiton jälkeen. Ennen polttamista sen kuiva-ainepitoisuus pitää kasvattaa välille 60–85 %. Tämä onnistuu monivaiheisessa haihdutusyksikössä. Mustalipeä sisältää, haihdutustavasta riippuen, vielä 20–40 % vettä ja sen kuiva-aineosuudesta 40 % on palamattomia epäorgaanisia aineita. Se onkin heikkolaatuinen polttoaine verrattuna muihin voimalaitoskattiloissa poltettuihin aineisiin. Se on myös haasteellinen polttoaine, johtuen sen suuresta veden ja tuhkan määrästä sekä pienestä lämpöarvosta. (Lyytinen 2017: 10.)

Soodakattilaa mustalipeää ruiskutetaan pieninä pisaroina, halkaisijaltaan noin 2–3 mm. Liian pienet palamattomat osat saattavat kulkeutua savukaasujen mukana ulos, joten lipeä ruiskutetaan melko karkeana. Tällä tavalla palamattomat pisarat saadaan kerättyä kekoon kattilan pohjalle varmistuen niiden loppuun palaminen. Myös pisaroiden sisältämä epäorgaaninen aine saadaan täten talteen. (Lyytinen 2017: 10.)

Mustalipeän poltto voidaan jakaa neljään vaiheeseen, jotka on esitetty taulukossa 2. Eri vaiheet tapahtuvat osittain yhtä aikaa. Esimerkiksi pisaran pinnassa voi tapahtua jo vapautumista, kun keskellä olisi vielä käynnissä kuivuminen. Palamisen aikana on tyypillistä, että mustalipeä turpoaa. Se johtuu pisaroiden pintojen ominaisuuksista ja haihtuvien aineiden voimakkaasta vapautumisesta. (Lyytinen 2017: 11.)

Taulukko 2. Mustalipeän polttamisen neljä vaihetta (Lyytinen 2017: 10).

Vaihe	Tapahtumat	Aika [s]
1. Mustalipeäpisaran kuivuminen	Veden höyrystimen, halkaisija pysyy vakiona alkulaajenemisen jälkeen	0,1-0,2
2. Haihtuvien vapautuminen	Näkyvä liekki, syttyminen, pisara laajenee, haihtuvat vapautuvat ja palavat	0,2-0,3
3. Koksin palaminen	Liekki ei näy, pelkistymisreaktiot, pisaran halkaisija pienenee	0,5-1,0
4. Sulan reaktiot	Vakio tai kasvava pisaran halkaisija, uudelleen hapettuminen	1,0 →

### 3.2 Päästöt

Tyypillisiä päästöjä mustalipeän poltossa ovat rikkidioksidi ( $\text{SO}_2$ ), pelkistyneet rikkiyhdisteet (TRS), typen oksidit ( $\text{NO}_x$ ) ja hiukkaspäästöt. Muita ovat hiilidioksidi ( $\text{CO}_2$ ), hiilimonoksidi (CO) ja palamattomat orgaaniset yhdisteet (VOC). Mustalipeä luotellaan biopolttoaineisiin ja täten sen tuottaman hiilidioksidin oletetaan palautuvan takaisin luonnon orgaanisiin aineisiin eikä sitä oteta huomioon päästöjä tarkasteltaessa. (Lyytinen 2017: 11–12.)

Taulukossa 3 on esitettyä teknologia BAT:n mukaiset päästötasot soodakattilalle. Kuiva-ainepitoisuudet (DS) ovat joko alle 75 % tai välillä 75–83 %. Vuosikeskiarvot on määritelty happipitoisuuden ollessa 6 %. (Lyytinen 2017: 12.) Rikkidioksidien ja pienhiukkasten määrät ovat minimaaliset. Etenkin uusissa laitoksissa suodattimet ovat paremmat, koska niitä on kehitetty vuosien varrella ja huomattu niiden vähentävän päästöjä. Polttotekniikka on kehittynyt, mikä vaikuttaa palamislämpötilaan, jolla on vaikutuksensa päästöjen määrään. Liian korkeilla ja matalilla lämpötiloilla päästöt nousevat ja kuluttavat kattiloita, joista saattaa irrota vaarallisia yhdisteitä.

Taulukko 3. Teknologia BAT:n mukaiset päästötasot soodakattilalle (Lyytinen 2017: 12).

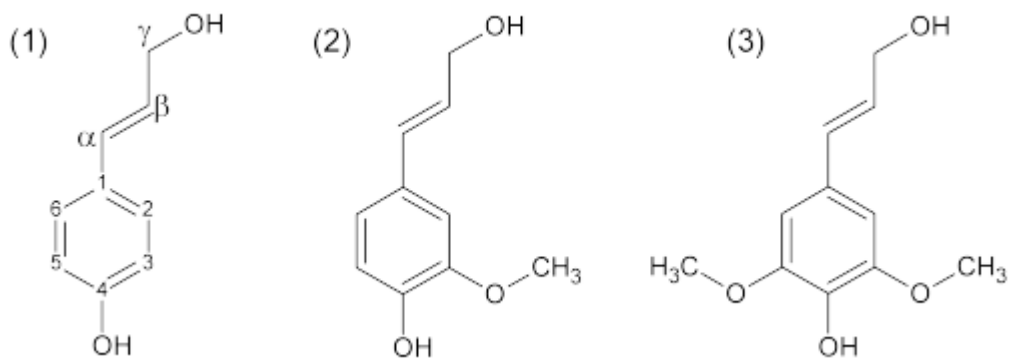
Päästötyyppi	Kuiva-ainepitoisuus	Vuosikeskiarvo [ $\text{mg}/\text{Nm}^3$ ]	Vuosikeskiarvot [ $\text{kg}/\text{Adt}$ ]
		(6 % $\text{O}_2$ )	(6 % $\text{O}_2$ )
$\text{SO}_2$	DS < 75 %	5-50	-
	DS 75-83 %	5-25	-
TRS	-	1-5	-
Kaasumainen rikki (TRS ja $\text{SO}_2$ -S)	DS < 75 %	-	0,03-0,17
	DS 75-83 %	-	0,03-0,13
$\text{No}_x$ (havupuu)	DS < 75 %	120-200	0,8-1,4
	DS 75-83 %	120-200	1,0-1,6
$\text{No}_x$ (lehtipuu)	DS < 75 %	120-200	0,8-1,4
	DS 75-83 %	120-200	1,0-1,7
Hiukkaset	Uusi tai perusparanneltu laitos	10-25	0,02-0,2
	Olemassa olevat	10-40	0,02-0,3



## 4 Ligniini

### 4.1 Ligniinin kemiallinen koostumus

Ligniini koostuu aromaattisista fenyylipropaaniyksikoistä, jotka muodostavat haaroittuvan ja verkkomaisen polymeerin. Kasveissa esiintyy kolme erityyppistä monomeeria (kuva 3). Ne eroavat toisistaan aromaattisessa renkaassa olevien metoksyyliryhmien lukumäärien mukaan. Havupuissa oleva ligniini koostuu eniten koniferyylialkoholista, jolloin ligniiniä kutsutaan guajasyyliligniiniksi. Lehtipuissa on saman verran koniferyyli- ja sinapyylialkoholista muodostuvaa ligniiniä. Tätä ligniiniä kutsutaan guajasyyli-syringyyli-ligniiniksi. Ruohovartisilla kasveilla esiintyy näitä kaikkia kolmea eri ligniiniä muodostavaa ainetta. Niiden ligniini on *p*-hydroksifenyyliguajasyyli-syringyyli-ligniini. (Jääskeläinen & Sundqvist 2007: 84.)



Kuva 3. Ligniinin kolme eri monomeeria: *p*-kumaryylialkoholi (1), koniferyylialkoholi (2) ja sinapyylialkoholi (3) (Kivilinna 2011: 7).

Taulukossa 4 on esitetty eri monomeerien määrät havu- ja lehtipuilla sekä heinäällä. Vaikka kaikilla lajeilla on kolmea eri monomeeria rakenteessaan, niiden suhteet eroavat silti huomattavasti toisistaan. Kuvasta nähdään, kuinka havu- ja lehtipuilla on iso ero niiden ligniinikoostumuksessa, vaikka kummatkin ovat puulajeja.

Taulukko 4. Ligniinin monomeerien määrät eri lähteissä (Kivilinna 2011: 8).

Ligniinin lähde	Koniferyylialkoholi	Sinapyylialkoholi	<i>p</i> -kumaryylialkoholi
Havupuu	95 %	1 %	4 %
Lehtipuu	50 %	50 %	2 %
Heinä	70 %	25 %	5 %

Ligniiniillä ja hiilihydraateilla on fysikaalisia ja kemiallisia vuorovaikutuksia keskenään. Niiden sidoksilla on merkittävä vaikutus sellunvalmistuksessa. Ligniini pyritään erottamaan puukuiduista mahdollisimman selektiivisesti sellunkeitossa. Olisi edullista, että ligniini-hiilihydraattisidokset katkeaisivat kemiallisen käsittelyn aikana. Tällä tavalla ligniini poistettaisiin ilman merkittäviä hiilihydraattihäviöitä. Suurin osa sidoksista katkeaa käytännössä keittämisen aikana. On myös havaittu, että uusia sidoksia saattaa syntyä samanaikaisesti, mikä hankaloittaa sellun valkaisu. (Jääskeläinen & Sundqvist 2007: 95.)

## 4.2 Ligniinin erottaminen mustalipeästä

### 4.2.1 Eri puulajien vaikutus

Yleisesti puussa on noin 20–30 % ligniiniä. Eri puulajeilla määrät vaihtelevat niiden rakenteissa (taulukko 5). Havupuilla on tutkittu esiintyvän eniten ligniiniä, etenkin konferyylialkoholista koostuvaa guajasyylliligniiniä. Ligniinin eri määrät puulajeissa vaikuttavat siihen, kuinka helposti tai vaikeasti ligniiniä pystytään erottamaan energiakäyttöön.

Taulukko 5. Eri puulajien ligniinipitoisuuksia prosentteina (tavallisessa puussa ja reaktiopuussa) (Ligniinin biosynteesi, rakenne ja ominaisuudet).

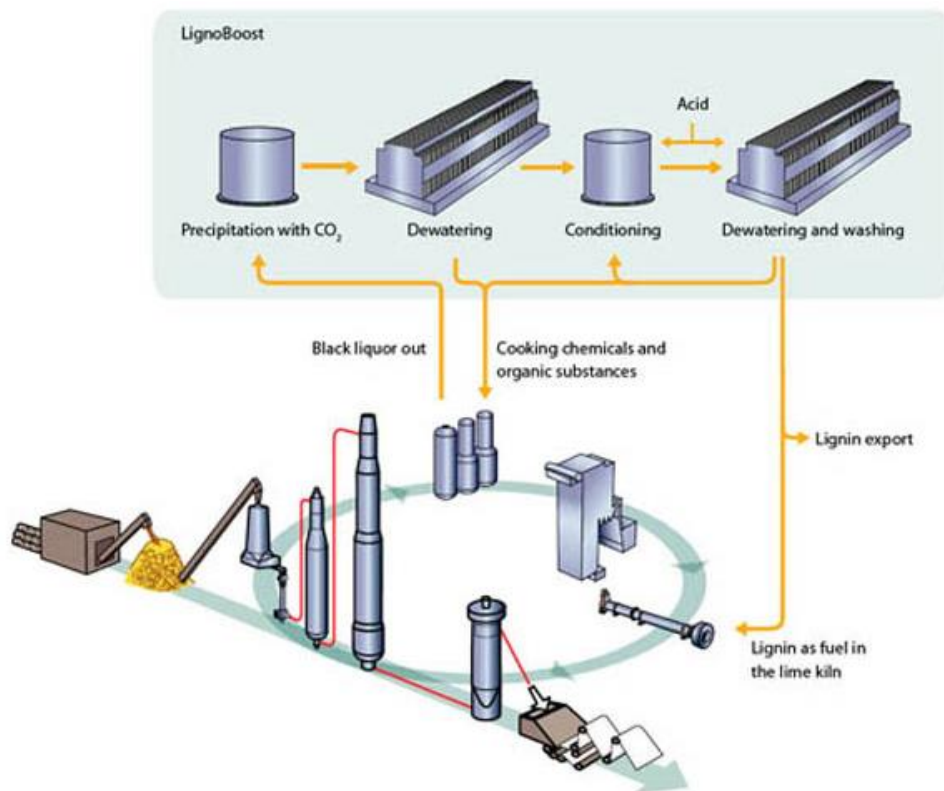
Laji	Tav. Puu (%)	Reaktiopuu (%)
Balsamikuusi	29	37
Metsäkuusi	28	39
Mänty	28	37
Euroopanlehtikuusi	26	38
Punapuu	32	38
Eukalyptus globulus	22	-
Rauduskoivu	22	18
Sokerivaahtera	23	21
Punapyökki	20	14
Haapa	18	17

Mustalipeästä erotettua ligniiniä kutsutaan lignosulfonaatiksi. Delignifiointi on ligniinin erottamista mustalipeästä. Delignifioinnilla on yleensä tietty raja, jota sanotaan kappaluksi. Kappaluku tarkoittaa kuiduissa jäljellä olevan ligniinin määrää sellun keiton jälkeen. Eri puulajeilla on kappaluvuissa eroja ligniinin määrän takia. Havupuilla kappaluku

on yleensä 25–30 ja lehtipuilla 14–20. Puulajissa esiintyvien eri ligniinipolymeerien määrä vaikuttaa delignifioinnin nopeuteen. Syringul-ligniiniin, jota esiintyy enemmän lehtipuilla, on todettu parantavan delignifioinnin nopeutta. Nopeutta parantaa myös ligniinin ollessa sellaisessa muodossa, että siihen päästään helposti käsiksi. Vaikka havupuissa on enemmän ligniiniä, on sen erottaminen vaikeampaa kuin lehtipuista. (Lyytinen 2017: 15–16.)

#### 4.2.2 LignoBoost-prosessi

LignoBoost-prosessi on hiljattain kehitetty uusi ligniinin erottelutapa (kuva 4). Siinä ensimmäisessä vaiheessa mustalipeän pH säädetään hiilidioksidin avulla noin 10:een ja saadaan saostunutta ligniiniä, joka suodatetaan ja kuivataan. Suodatettu ligniini lietetään tämän jälkeen rikkihappoliuoksessa, jonka pH on noin 2,5. Lopuksi ligniini suodatetaan, pestään ja puristetaan kuivaksi. LignoBoost-prosessi mahdollistaa suuremman ligniini-saannon, pienemmät tuhka- ja hiilihydraattipitoisuudet ligniinissä sekä prosessin alhaisemmat investointi- ja käyttökustannukset. (Junttila 2016: 16.)



Kuva 4. LignoBoost-prosessi sellutehtaan yhteydessä (LignoBoost process).

LignoBoost-prosessilla saatua ligniiniä kutsutaan kraft-ligniiniksi, jonka ominaisuuksia on esitetty taulukossa 6. Lämpöarvoina on annettu kalorimetrinen lämpöarvo (HHV), jossa aine palaa täydellisesti ja jäähtyy 25 °C:n lämpötilaan, sekä tehollinen lämpöarvo saapumistilassa (LHV), jossa kraft-ligniini on tietyssä kosteudessa.

Taulukko 6. LignoBoost -prosessista saadun kraft-ligniinin ominaisuuksia (Bergel ym. 2013: 65).

Property	Unit	Value
Heat value (HHV)	MJ/kg DS, ash free	25-27
Heat value (LHV)	MJ/kg DS, ash free	24-26
Moisture content	wt.% (wb)	30-40 % as received from the process or dried to below 10 %
Bulk density	kg/m <sup>3</sup>	500 as received directly from the process or 700 as a dry powder
Ash content	wt.% DS	0,2-1,4
Sulfur content	wt.% DS, ash free	2-3
Chlorine	wt.% DS, ash free	0,01
Sodium content	g/kg ash	100-200
Potassium content	g/kg ash	10-100
Calcium content	g/kg ash	1-100
pH	pH	2-4

Suomessa tätä tapaa käytetään Stora Enson Sunilan sellutehtaalla. LignoBoost-laitos valmistui vuonna 2015. Laitoksella erotetaan vajaa 10 % ligniiniä, mutta sen kapasiteetti on 50 000 tonnia ligniiniä vuodessa eli kymmenen 600 kilon säkkiä tunnissa. Ligniini poltetaan tehtaalla meesauunissa, jossa se korvaa jopa 90 % maakaasusta, mutta pääasia on saada ligniinistä iso vientituote. Valmet on tällä hetkellä ainoa, mikä toimittaa LignoBoost-laitoksia. (Pöysä 2017.)

#### 4.3 Ligniinipelletit

Mustalipeästä erotettu kraft-ligniini on kuivaa ja jauhettua pölyä. Tästä massasta voidaan tehdä ligniinipellettejä. Ligniinipelleteillä on hyvä, korkea lämpöarvo (taulukko 7), ja ne ovat stabiileja pitkissä varastoinneissa kosteuden imeytymisen suhteen. (Larsen ym. 2012: 41.) Taulukosta 6 nähdään, kuinka ligniinin määrä vaikuttaa lämpöarvon kasvuun. Tupakan lehdessä ligniinin määrä on vain 15,01 %, kun taas puristetussa oliivissa se on

huimat 55,29 %. Prosenttiosuuden kasvun myötä myös lämpöarvo kasvaa, joka tupakan lehdessä on 17,97 MJ/kg ja puristetussa oliivissa 21,57 MJ/kg.

Taulukko 7. Ligniinin osuudet eri lähteissä ja niistä saadut lämpöarvot (Abdelaziz ym. 2011: 2274).

Type of biomass	Lignin (%)	Energy contents (MJ/kg)
Tobacco leaf	15,01	17,97
Corn cob	15,19	17,99
Corn straw	17,59	18,2
Wheat straw	20,98	18,51
Waste materialy	24,37	18,81
Beech wood	21,87	18,58
Hardwood	21,89	18,59
Ailanthus wood	25,75	18,93
Tobacco stalk	26,79	19,02
Softwood	32,55	19,53
Spruce wood	31,58	19,45
Hazelnut shell	43,01	20,47
Wood bark	44,13	20,57
Olive cake	55,29	21,57

#### 4.3.1 Kemialliset ominaisuudet

Vaikka ligniinipelletit on erotettu mustalipeästä monen eri prosessin kautta, jää niihin silti vähän selluloosaa ja hiivaa. Erottelussa on saatu poistettua suolat, kuten kalium ja kloridi, jotka vaikuttavat kattiloissa syntyvään korroosioon. Kuitenkaan piitä ei saada poistettua ja se sisältyykin pelletteihin. Pelleteillä on hyvä vesiresistanssi, koska ligniini itsessään estää veden imeytymistä liiman tavalla. Taulukossa 8 näkyy vehnästä tehdyn ligniinipelletin koostumukset. Koostumukset vaihtelevat puulajeittain. (Larsen ym. 2012: 41).

Taulukko 8. Vehnästä tehdyn ligniinipelletin koostumus kuiva-aineena (Larsen ym. 2012: 41).

Component	Analytical standard	Value	Unit
C	DS/EN/TS 15104	550	g kg <sup>-1</sup>
H	DS/EN/TS 15104	57	g kg <sup>-1</sup>
N	DS/EN/TS 15104	13	g kg <sup>-1</sup>
S	DS/EN/TS 15289	1,3	g kg <sup>-1</sup>
Ash	DS/EN 14775	106	g kg <sup>-1</sup>
Si	CEN/TS 15290	35	g kg <sup>-1</sup>
Na	CEN/TS 15290	9	g kg <sup>-1</sup>
Fe	CEN/TS 15290	3	g kg <sup>-1</sup>
Ca	CEN/TS 15290	4	g kg <sup>-1</sup>
Al	CEN/TS 15290	1	g kg <sup>-1</sup>
K	CEN/TS 15290	1	g kg <sup>-1</sup>
P	CEN/TS 15290	< 0,5	g kg <sup>-1</sup>
Mg	CEN/TS 15290	< 0,5	g kg <sup>-1</sup>
Gross calorific value	DS/EN 14918	23	MJ kg <sup>-1</sup>
Net calorific value	DS/EN 14918	22	MJ kg <sup>-1</sup>

#### 4.3.2 Fyysiset ominaisuudet

Ligniinpelleille ei ole määritetty tiettyjä standardeja niiden fyysisistä ominaisuuksista, kuten esimerkiksi puupelleille on. Ligniinpelletit ovat pituudeltaan noin 7–20 mm riippuen täysin, onko ne tehty kuivasta vai märästä kraft-ligniinistä. Niiden kiintotiheys vaihtelee 500–700 kg/m<sup>3</sup>. Pellettien ominaisuudet perustuvat täysin kraft-ligniiniin ja sen ominaisuuksiin, sillä ligniinipelletit puristetaan kasaan kraft-ligniinistä.

#### 4.4 Polttaminen

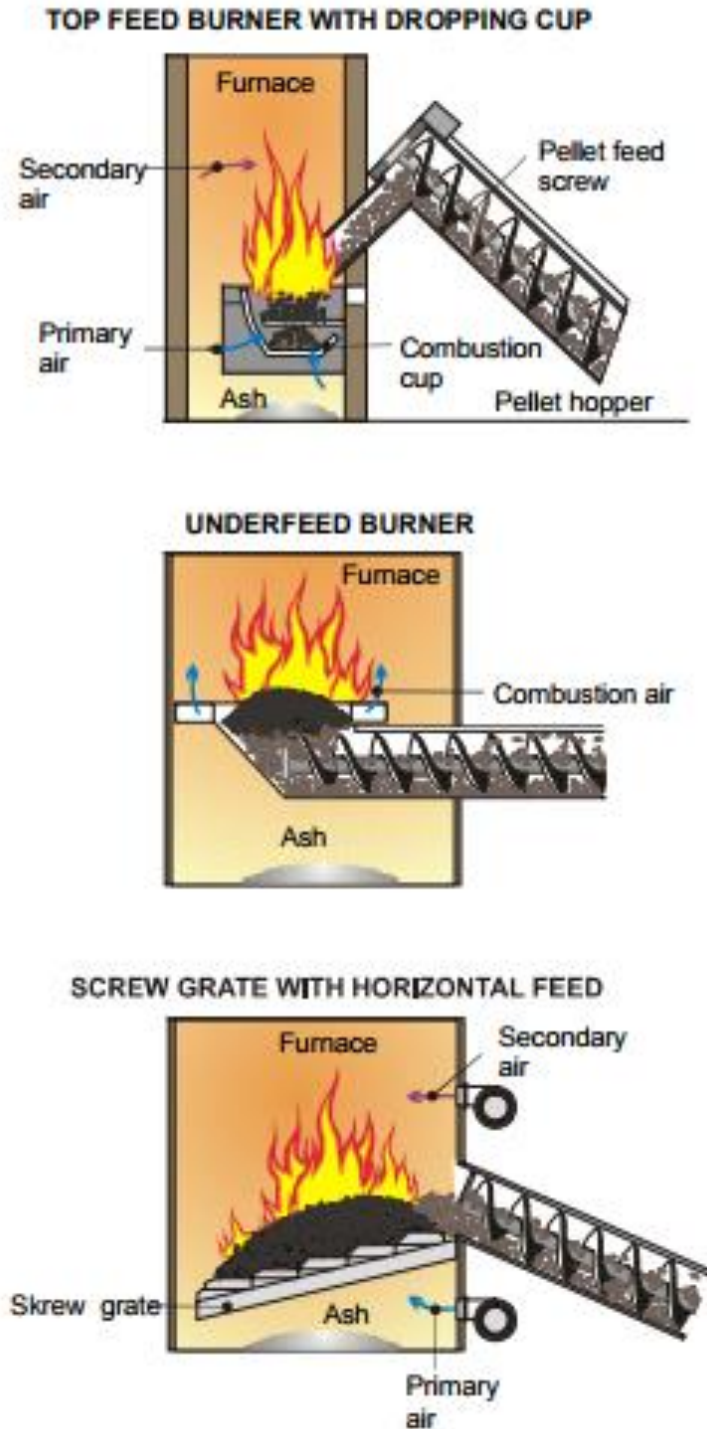
Ligniiniä voidaan polttaa joko kraft-ligniini jauheena tai siitä tehtyinä pelletteinä. Polttamisessa tulee ottaa huomioon kraft-ligniinin sisältämän rikin määrä (2–3 %). Joissakin tapauksissa sitä voidaan käyttää hyödyksi kattiloissa esiintyvän korroosion ehkäisyyn. Poltosta syntyvä tuhka koostuu pääosin natriumista (Na), mikä vaikuttaa tuhkan sulamispisteeseen laskevasti. (Christopher 2013: 201–202.)

On testattu, että ligniiniä voidaan polttaa tavallisessa kattilassa, jossa poltetaan normaalisti öljyä. Kraft-ligniinipöly on niin hienojakoista ja pientä, että se toimii samalla tavalla

kuin öljyn poltto, missä öljystä muodostetaan pieniä pisaroita. Kraft-ligniiniä polttaessa lämpötila oli samaa luokkaa kuin fossiilisella öljyllä tai puujauheella ja kalkkia muodostui normaali määrä. Päästöissä ei havaittu merkityksellisiä poikkeuksia, ja koko polttamisprosessia pystyi helposti kontrolloimaan. (Christopher 2013: 205–206.)

Ligniinipellettien polttoon mahdollisia kattiloita voisivat olla sellaiset, joissa puupellettejäkin poltetaan. Useasti pelletit sijoitetaan vanhaan öljykattilaan, jolloin tulee ottaa huomioon vanhojen kattiloiden tehokkuus. Tehokkuudesta saadaan yleensä noin 70–80 %, jos savukaasujen lämpötila ei nouse normaalista. Mahdollista on myös saada korkeampi tehokkuus, mutta tällöin savukaasujen lämpötilaa on nostettava. Yleensä kuitenkin vanhoissa öljykattiloissa on tarpeeksi tehokkuutta, jopa talviajan energiatarpeelle. (Alakan-gas & Paju 2002: 33.)

Kuvassa 5 on kolme erityyppistä poltinta, joilla voidaan polttaa pellettejä. Ne sopivat myös ligniinipellettien polttoa varten. Erona näillä polttimilla on, kuinka pelletit syötetään tulipesälle, sekä niiden polttotapa. Ylimmässä pelletit pudotetaan palamiskuppiin, jonka alapuolelta tuodaan ensisijaista ilmaa, ja toissijainen ilma sijoitetaan liekkien yläpään loppupalamista varten. Keskimmaisessä pelletit palavat tasoarinalla, jonka sivuista tulee palamisilma. Alimmainen on tyypillinen voimalaitoksilla käytettävä porrassarina, jossa pelletit putoavat hiljalleen alemmas tasoja pitkin palamisen eri vaiheissa. Alimmaisessa kuitenkin ylimmäisessä ensisijainen ilma syötetään pellettien alle ja toissijainen liekkien yläpään. Kaikissa tyypeissä pelletit työnnetään ruuvimaisen syöttimen avulla tulipesään.



Kuva 5. Erityyppisiä pelletin polttimia (Alakangas & Paju 2002: 29).

Ligniini-pellettejä voidaan polttaa puupellettien tavoin öljyn ja kivihiilen kanssa yhteispoltossa. Ennen kattilaan menoa pelletit murskataan hiilen kanssa pölyseokseksi. Yhteispoltossa kattila saattaa likaantua normaalia enemmän, mutta tällä polttamistavalla voi-



daan vähentää kasviuonekaasujen kasvua. (Alakangas & Paju 2002: 34.) Ensimmäisenä Suomessa pellettien ja kivihiilen yhteispolttoa käytti Turun Energia, missä hiiltä korvattiin 10–15 m-% pelleteillä. Helenin Hanasaaren ja Salmisaaren voimalaitoksilla otettiin tapa käyttöön vasta vuosina 2015 ja 2017, mutta poltosta on huomattu olevan hyötyä kasviuonekaasujen vähentämiseen, ja lämpöä sekä sähköä tuotetaan yhtä paljon kuin ennenkin.

Ruotsissa Hässelbyverketin voimalaitoksella on käytetty puupellettien ja öljyn yhteispolttoa jo vuodesta 1998. Laitoksella jokainen kattila sisältää neljä poltinta, joissa pellettien osuus on 70 % kokonaisenergiakuormasta. Pellettien osuus on 13 t/h ja öljyn 3 t/h. Hiiltä ei käytetä enää, mutta vanhat hiilimylyt ovat hyviä pellettien murskaamista varten. (Alakangas & Paju 2002: 35.)

#### 4.5 Päästöt

Ligniini on hiilineutraali tuotantotapa, koska sen poltosta syntynyt hiilidioksidi sitoutuu takaisin puihin. Poltossa syntyy kuitenkin typen oksideja, hiilimonoksidia, pienhiukkasia ja rikkidioksideja. Typen oksidien muodostumiseen vaikuttaa, kuinka korkeassa lämpötilassa ligniiniä poltetaan. Hyvin korkeat lämpötilat lisäävät oksidien määrän kasvua. Hiilimonoksidin syntyyn vaikuttaa epätäydellinen palaminen. Ligniinin hiukkaskoko ei saa olla liian suuri, jotta se palaisi täydellisesti. Pienhiukkasiin ei voida vaikuttaa ligniinin teossa vaan niitä voidaan vain ehkäistä erilaisilla suodattimilla. (Kukkonen 2017: 38–42.)

Kraft-ligniinin tuhkapitoisuudella on myös merkityksensä palamiseen. Mitä kosteampi kraft-ligniini on, sitä pienempi on sen tuhkapitoisuus. Toisaalta kosteampi kraft-ligniini vaikuttaa taas lämpöarvoon. Vaikka ligniini sisältää hyvin vähän rikkiä, sen vaikutukset luontoon ovat kuitenkin heikentävät, jos sen päästäisi sellaisenaan ilman suodatusta. Lisäämällä siihen kalsiumia saadaan kalsiumsulfaattia ( $\text{CaSO}_4$ ), joka voidaan päästää sellaisenaan tai muodostaa siitä vielä kipsiä. Myös erilaisilla suodattimilla kerätään rikkidioksidit ( $\text{SO}_2$ ) talteen. (Kukkonen 2017: 38–42.)

#### 4.6 Mahdollisuudet

Pitkään ligniinistä oli vain haittaa sellun keitossa, kunnes ymmärrettiin sen potentiaali jatkojalosteena. Sellun keitosta jää lignosulfonaattia, jota käytetään sidosaineena liimoissa ja hartseissa, pehmennysaineena betonissa sekä eläinten pellettirehujen laadun parantamisessa. Sitä pyritään kehittämään ja tutkimaan koko ajan uusiin tarpeisiin. Tulevaisuudessa sen odotetaan syrjäyttävän öljypohjaiset aineet. Ruotsissa sitä on kokeiltu jo autojen hiilikuiturunkojen valmistamiseen, ja Suomessa tutkitaan sen syntyä, hajotusta ja soveltuvuutta uusiin tuotteisiin. Maailmassa ligniinin käyttö on kasvussa jopa 10 %. Ligniinin käyttö tulee lisääntymään etenkin fossiilisten polttoaineiden korvaajana tulevaisuudessa sen hyvän lämpöarvon takia. (Gauthier ym. 2016.)

## 5 Ligniini- ja puupelletit

### 5.1 Puupelletit

Puupellettien raaka-aineita ovat mm. metsähake, kuori ja teollisuuden puutähteet. Niitä käytetään lämmityspolttoaineina maataloilla, pientaloissa ja suurkiinteistöissä. Niiden polttoa varten tarvitaan erityisesti siihen suunnitellut laitteet. Voimalaitoksissa pelletit murskataan ennen kattilaan syöttämistä. (Alakangas 2000: 76.)

Puupelletit ovat sylinterimäisiä puristamalla valmistettuja. Halkaisijaltaan ne ovat 8–12 mm ja pituudeltaan 10–30 mm. Pellettejä tehdessä niiden energiasisällöstä kuluu vain noin 1–3 %, jos raaka-aineet ovat kuivia. Pelletin tehollinen lämpöarvo saapumistilassa on 14–17,5 MJ/kg. Suomessa valmistettujen pellettien tehollinen lämpöarvo on 4,6–4,9 kWh/kg. Suomessa puupelleteille ei ole määritelty laatustandardeja, mutta saksalaisen DIN 51731 mukaan vaatimukset pelleteille ovat

- kiintotiheys 1000–1400 kg/m<sup>3</sup>
- kosteus <12 %
- tuhkapitoisuus <1,5 %
- lämpöarvo käyttökosteudessa 4,8–5,4 kWh/kg. (Alakangas 2000: 76–77.)

Suomessa pellettejä tuotetaan kulutukseen nähden paljon. Pääosa pelleteistä meneekin vientiin. Ruotsiin verrattuna pellettien käyttö lämmityksessä Suomessa on vähäistä, mutta kasvamaan päin. Ruotsissa käytetään vajaa kaksi miljoonaa tonnia, kun Suomessa määrä on yli satatuhatta tonnia. (Puun monet mahdollisuudet 2011: 116.)

Puupellettien poltossa syntyy päästöjä samalla tavalla kuin muidenkin uusiutuvien energialähteiden poltossa. Puu on kasvaessaan sitonut itseensä hiilidioksidia, joten sen polttaminen ei lisää kasvihuonekaasujen määrää. Siitä vapautuu silti typen oksideja (NO<sub>x</sub>), pienhiukkasia ja hiilimonoksidia (CO). Näihin kaikkiin päästöihin voidaan vaikuttaa erityisesti polttotekniikalla ja palamisreaktion tasalaatuisuudella. Palamisreaktioon vaikuttavat hapen määrä ja polttolaitteiden säädöt. Pellettien poltossa palamislämpötilaan ja tasalaatuisuuteen kiinnitetään eniten huomiota, jotta päästöt pysyisivät minimissään. (Alanen ym. 2003: 28.)

## 5.2 Pellettien erot

Puu- ja ligniinipelleteille suurena erona on niiden lämpöarvo, joka vaikuttaa merkittävästi niiden käyttöön energiatuotannossa. Puupelleteistä saatava lämpöarvo on noin 16,5 MJ/kg, kun taas ligniinipellettien noin 20 MJ/kg. Vaikka pelletit ovat hyvin samankokoisia ja -näköisiä, niiden lämpöarvon eroon vaikuttaa, mistä ne on valmistettu. Puupelletit sisältävät puun erilaisia kemiallisia yhdisteitä ja rakenteita, jotka vaikuttavat suuresti siitä saatavaan hyötyyn. Syynä tähän on niiden alkuperä, koska pelletit valmistetaan puu- ja metsähakkeesta sekä puuteollisuudesta syntyneestä ylimääräisestä tähteestä. Ligniinipelleteihin on jäänyt vain puun ligniini pitkän erotteluprosessin jälkeen, jolloin pelleteissä on paremmat hyödyt.

Ligniini- ja puupelletit ovat päästöiltään samanlaisia, koska kumpikin polttoaine on valmistettu puusta ja täten ne sisältävät samoja kemiallisia yhdisteitä. Kummatkin ovat hiilineutraaleja, joten ne eivät lisää kasvihuonekaasujen määrää. Puupelletit sisältävät enemmän erilaisia yhdisteitä, joten pellettien päästöpituisuudet ovat kuitenkin hieman erilaiset.

## 6 Ligniini ja kivihiili

### 6.1 Kivihiili

Kivihiiltä on syntynyt kovan paineen alaisena miljoonia vuosia. Kuolleet kasvillisuuskerrokset muodostivat turvekerroksia, jotka joutuivat veden alle aika ajoin. Turvekerroksista tuli sedimenttikerroksia, jotka painuivat alemmas maan kuoreen ja joutuivat kovemman paineen alle syvemmälle mentäessä. Ensimmäisistä sedimenttikerroksista syntyi ruskohiiltä, jossa hiilen arvo on hieman vajaa 50 %. Ruskohiilen painuessa syvemmälle se tiivistyi enemmän ja siitä syntyi kivihiiltä. Kivihiilen hiiliarvo on hieman ruskohiiltä korkeampi, noin 50–60 %. Kivihiilen vielä joutuessa kovempaan paineeseen syntyi antrasiittia, jossa hiilen arvo on melkein 100 %. Antrasiittia on todella harvassa, kun taas rusko- ja kivihiiltä esiintyy paljon enemmän. Kivihiiltä esiintyy jokaisella mantereella, mutta eniten sitä louhivat Yhdysvallat, Kiina ja Venäjä. Euroopassa suurimmat varannot löytyvät Saksasta ja Puolasta.

Kivihiilen poltossa syntyviä päästöjä ovat typen oksidit, rikkidioksidi, kasvihuonekaasut ja pienhiukkaspäästöt. Typen oksideja syntyy polttoaineen ja palamisilman sisältämästä tyypestä. Noin 10 % typen oksideista muodostuu kivihiilen poltosta, saman verran kuin muissakin energiantuotannon polttoaineissa. Oksidien määrään vaikuttavat polttotekniikka ja hiilen tyyppipitoisuus. Rikkidioksiidiin ei voi polttotekniikalla vaikuttaa vaan se vaihtelee hiilen rikkipitoisuuden mukaan. Kaikki kivihiilen sisältämä rikki hapettuu rikkidioksidiksi ( $\text{SO}_2$ ). Sitä on saatu vähennettyä erilaisilla suodattimilla ja rikinpoistolaitoksilla. (Rikin ja typen oksidit 2017.) Kasvihuonekaasuja ovat mm. hiilidioksidi ( $\text{CO}_2$ ), metaani ( $\text{CH}_4$ ) ja dityppioksidi ( $\text{N}_2\text{O}$ ). Näitä kaasuja yritetään pienentää erilaisilla tavoilla, kuten hiilidioksidin talteenotolla. Suurin vaikutus niiden vähentämiseen on kuitenkin fossiilisten polttoaineiden, etenkin kivihiilen, käytön lopettaminen. Energiantuotannossa kivihiilestä syntyy alle kymmenesosa kaikista pienhiukkaspäästöistä Suomessa. Polton aikana syntyy pieniä pienhiukkasia vähennetään sähkö- ja letkusuodattimilla sekä pesureilla. (Hiukkaspäästöt 2017.)

## 6.2 Ero

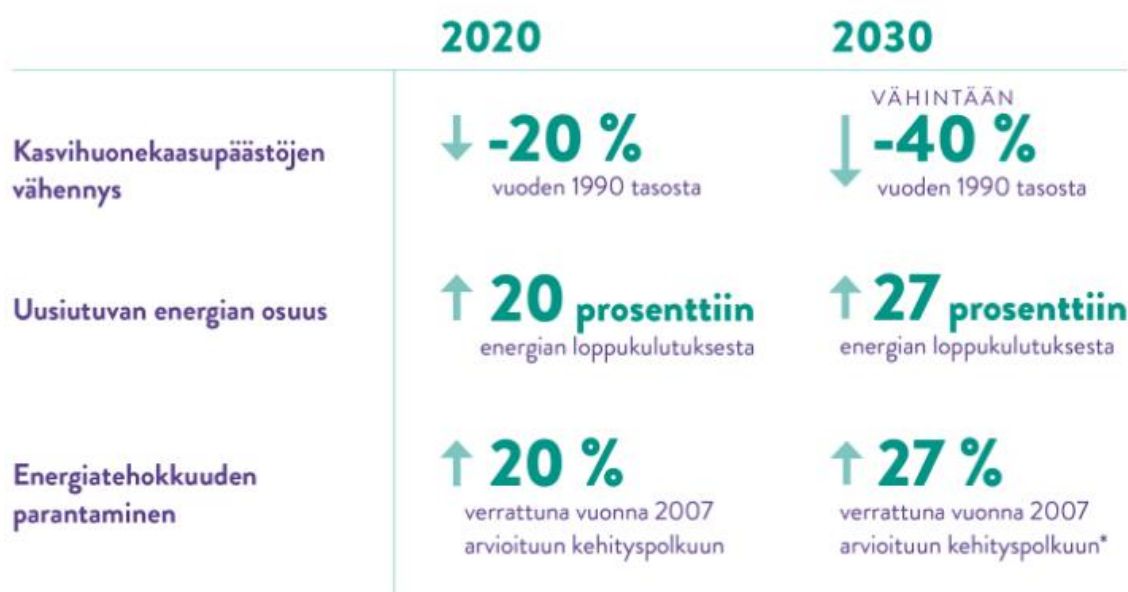
Kivihiiltä saadaan suurissa kaivoksissa syvältä maan kuoresta. Sitä esiintyy yleensä laajoilla alueilla, jolloin sen hyödyntäminen on tuotteliasta. Kivihiili ei kuitenkaan uusiudu vaan sillä on tietyt varat, jotka muodostuivat etenkin kivihiili-aikakaudella. Sen varojen on arvioitu kestävän vielä noin 200 vuotta, mutta sen käytön vaikutukset kasvihuoneilmiön voimistumiseen ovat syynä siitä luopumiseen.

Ligniini on uusiutuva luonnonvara, koska uusia puita voidaan kasvattaa kaadettujen tilalle. Sitä on tosin vaikeampi tuottaa ja sen prosessit ovat monimutkaisia verrattuna kivihiileen. Sen lämpöarvo on kuitenkin korkea, melkein sama kuin kivihiilen ( $\approx 20$  MJ/kg), jonka vuoksi sitä voidaan hyödyntää energiatuotannossa. Tämän vuoksi ligniini olisi hyvä kivihiilen korvaaja puhtaampana energialähteenä.

Päästöiltään ligniini on myös parempi vaihtoehto kuin kivihiili. Erilaisten päästöjen arvot ovat korkeat kivihiilessä, minkä vuoksi siitä ollaan luopumassa. Ligniinistä syntyvät päästöt eivät ole niin korkeita ja päästöjä on vähemmän. Kivihiilestä syntyy monia eri päästöjä, kun ligniinistä vain muutamia. Ligniinistä syntyvät päästöt muodostuvat myös hiilestä, mutta niiden lisäksi hiilestä muodostuvat erilaiset kasvihuonekaasut ovat suurin ongelma.

## 7 Viennin mahdollisuudet Saksaan

Euroopassa, kuten koko maailmassa, on menossa tällä hetkellä energiamurros. Euroopan unionissa on tehty direktiivi, jonka mukaan vuoteen 2020 mennessä uusiutuvien energialähteiden osuus tulisi olla 20 % käytetystä energiasta. Myös pidemmälle aikavälille on tehty tavoitteita, kuten kasvihuonepäästöjä vähennettäisiin 40 % vuoden 1990 tasosta vuoteen 2030 mennessä. Vuoteen 2050 mennessä luovuttaisiin kaikista fossiilisten polttoaineiden käyttämisestä luovuttamalla. Nämä tavoitteet johtavat siihen, että mahdollisia korvaavia uusiutuvia polttoaineita tutkitaan ja testataan ahkerasti. Kuvassa 6 on tiivistettynä EU:n tavoitteet prosentiosuuksina vuosille 2020 ja 2030.

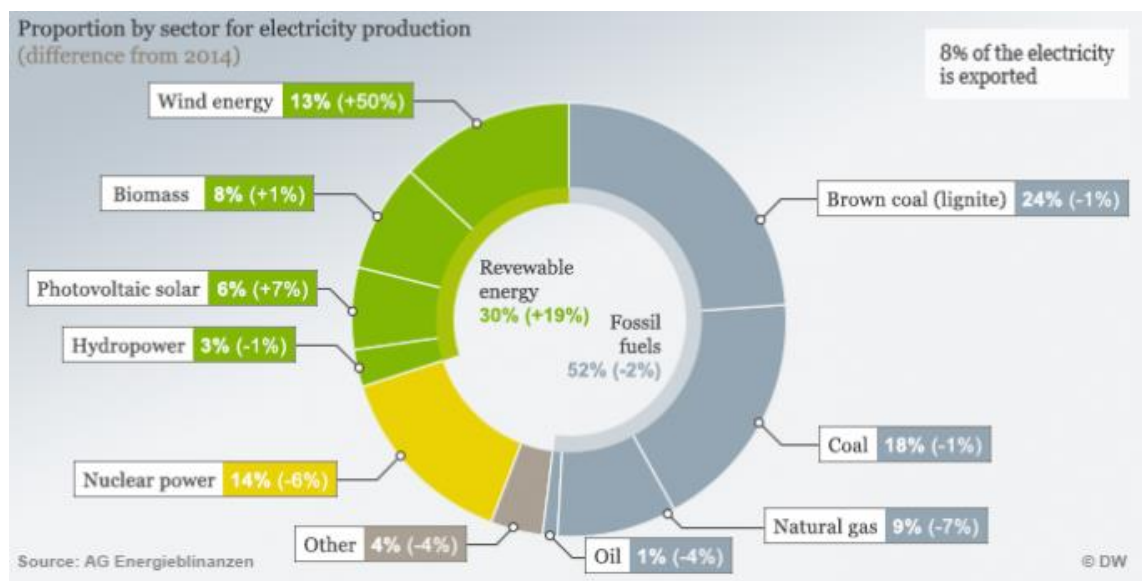


Kuva 6. EU:n ilmasto- ja energiatavoitteet vuosille 2020 ja 2030 (Euroopan unionin ilmastopoliittikka 2015).

Saksassa kuten monissa muissa isoissa Euroopan maissa on päätetty luopua ydinvoimasta ja kivihiilestä. Näiden tuotantomuotojen tilalle tarvitaan siis uusia tuotantomenetelmiä, jotta nykyiset energiatarpeet saataisiin korvattua. Saksa on päättänyt luopua ydinvoimasta vuoteen 2022 mennessä. Se sulki jo vuosina 2003–2013 yhteensä 68 TWh:n edestä voimaloita, mikä lisäsi uusiutuvan energian osuutta. Uusiutuvia on lisätty ydinvoimaloiden rinnalle samanaikaisesti jopa 101 TWh:n edestä. Ydinvoimaloiden korvaaminen uusiutuvilla ei ole niinkään ongelma vaan kuinka saada korvattua hiili. Saksa oli vuonna 2012 maailman suurin ligniitin eli ruskohiilen ja seitsemänneksi suurin kivihiilen tuottaja. Jopa 45 % sähköstä tuotettiin hiilellä vuonna 2013. Kivi- ja ruskohiilen yh-

teiskapasiteetti vuonna 2011 oli 47,6 GW, kun sen ennustetaan laskevan 40 GW:iin vuoteen 2020 mennessä ja noin 23 GW:iin vuonna 2030. Hiilestä luopuminen ei tule tapahtumaan kuitenkaan yhtäkkiä, koska se on merkittävä osa Saksan taloutta. Siksi uusien energialähteiden, kuten ligniinin käyttö korvaavan lähteenä olisi erittäin toimiva ratkaisu. (Salo 2015: 82, 84–85.)

Kuvassa 7 on esitetty Saksan sähkön tuotannon jakauma lähteittäin vuonna 2015. Prosenttimäärät ovat eroja vuoteen 2014. Uusiutuvien osuus on jo tuona aikana ollut kasvussa ja fossiilisten hieman laskussa. Hiilen, etenkin ligniitin, osuus on merkittävä energiatuotannossa, mutta trendi on kuitenkin laskemaan päin.



Kuva 7. Saksan sähkön tuotannon jakauma lähteittäin (Russell 2017).



## 8 Yhteenveto

Biopolttoaineet ovat merkittävässä ja kasvavassa roolissa nyky-yhteiskunnassa. Niiden osuus tulee kasvamaan hurjasti fossiilisten polttoaineiden korvaajina. Biopolttoaineita saadaan monista eri lähteistä, mikä edesauttaa niiden testaamista sekä sopivuutta fossiilisten korvaajiksi. Mustalipeä ja ligniini ovat potentiaaliset vaihtoehdot biopolttoaineista.

Mustalipeää saadaan sellunkeiton sivutuotteena, mutta sitä voidaan käyttää hyödyksi jatkojalosteena energiantuotannossa. Paperitehtaat käyttävätkin sitä jo energialähteenä omiin tarpeisiinsa. Vaikka lipeä on hyödyllinen biopolttoaine, on se kuitenkin heikkolaatuinen ja haasteellinen verrattuna muihin polttoaineisiin.

Mustalipeää poltetaan soodakattiloissa, jotka on valmistettu juuri sitä varten. Kattilassa tapahtuvassa palamisprosessissa lipeän orgaaniset aineet palavat ja vapauttavat lämpöä höyrystäen keittoputkiston vettä. Lipeä ruiskutetaan pieninä, karkeina pisaroina soodakattilaan, millä varmistetaan lipeän loppuun palaminen. Siitä vapautuu esimerkiksi rikki-dioksidia, pienhiukkasia ja typen oksideja. Päästö määrät eivät ole kuitenkaan kovinkaan suuret ja niitä voidaan ehkäistä erilaisilla suodattimilla sekä kehittämällä polttotekniikkaa.

Ligniini on yksi puun kemiallisista rakenneosista, jolla on monimuotoinen polymeerirakenne. Sen määrä ja rakenne vaihtelee puulajista riippuen. LignoBoost-prosessilla mustalipeästä erotettua ligniiniä kutsutaan kraft-ligniiniksi. Kraft-ligniinillä on melkein sama lämpöarvo kuin kivihiehellä, joten sillä voitaisiin korvata kivihiehi puhtaampana energialähteenä. Kraft-ligniini on kuivaa, jauhettua pölyä, josta saadaan ligniinipellettejä. Näillä pelleteillä on hyvä varastointi kapasiteetti, sillä ne eivät ime juurikaan vettä ligniinin kemiallisen rakenteen vuoksi.

Ligniiniä voidaan polttaa pelkkänä jauheena tai pelletteinä. Jauhetta poltetaan samalla tavalla kuin öljyä eli ruiskuttaen kattilaan pieniä hiukkasia, kuten pisaroita. Pellettejä voidaan käsitellä kuten normaaleja puupellettejä, sillä ne ovat samantyyppisiä kemiallisilta ja fyysisiltä ominaisuuksiltaan. Useasti vanhoja öljykattiloita käytetään pellettien polttamiseen, mutta niiden tehokkuus saattaa olla alhainen. Pellettien yhteispolttoa kivihiehiin

tai öljyn kanssa on kokeiltu Ruotsissa hyvillä tuloksilla. Tällä tavalla pystytään vähentämään päästöjä huomattavasti.

Ligniini on puhtaampi vaihtoehto kivihiilelle, sillä siitä muodostuvien päästöjen määrä on huomattavasti alhaisempi kuin hiilellä. Ligniini on myös uusiutuva luonnonvara, jolla on melkein sama lämpöarvo kuin hiilellä ( $\approx 20$  MJ/kg). Sillä olisi hyvät mahdollisuudet korvaavana energiatuotantomenetelmänä esimerkiksi Saksassa, missä kivihiili- ja ydinvoimalaitoksia ollaan sulkemassa nopeaan tahtiin.

Fossiilisten polttoaineiden tilalle pitää kehittää puhtaampia, mutta yhtä paljon energiaa tuottavia polttoaineita. Mustalipeä ja ligniini voisivat olla hyviä korvaajia. Niitä tutkitaan ja testataan maailmalla nopeaan tahtiin, jotta tulevaisuudessa ne voisivat olla mahdollisesti yhtä tuottavia kuin fossiiliset.

## Lähteet

Abdelaziz, E.A.; Demirbas, A.; Hossain, M.S.; Mekhilef, S. & Saidur, R. 2011. A review on biomass as a fuel for boilers. Elsevier Ltd.

Alakangas, Eija. 2000. Suomessa käytettävien polttoaineiden ominaisuuksia. Espoo: Otamedia Oy.

Alakangas, E. & Paju, P. 2002. Wood pellets in Finland – technology, economy and market. VTT Processes. Jyväskylä.

Alanen, Veli-Matti; Kokkonen, Anssi; Nalkki, Janne, Puhakka; Asko & Rousku, Petri. 2003. Pellettilämmitysopas, perustietoa pellettilämmityksestä. Motiva Oy & Pohjois-Karjalan ammattikorkeakoulu. Helsinki & Joensuu.

Bergel, J.; Frodeson, S.; Granström, K.; Nordgren, D.; Renström, R.; Ståhl, M. & Tomani, P. 2013. The effects of kraft lignin additives on wood fuel pellet quality, energy use and shelf life. Ruotsi: Elsevier B.V.

Bioenergia-ala. Verkkodokumentti. TE-palvelut. <<http://www.ammattinetti.fi/ammattialat/detail/24/955d98c80a653446012b8313d287f618;jsessionid=0BBAB808DCEAD20C3BAB8AA7B1750B63?print=true>>. Luettu 21.9.2017.

Bioenergian käyttö. Verkkodokumentti. Motiva. <[https://www.motiva.fi/ratkaisut/uusiutuva\\_energia/bioenergia/bioenergian\\_kaytto](https://www.motiva.fi/ratkaisut/uusiutuva_energia/bioenergia/bioenergian_kaytto)>. Päivitetty 19.5.2017. Luettu 21.9.2017.

Biomassa on tällä hetkellä maailman neljänneksi tärkein energianlähde. 2009. Verkkodokumentti. Metsäalan ammattilehti. <<https://www.ammattilehti.fi/uutiset.html?439>>. Luettu 23.9.2017.

Christopher, Lew P. 2013. Integrated forest biorefineries. Croydon: CPI Group Oy.

Metsätilastollinen vuosikirja 2009. Metsäntutkimuslaitos. Sastamala: Vammalan Kirjapaino Oy.

Euroopan unionin ilmastopolitiikka. 2015. Verkkodokumentti. Ilmasto-opas.fi. <<https://ilmasto-opas.fi/ilocms-portlet/article/b82589fa-efc6-41c0-b7fd-0f1233b76c86/r/b9f7d40e-822f-47a3-8567-d4a247a5123c/kuva2-eu-tavoitteet-iso.png>>. Päivitetty 14.7.2015. Luettu 19.11.2017.

Gauthier, Kärkönen, Laitinen & Väisänen. 2016. Ligniinissä lepää lupaus. Verkkodokumentti. Maaseudun tulevaisuus. <<http://www.maaseuduntulevaisuus.fi/mets%C3%A4/ligniiniss%C3%A4-lep%C3%A4-lupaus-1.171346>>. Luettu 28.10.2017.

Hiukkaspäästöt. 2017. Verkkodokumentti. Hiilitieto. <<https://hiilitieto.fi/hiilitietoa/hiilenhaitat/hiukkaspaaastot/>>. Luettu 7.11.2017.

Junttila, Mikko. 2016. Katalyyttinen/kemiallinen menetelmä rikin poistamiseksi kraft-ligniinistä. Diplomityö. Oulun yliopisto.

Jäte. Verkkodokumentti. Biomassa-atlas. <<https://www.luke.fi/biomassa-atlas/biomas-sojen-kuvaukset/jate/>>. Luettu 23.9.2017.

Jääskeläinen, Anna-Stiina & Sundqvist, Henna. 2007. Puun rakenne ja kemia. Helsinki: Hakapaino Oy.

Kivilinna, Jussi. 2011. Lignosulfonaatti: ominaisuudet, valmistus ja käyttö. Kandidaatin tutkielma. Oulun yliopisto.

Kukkonen, Ville. 2017. Haastavien polttoaineiden palaminen pienen kokoluokan kattiloissa. Diplomityö. Lappeenrannan teknillinen yliopisto.

Käyttö. 2017. Verkkodokumentti. Bioenergianeuvoja.fi. <<http://www.bioenergianeuvoja.fi/biopolttoaineet/turve/kaytto/>>. Luettu 23.9.2017.

Larsen, Østergaard Haven & Thirup. 2012. Biomass and bioenergy. Tanska: Elsevier Ltd.

Ligniinin biosynteesi, rakenne ja ominaisuudet. Luentokalvot. Teknillinen korkeakoulu.

LignoBoost process. Verkkodokumentti. Valmet. <<http://www.valmet.com/pulp/chemical-recovery/lignin-separation/lignoboost-process/>>. Luettu 29.10.2017.

Liikenteen biopolttoaineiden tuotannon ja käytön edistäminen Suomessa. 2006. Kauppa - ja teollisuusministeriö. Helsinki.

Lindell, Joakim. 2012. Opinnäytetyö. Valkolipeäsuotimen happopesu pitkän puhalluksen yhteydessä. Turun ammattikorkeakoulu.

Lyytinen, Simo. 2017. Soodakattilan savukaasuvirrat eri puulajeilla. Opinnäytetyö. Lappeenrannan teknillinen yliopisto.

Moisio, Inkeri. 2014. Bioöljyn tutkimus ja tuotekehitys. Opinnäytetyö. Turun ammattikorkeakoulu.

Mustalipeällä eväät biopoltonesteeksi. 2010. Verkkodokumentti. Yle uutiset. <<https://yle.fi/uutiset/3-6156804>>. Päivitetty 26.5.2010. Luettu 30.9.2017.

Nestemäiset biopolttoaineet. Verkkodokumentti. Motiva. <[https://www.motiva.fi/ratkaisut/uusiutuva\\_energia/bioenergia/nestemaiset\\_biopolttoaineet](https://www.motiva.fi/ratkaisut/uusiutuva_energia/bioenergia/nestemaiset_biopolttoaineet)>. Päivitetty 24.5.2017. Luettu 21.9.2017.

Puun monet mahdollisuudet. 2011. Suomen Metsäyhdistys ry. Erweko.

Pöysä, Jorma. 2017. Verkkodokumentti. Sellutehdas versoo moneksi - biotuotteiden osuus tuotannosta voimakkaassa nousussa. <<https://m.kauppalehti.fi/uutiset/sellutehdas-versoo-moneksi---biotuotteiden-osuus-tuotannosta-voimakkaassa-noussussa/5gY3KyY>>. Luettu 29.10.2017.

Rikin ja typen oksidit. 2017. Verkkodokumentti. Hiilitieto. <<https://hiilitieto.fi/hiilitietoa/hiilen-haitat/rikin-ja-typen-oksidit/>>. Luettu 7.11.2017.

Russell, Ruby. 2017. Verkkodokumentti. Climatechange.ie. <<http://www.climatechange.ie/smart-tech-propels-germany%E2%80%B2s-switch-to-renewables/>>. Luettu 20.11.2017.

Salo, Miikka. 2015. Energia käänne – Saksan ja Suomen energiapoliittiset valinnat. Tampere: Hämeen Kirjapaino Oy.

Soodakattila. Verkkodokumentti. Suomen soodakattilayhdistys. <<http://www.soodakattilayhdistys.fi/soodakattila>>. Luettu 13.10.2017.

Tietoa bioenergiasta ja turpeesta. Verkkodokumentti. Bioenergia ry. <<http://www.bioenergia.fi/Bioenergiatietoa>>. Luettu 21.9.2017.

Ylitalo, Esa. 2017. Tuontipuu energiantuotannossa. Esittelykalvot. Luonnonvarakeskus.