



TAMPEREEN  
AMMATTIKORKEAKOULU

# LIGNIININ PARTIKKELIKOON TUTKIMINEN

Visuaalisen määritysmenetelmän kehittäminen  
ligniini-lietteelle

Samu Johansson

Opinnäytetyö  
Toukokuu 2018  
Energia- ja ympäristötekniikka  
Laboratoriotekniikka



## TIIVISTELMÄ

Tampereen ammattikorkeakoulu  
Energia- ja ympäristötekniikka  
Laboratoriotekniikka

JOHANSSON, SAMU:

Ligniinin partikkelikoon tutkiminen  
Visuaalisen määritysmenetelmän kehittäminen ligniinilietteelle

Opinnäytetyö 45 sivua, joista liitteitä 3 sivua  
Toukokuu 2018

---

Opinnäytetyö suoritettiin Kotkassa Stora Enso Oyj Sunilan sellutehtaalla keväällä 2018. Työn tavoitteena oli selvittää käytettävien ajoparametrien vaikutusta ligniinin partikkelikokoon, ja miten ligniinin partikkelikokoon liittyvät ajoparametrien muutokset voitaisiin havaita lietenäytteistä laboratoriossa tehtävillä analyyseillä. Lisäksi haluttiin selvittää hiilidioksidisaostuksen hyödyntämismahdollisuuksia ja sen käyttöön liittyviä rajoituksia.

Opinnäytetyön tarkoituksena oli kehittää kokonaan uusi lietenäytteelle soveltuva määritysmenetelmä, jota voitaisiin hyödyntää partikkelikokoon vaikuttavien ajoparametrien muuttamisessa. Parhaimmillaan sen antamat tulokset korreloisivat käytössä olevan online-mittarin kanssa, sekä Sunilassa säädettäviin ajoparametreihin. Tämä johtaisi LignoBoost -prosessin alkupään parempaan tuntemiseen. Tarkoituksena oli myös selvittää, missä muualla teollisuudessa hyödynnetään CO<sub>2</sub>-saostamismenetelmää, mitä käyttökohteita sillä on, ja mitä tuotteita sillä saadaan tuotettua.

Opinnäytetyö on rajattu käsittelemään visuaalista menetelmää. Se ei soveltunut täysin arkipäiväiseen käyttöön, eikä se myöskään korreloinut riittävästi online-mittarin tuloksia. Toisaalta sen avulla saatiin tietoa karkeasti, millaisia partikkeleita lietenäytteet sisältävät, ja miten prosessi käyttäytyy hiilidioksidisaostukseen vaikuttavien tekijöiden seurauksena. Menetelmän testaukseen käytetty tarkka määritysmenetelmä ja sillä saadut spesifiset mittaustulokset, testatut ajoparametrien muutokset, sekä niiden vaikutus lietteen partikkelikokoon, että saostamiseen vaikuttavat tekijät ovat toimeksiantajan kannalta liikesalaisuuksia. Ne ovat luottamuksellisia, minkä vuoksi niitä käsitellään julkisessa versiossa sen mukaisesti.

---

Asiasanat: ligniini, partikkelikoko, LignoBoost, mustalipeä, hiilidioksidisaostus

## ABSTRACT

Tampereen ammattikorkeakoulu  
Tampere University of Applied Sciences  
Degree Programme in Energy and Environmental Engineering  
Laboratory Engineering

JOHANSSON, SAMU:  
Examination of Lignin Particle Size  
Development of Visual Method for Defining Lignin Slurry

Bachelor's thesis 45 pages, appendices 3 pages  
May 2018

---

This thesis was conducted for the Stora Enso Oyj Sunila mill during spring 2018. The objective of this work was to clarify how particle size of lignin slurry could be affected with changes in process parameters and how these changes could be detected via laboratory analysis. Furthermore, the goal was to list potential uses of carbon dioxide precipitations and its limitations.

The purpose of this work was to clarify where industrial applications of carbon dioxide precipitation are used, to examine the critical factors in precipitation processes, and also to develop two new methods for analyzing lignin slurry. In the best case, these methods would correlate with changes in parameters and in online measuring.

The scope of this thesis was limited to the visual method only. The specific method developed here, the parameter changes and results are discussed in the terms of accuracy only, as obligated by the non-disclosure agreement (NDA).

Carbon dioxide is a widely used chemical for pH adjustment in industry. By observing only precipitation by carbon dioxide it can be said that it is mainly used for different lignin separation applications. The visual method was not fully suitable for daily quality control. Results between this method and online measuring did not correlate with each other. On the other hand, a rough estimation can be obtained from the composition of slurry samples, and microscope analysis gives information on how the process reacts to parameter changes. Microscope-camera will be used in additional support of further investigations in the Sunila.

---

Key words: lignin, LignoBoost, particle size, black liquor, precipitation with carbon dioxide

## SISÄLLYS

1	JOHDANTO.....	5
2	SELLUN VALMISTUS JA KEMIKAALIKIERTO .....	7
3	LIGNIINI.....	12
	3.1 Rakenneosat ja niiden muodostuminen .....	12
	3.2 Ominaisuudet ja reaktiot .....	16
	3.2.1 Ligniinin lasittumispiste.....	16
	3.2.2 Ligniinin absorboituvuus ja liukenevuus .....	17
	3.3 Käyttökohteet nyt ja tulevaisuudessa.....	17
4	HIILIDIOKSIDISAOSTAMINEN .....	19
	4.1 Yleistä .....	19
	4.2 LignoBoost.....	19
5	VALOMIKROSKOOPPI.....	23
6	KERN MICROSCOPE VIS – OHJELMA.....	25
7	KOKEELLINEN OSA .....	26
	7.1 Visuaalinen tarkastelu mikroskooppikameralla.....	26
	7.1.1 Näytteen valmistelu.....	26
	7.1.2 Kuvan ottaminen .....	27
	7.1.3 Kuvien tulkinta.....	27
	7.2 Partikkelikokojakauman määrittäminen .....	27
	7.2.1 Ohjelmiston kalibrointi .....	28
	7.2.2 Kuvien analysointi .....	28
	7.2.3 Analysointi EXCEL –ohjelmistolla .....	29
8	MENETELMÄN TESTAUS LIGNIININ PARTIKKELIKOKOON VAIKUTTAVILLA TEKIJÖILLÄ.....	30
9	TULOKSET .....	31
	9.1 Mikroskooppikuvat .....	31
	9.2 Mikroskooppikuvien analysointitulokset.....	34
	9.3 Partikkelikokoon vaikuttavien tekijöiden testaaminen .....	36
10	POHDINTA.....	37
	LÄHTEET.....	40
	LIITTEET .....	43
	Liite 1. Näytepaikan A kuvat analysoinnin jälkeen.....	43
	Liite 2. Näytepisteen B kuvat analysoinnin jälkeen .....	44
	Liite 3. Laser diffraktio -menetelmän testitulokset eri jakaumiin pohjautuen. ...	45

## 1 JOHDANTO

Opinnäytetyö tehtiin keväällä 2018 Kotkassa Stora Enso Oyj Sunilan sellutehtaalla, joka työllistää noin 160 henkilöä. Tehtaalle on investoitu noin 32 miljoonan arvoinen ligniinin erottamiseen soveltuva teknologia, jonka tarkoituksena oli vähentää sellutehtaan hiilidioksidipäästöjä ilmakehään ja aloittaa ligniinin kaupallinen tuotanto. Tehtaan vuosittainen selluntuotanto on noin 370 000 tonnia havupuupohjaista sellua ja noin 50 000 tonnia kuivaa ligniiniä vuodessa. Kuivan ligniinin valmistuksessa tehdas on maailman suurin vuosittaista tuotantomäärää tarkasteltaessa. (Sunilan tehdas. 2018; Sunilan tehdas esittely, 2018; Lignin. 2018)

Työn tavoitteena oli selvittää käytettävien ajoparametrien vaikutusta ligniinin partikkelikokoon, hiilidioksidisaostuksen hyödyntämismahdollisuuksia ja sen käyttöön liittyviä rajoituksia. Opinnäytetyön tarkoituksena oli kehittää kokonaan uusi lietenäytteelle soveltuva määrittämenetelmä. Parhaimmillaan sen antamat tulokset korreloisivat sekä käytössä olevan online-mittarin kanssa, että Sunilassa säädettäviin ajoparametreihin. Tämä johtaisi LignoBoost -prosessin alkupään parempaan tuntemiseen. Tarkoituksena oli myös selvittää, missä muualla teollisuudessa hyödynnetään CO<sub>2</sub>-saostamismenetelmää, mitä käyttökohteita sillä on, ja mitä tuotteita sillä saadaan tuotettua.

Teoriaosiossa kerrotaan lyhyesti sellunvalmistuksesta ja kemikaalikierrosta yleisellä tasolla. Tämän jälkeen käsitellään tarkemmin ligniinin rakennetta, ominaisuuksia, reaktioita ja sen käyttöön liittyviä tulevaisuuden käyttökohteita. Hiilidioksidisaostuksen yleistoimintaperiaate ja sen hyödyntämiskohteesta mainitaan ennen ligniinin erottamiseen käytettävää laitteistoa. LignoBoostin toimintaperiaate on esitetty tarkkuudella, jolla salassapitovelvollisuus edellyttää. Osion lopuksi esitellään menetelmissä käytettävät laitteistot ja niiden toimintaperiaatteet.

Opinnäytetyön kokeellisessa osuudessa ligniinin lietenäytteille oli opinnäytetyön tarkoituksen mukaisesti kehittää kokonaan uusi lietenäytteelle soveltuva määrittämenetelmä, jolla voisi saada korreloivia tuloksia ligniinilaitoksen säädettäviin ajoparametreihin. Parhaimmillaan menetelmän tulokset korreloisivat myös Sunilassa käytössä olevan online-mittarin tulosten kanssa ja antaisivat selvyyttä, soveltuisiko uusi

määritysmenetelmä jopa onlinemittarin kalibrointiin soveltuvaksi. Työn tavoitteena oli selvittää käytettävien ajoparametrien vaikutus ligniinin partikkelikokoon, ja miten nämä partikkelikokoon liittyvät ajoparametrien muutokset voitaisiin havaita kehitetyllä menetelmällä. Lisäksi haluttiin selvittää hiilidioksidisaostuksen hyödyntämismahdollisuuksia.

Laboratoriossa lähdettiin kehittämään kahta täysin uutta menetelmää lietenäytteiden partikkelikokoon määrittämiseksi. Lietenäytteille kehitetyt menetelmät soveltuivat laitteille, jotka olivat mikroskooppi-kamera -yhdistelmä ja laser diffraktioon perustuva partikkelikokoanalysointilaitteisto. Tämä opinnäytetyö on rajattu käsittelemään vain mikroskooppi-kamera -yhdistelmällä suoritettavaa kaksivaiheista visuaalista määritysmenetelmää. Visuaalisen menetelmän kehittämiseksi oli tarvetta Sunilan laboratoriossa. Itse kehitetyllä menetelmällä analysoitiin prosessista tarkasti määritellyistä kohdista otettuja lietenäytteitä. Ne olivat peräisin näytepaikoista A ja B. Tavoitteena oli luoda tästä määrittämisestä rutiininomainen ja toimiva menetelmä, jolla voitaisiin tarpeen tullen tarkastella online-mittarin toimivuutta tavallisessa ajotilanteessa ja erityisesti ongelmatilanteissa. Menetelmän lähtökohdaksi oli kehitettävä sellainen, että se olisi mahdollisimman yhteneväinen prosessiolosuhteiden kanssa. Onnistuessaan laboratoriomäärityksen tulokset korreloisivat prosessin online-mittarin tuloksia. Tarkat mittaus- ja määritysmenetelmät sisältävät yritykselle tärkeitä tietoja, joten ne ovat tämän vuoksi luottamuksellisia.

Kokeellisessa osiossa menetelmien testaukseen käytetyt ajoparametrien muutokset, ja niiden vaikutukset ligniinilietteen partikkelikokoon, saadut mittaustulokset ja saostuksen kriittiset tekijät ovat myös luottamuksellisia, sillä ne sisältävät toimeksiantajalle tärkeitä tietoja. Ne käsitellään tarkkuudella, jonka toimeksiantaja on hyväksynyt. Osa opinnäytetyön sisällöstä on tämän vuoksi rajattu pois julkisesta versiosta.

## 2 SELLUN VALMISTUS JA KEMIKAALIKIERTO

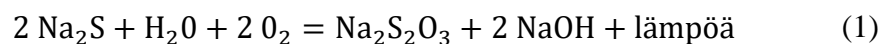
Sellun valmistus alkaa puunkäsittelyllä, jossa tehtaalle saapuvien puurungot katkaistaan sahaamalla ne määrämittäisiksi kuorintaa ja haketusta varten. Haketuksessa puuaines pilkotaan pienikokoisiksi paloiksi, sillä sellunvalmistuksessa käytettävien keittokemikaalien tulee pystyä imeytymään puuaineksen sisään, missä ne reagoivat puussa olevan ligniinin kanssa. Hakkeen tuleekin olla riittävän ohutta ja tasapaksua, jotta se olisi mahdollista. Hakkeen tasalaatuisuuden varmistamiseksi käytetään seulontaa. Kuoret ja sellainen puuaines, jota ei voida hyödyntää, johdetaan kuorikattilaan poltettavaksi. Seulonnasta läpi kulkeutuva sopivankokoinen hake pestään ja keittokemikaalit imeytetään diffuusion ja höyryn avulla ennen varsinaista sulfaattikeittovaihetta. (Klemetti ym. 2005.)

Sulfaattikeitto on nykyisin yleisin sellun valmistuksen muoto. Siinä keittokemikaalina käytetään natriumhydroksidin (NaOH) ja natriumsulfidin ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) seosta, jota kutsutaan valkolipeäksi. Keiton aikana valkolipeän sisältämällä natriumhydroksidilla hajotetaan puuaineksen sisältämät ligniini-selluloosasidokset natriumsulfidin toimiessa reaktiossa katalyyttinä. Natriumsulfidi vähentää samalla natriumhydroksidin aiheuttamaa selluloosan liukenemistä. Keiton aikana valkolipeän teho heikkenee mustalipeän muodostuessa. Musta väri on peräisin siihen liuenneesta ligniinistä ja natriumsulfidista. Sulfaattijäteliemi eli mustalipeä sisältää muun muassa ligniiniä, hemiselluloosaa, erilaisia uuteaineita, keitossa reagoimatta jääneitä alkalien osia ja keitossa reagoimattomia yhdisteitä, kuten natriumkarbonaattia ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) ja natriumsulfaattia ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). (KnowPulp versio 16.0.2017, C; Klemetti ym. 2005.)

Keiton aikaiset häiriöt näkyvät ongelmina myös muilla osastoilla, joten keiton on oltava tasaista ja helposti hallittavissa. Keiton aikaiset ongelmat aiheuttavat lopputuotteeseen muun muassa epäsuotuisia lujuus- ja vaaleusvaihteluita, jauhautuvuuden muutoksia, jälkikellertymistä ja roskaisuutta. Jos ligniiniä poistetaan keittovaiheessa liikaa, sellun valmistuksen saantoprosentti alenee. Keiton aikana puusta irtoaa kaasuna raakatärpättiä, joka lauhdutetaan nestemäiseen muotoon. Tyypillisesti muutaman tunnin kestävä keittovaiheen jälkeen seuraa pesuvaihe. (KnowPulp versio 16.0.2017, C; Klemetti ym. 2005.)

Keittämisen jälkeen syntyvästä liemestä erotetaan puukuidut ja jäljelle jää mustalipeää, joka koostuu puusta irronneista aineista ja käytetyistä keittokemikaaleista. Erotus suoritetaan ensimmäisessä pesuvaiheessa. Liian perusteellinen pesu laimentaa mustalipeää liikaa, mikä aiheuttaa ongelmia talteenottolinjalla. Mustalipeä johdetaan talteenottolinjalle ja puhdas massa jatkaa matkaansa karkealajittelun kautta kuidutusvaiheeseen. Talteenotossa voidaan ottaa talteen jopa 98 prosenttia keittokemikaaleista. Karkealajittelussa erotetaan oksamassa pois ja se syötetään saannon parantamiseksi takaisin keittoon. Lajittelun läpi kulkeutuva massa johdetaan kuiduttimien ja painesaostimien kautta massavarastoon odottamaan happikäsittelyä. (Klemetti ym. 2005; KnowPulp versio 16.0.2017, G.)

Happikäsittelyssä voidaan vielä poistaa massaan jäänyttä ligniiniä 40–50 %: a ilman, että sellun lujuusominaisuudet heikkenevät liikaa. Hapetuksen tarkoituksena on estää tummaa väriä aiheuttavien kloroformien (Na<sub>2</sub>S) muuttuminen vähemmän haitallisiksi ja ennen kaikkea saada massassa vielä oleva ligniini hajoamaan hapetuksessa, jotta se liukenisi takaisin valkolipeään. Tätä kutsutaan happidelignifioinniksi. Happikäsittely vaatii siis hapen lisäksi valkolipeää, jonka sisältämä Na<sub>2</sub>S hapetetaan natriumtiosulfaatiksi alla olevan lämpöä vapauttavan reaktion 1 mukaisesti.



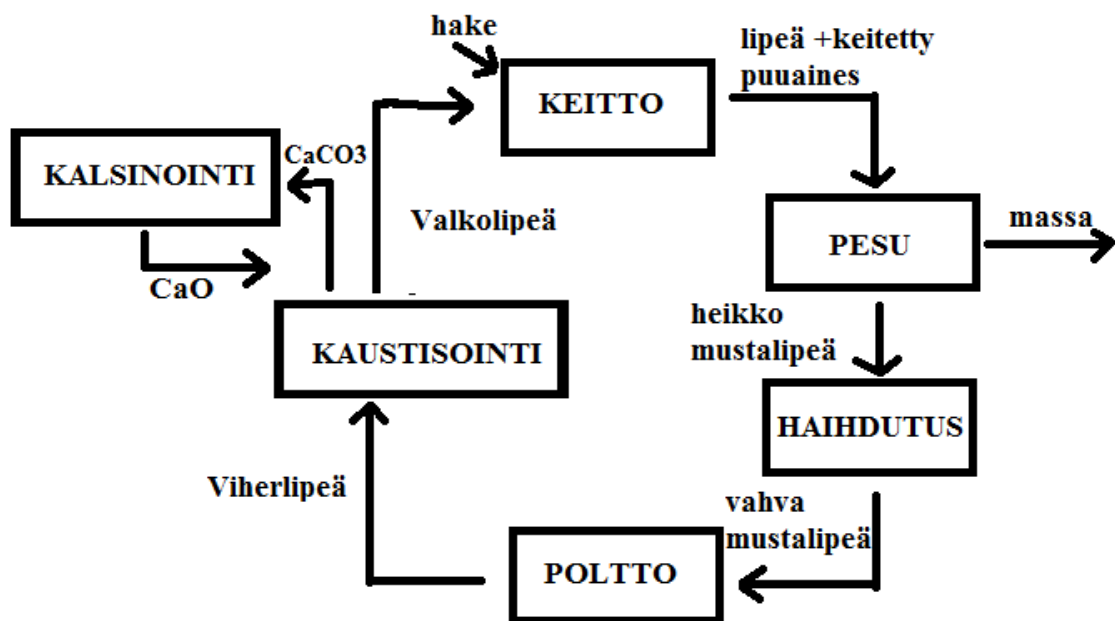
Hapetuksen jälkeen massa pestään uudelleen. Happivaiheen pesujen jälkeen massa pumpataan varsinaiseen valkaisuvaiheeseen. Massaa valkaistaan ja pestään useamman kerran asiakkaalle sopivaksi. Kun vaadittu sellun vaaleustaso on saavutettu, valkaistu massa pumpataan sakeamassatorniin, josta massa lopulta pumpataan kuivauskoneelle. Kuivauskoneella massa kuivatetaan, leikataan arkeiksi ja paalataan arkkiselluksi. (Klemetti ym. 2005; Isotalo 2004.)

Suomen metsäyhdistyksen (2018) mukaan useat suomalaiset metsäteollisuuskaupungit lämmitetään teollisuuden sivutuotteena tuotettavalla lämmöllä. Sellun valmistuksessa saanto on normaalisti noin 50 prosenttia. Käytettävästä raaka-ainemäärästä saadaan tehtyä puolet sellua ja lopusta tuotetaan energiaa. Polttoon menevän mustalipeän määrä on kuitenkin vähentynyt, koska siitä erotetaan esimerkiksi osa sen sisältämästä ligniinistä. (Suomen metsäyhdistys 2018.)



Ligniinin erottamisen kannalta on tärkeä ymmärtää kemikaalikierron eli talteenottolinjan toimintaperiaate, sillä ligniini voidaan erottaa sen aikana. Erotettava ligniini on peräisin lähinnä kaikista sellun valmistuksen vaiheista. Sitä esiintyy mustalipeään liuenneena keitossa ja pesuvaiheissa. Hapetusvaiheessa ligniini pyritään liuottamaan takaisin valkolipeään, joka palautetaan joko keittoon tai suoraan kemikaalikiertoon. Valkaisuvaiheessa massaan sitoutunutta ligniiniä voidaan erottaa vielä 40-50 %: a ilman oleellista vaikutusta sellun lujuusominaisuuksiin. (Karlsson 2014; Klemetti ym. 2005; Isotalo 2004.)

Suljetun kemikaalikierron avulla pyritään regeneroimaan sellunvalmistuksessa keittovaiheessa käytettävää valkolipeää uudelleen ja uudelleen käyttökustannusten säästämiseksi. Se koostuu kuvion 1 mukaisesti viidestä vaiheesta, jotka ovat keitto, pesu, haihdutus, poltto, kaustisointi ja kalsinointi. Kaustisointi ja kalsinointi muodostavat suljetun kalkkikierron. Keitto- ja pesuvaiheet kuvattiin läpi sellunvalmistuksen yhteydessä, joten tässä osiossa kerrotaan lyhyesti talteenottolinjan muista vaiheista. (Grace, Leopold & Malcolm 1989, 473-476.)



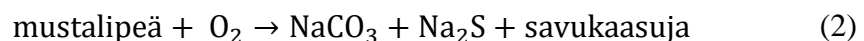
KUVIO 1. Kemikaalikierron kaaviokuva. (Grace, Leopold & Malcolm 1989, 474, muokattu.)

Ennen haihdutusvaihetta mustalipeän kuiva-ainepitoisuus on 13-17 prosenttia. Haihduttamalla otetaan talteen mustalipeän keittokemikaalit ja puusta liuenneen orgaanisen aineen lämpöenergia. Haihdutuksessa mustalipeän kuiva-ainepitoisuus

konsentroidaan 60-70 prosenttiseksi ennen kuin se johdetaan poltettavaksi soodakattilaan. Konsentroinnissa hyödynnetään useita haihdutinsarjoja, jotka ovat höyryllä lämmitettyjä. Tässä kohtaa prosessia onkin hyödyllisintä erottaa ligniini, sillä mustalipeän kuiva-ainepitoisuus eli myös ligniinipitoisuus on suurimmillaan prosessin aikana ennen polttoa soodakattilassa. (Grace, Leopold & Malcolm, 1989, 473-476; KnowPulp versio 16.0.2017, A ja B; Karlsson 2014.)

Haihduttamon tehtävänä on vedenpoiston lisäksi ottaa talteen keitonaikana syntyvät sivutuotteet, joista tärkeimmät ovat tärpätti, metanoli ja suopa. Tärpätti on erotettu ja talteen otettu jo keiton aikana. Mustalipeästä erotetaan haihduttamalla suopa eli kaliumhydroksidi kahdessa vaiheessa asettamalla pesu- ja syöttölipeäsäiliöihin sopivat viiveajat, jotta se ehtii erottua lipeästä. Suovan erotus tapahtuukin niin sanotusta välilipeästä, joka on mustalipeää kuiva-ainepitoisuudessa 23 – 35 %: a. Lipeän haihdutuksessa vapautuu metanolia, joka tiivistetään haihduttamalla stripperillä puhdistettaviin likaislauhteisiin. Stripperistä metanoli kaasut johdetaan joko polttoon tai nesteytetään metanolilaitoksessa. Tämä edellyttää kuitenkin metanolin erotuslaitteistoa ja varastointia nestemäisenä ennen polttoa. Metanolia ja tärpättiä syntyy sellunkeitossa yhteensä noin 8 – 12 kiloa / tonni tuotettua sellua keittoprosessista ja raaka-aineesta riippuen. (KnowPulp versio 16.0.2017, A ja B.)

Haihduttamolta peräisin oleva konsentroitunut mustalipeä poltetaan soodakattilassa. Tarkoituksena on polttaa mustalipeän sisältämä orgaaninen osa pois mustalipeästä reaktion 2 mukaisesti. Samalla talteen otetaan mustalipeän sisältämät natrium- ja rikkikemikaalit, jotka voidaan hyödyntää uudelleen keittovaiheessa.

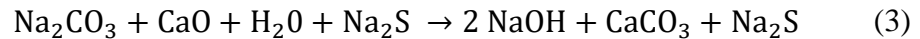


Reaktiossa 2 natriumsulfaatin muodostuminen vaatii prosessilta hapettomat olosuhteet, joka on hyvin tärkeää, jotta tämä talteenottovaihe tapahtuu. Polttovaihe onkin ainut vaihe rikkikierrossa, jossa hapettuneet rikkiyhdisteet voidaan muuntaa takaisin sulfideiksi. Epäorgaanisten yhdisteitä, jotka sulavat ja valuvat ulos rännistä, kutsutaan sulaksi. (Grace, Leopold & Malcolm 1989.)

Polton aikana vapautuu huomattava määrä lämpöenergiaa, joka johdetaan kattilaveteen. Sen höyrystyessä saadaan tuotettua sähköä johtamalla kyseinen höyry korkean paineen

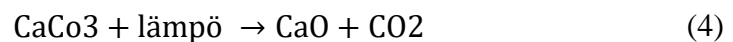
alaisena turbiiniin. Samaa höyryä voidaan käyttää myös prosessin eri vaiheissa lämmittämiseen esimerkiksi keitossa. (KnowPulp versio 16.0.2017, H.)

Poltossa sulana poistuvat epäorgaaniset yhdisteet liotetaan veteen. Muodostunutta liuosta kutsutaan viherlipeäksi. Mustalipeän pääkomponentit ovat siis natriumsulfidi ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) ja natriumkarbonaatti ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Kaustisoinnissa viherlipeä regeneroidaan valkolipeäksi reaktion 3 mukaisesti. (Grace, Leopold & Malcolm 1989.)



Reaktiossa 3 natriumsulfidi ei reagoi ollenkaan. Heikkoliukoinen kalsiumkarbonaatti ei liukene valkolipeään ja se voidaan erottaa pois valkolipeästä kalkkilietteenä. Vahvasti alkalinen eli emäksinen valkolipeä, joka sisältää vain pääosin natriumsulfidia ja natriumkarbonaattia, palautetaan takaisin kiertoon. (Grace, Leopold & Malcolm 1989.)

Kaustisoinnissa veteen liukenematon kalsiumkarbonaatti pestään ja eristetään valkolipeästä. Kalsinointivaiheessa pesty kalsiumkarbonaatti regeneroidaan meesauunissa reaktion 4 mukaisesti.



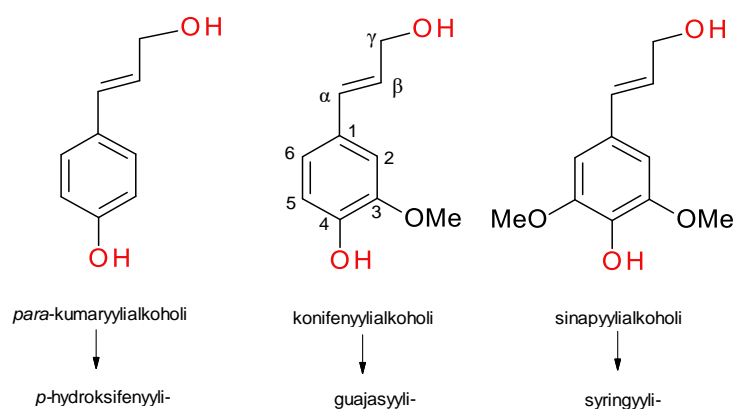
Poltto tapahtuu korkeassa lämpötilassa, jonka seurauksena kalsiumkarbonaatin palaessa syntyy kalsiumoksidia, jota käytetään uudelleen hyväksi kaustisointireaktiossa sammutettuna kalkkina. Haihduttamolta peräisin olevat väkevät hajukaasut poltetaan joko meesauunissa tai erillisessä hajukaasukattilassa. (Grace, Leopold & Malcolm 1989; Isotalo 2004; KnowPulp versio 16.0.2017, A; Henriksson 2018.)

### 3 LIGNIINI

Puun ominaisuuksia säätelevät muun muassa puupolymeerien rakenne, ominaisuudet ja pitoisuudet. Yksittäisten puusolujen välillä oleva hyvin ohut kerros on nimeltään välilamelli. Sen tehtävänä on sitoa kuidut toisiinsa. Kerros primääriseinän ja välilamellin alueella on hyvin ohut, ja sen erottaminen rakenneanalyysiä varten on lähes mahdotonta. Primääriseinien ja välilamellien muodostamaa kerrosta kutsutaan yhdistetyksi välilamelliksi. Eräs puun päärakennusaineista on ligniini, jota esiintyy erityisesti juuri yhdistetyn välilamellin alueella. Tämän vuoksi ligniinistä puhutaankin usein luonnon sidosaineena. Puussa esiintyy ligniiniä noin 20 - 30 prosenttia. (Jääskeläinen & Sundqvist 2007; Isotalo 2004.)

#### 3.1 Rakenneosat ja niiden muodostuminen

Aromaattisista fenyylipropaaniyksiköistä koostuva ligniini on rakenteeltaan haaroittunut ja verkkomainen luonnon polymeeri, jonka tarkkaa rakennetta ei ole vielä kukaan selvittänyt. On kuitenkin osoitettu, että kasveissa esiintyvä ligniini on muodostunut pääasiassa vain kolmesta erilaisesta monomeeriyksiköstä. Kyseiset prekursorit on esitetty kuvassa 1, jossa rakenneosasten hiiliatomit on nimetty konifenyylialkoholin rakenteeseen. (Jääskeläinen & Sundqvist 2007; Isotalo 2004.)

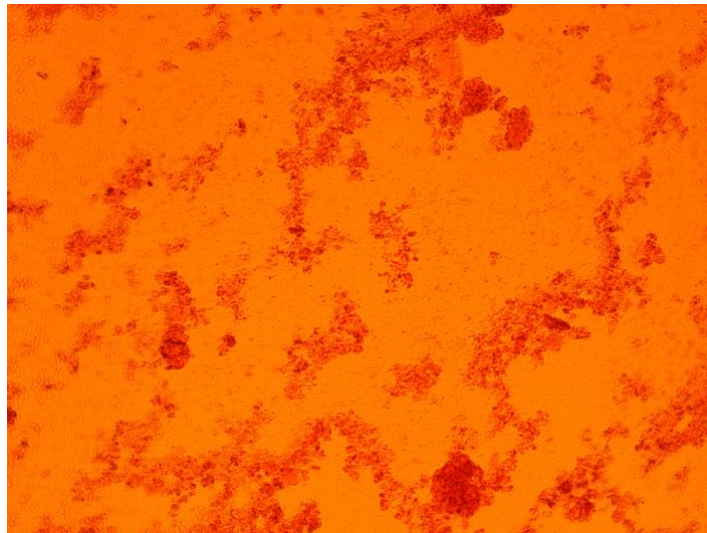


KUVA 1. Ligniinin kolme monomeeriyksikköä ja polymeerissä esiintyvät ligniiniyksiköt. (Jääskeläinen & Sundqvist 2007,85, muokattu.)

Kuvan 1 perusteella voidaan havaita, että prekursorien keskinäiset eroavaisuudet perustuvat aromaattiseen renkaaseen liittyneiden metoksyyli-ryhmien lukumäärään.

Sinapyylialkoholin rakenteessa on kaksi metyyliryhmää, konifenylialkoholissa on yksi metyyliryhmä ja *para*-kumaryylialkoholissa metyyliryhmiä ei ole yhtään. Sinapyylialkoholista muodostunut ligniiniä kutsutaan syringyyliligniiksi, *para* – kumaryylialkoholista koostunutta ligniinipolymeeriä kutsutaan *p*-hydroksifenyyliligniiksi ja konifenylialkoholista muodostunutta ligniinipolymeeriä kutsutaan guajasyyliligniiksi. (Jääskeläinen & Sundqvist 2007.)

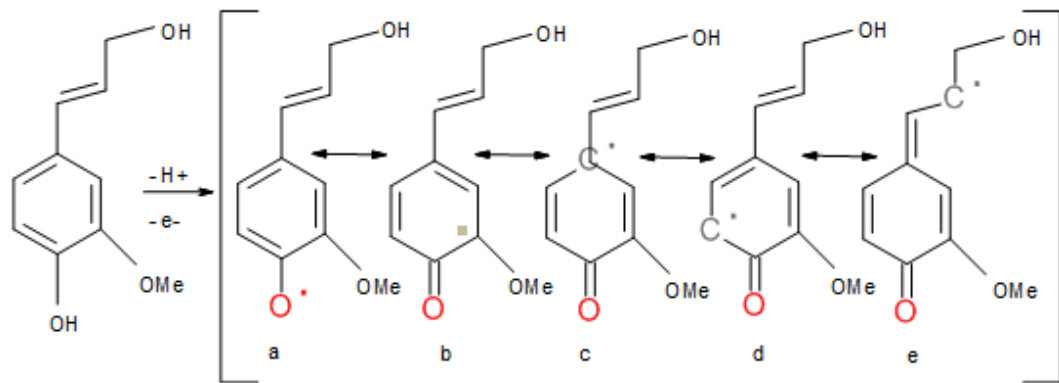
Sunilassa sellun valmistuksessa käytetään ainoastaan havupuuta. Havupuun ligniinin monomeerikoostumuksen painoprosenttijakauma soluseinän kokonaisligniinistä on seuraavanlainen. Havupuun ligniinistä 90 – 95 prosenttia on guajasyyliligniiniä, 2 – 8 prosenttia on syringyyliligniiniä ja loput 1 – 3 prosenttia on syringyyliligniiniä. Soluseinän eri kerroksissa kyseiset monomeerien suhteelliset osuudet ovat jakautuneet epätasaisesti. Kuvassa 2 on esitetty laboratoriossa mikroskoopilla havaittua guajasyyliligniinin polymeerirakennetta. (Stora Enso 2018; Jääskeläinen & Sundqvist 2007.)



KUVA 2. Havupuuligniinin polymeerirakennetta mikroskooppikuvassa.

Ligniinin pilkkoutumis- ja muodostumisreaktiot ovat varsin hankalia ymmärtää, sillä jo yhdisteen rakenneosasten muodostuminen glukoosista biosynteesin aikana soluseinässä tapahtuu useiden monimutkaisten reaktioiden tuloksena. Varsinainen polymeroituminen eli lignifioituminen alkaa, kun soluseinän primääriseinän hiilihydraatit ovat muodostuneet ja sekundääriseinän hiilihydraatit alkaneet kerrostua. (Jääskeläinen & Sundqvist 2007.)

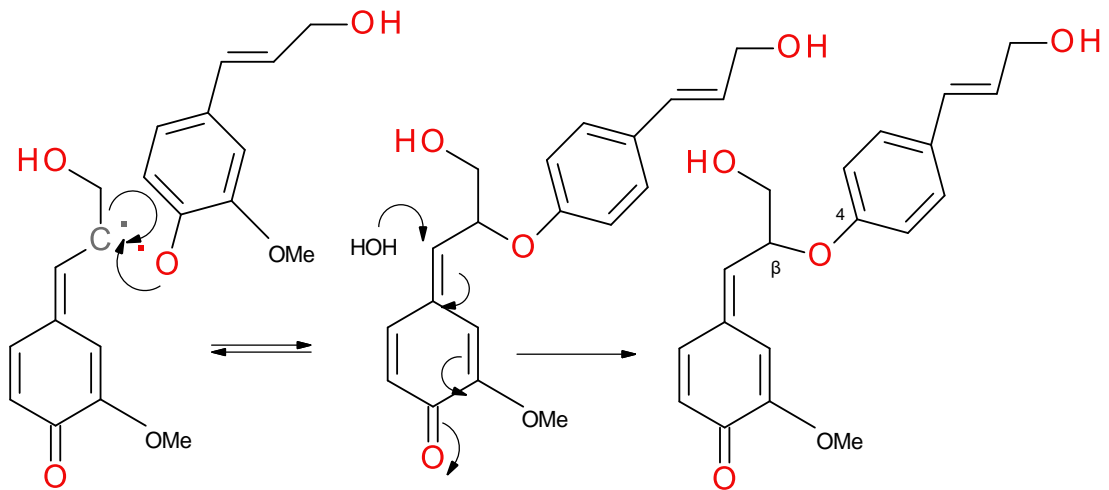
Kuvan 2 prekursorien polymeroituminen noudattaa radikaalimekanismia, joka saa alkunsa prekursorin dehydrogenoitua entsyymaattisesti, peroksidaasin ja laktaasin, vaikutuksesta muodostaen fenoksiradikaalin. Radikaalinimitys on peräisin muodostuvasta parittomasta elektronista, joka pääsee liikkumaan vapaasti tyydyttymättömässä monomeerirakenteessa. Prekursoreilla esiintyy viittä erilaista radikaalia, jotka on esitetty kuvassa 3. (Jääskeläinen & Sundqvist 2007, 86; Ek, Gellerstadt & Henriksson 2009, 130.)



KUVA 3. Koniferyylialkoholin muodostamat resonanssimuodot. (Jääskeläinen & Sundqvist 2007, 86, muokattu.)

Fenoksiradikaalit pyrkivät sitoutumaan toisiinsa, jolloin ne muodostavat dimeerin. Muodostunut dimeeri on pysyvä, jos se on muodostunut kahden hiiliatomien välille tai hiili- ja happiatomin välille. Sen sijaan kahden happi-atomin välille muodostunut sidos on epävaka, jolloin dimeeriä ei muodostu. Happiatomien välinen sidos toimii fenoksiradikaalien steerisenä esteenä. Näin ollen kuvan 3 mukaiset mahdolliset sitoutumiset voivat muodostua a + d, a + e, d + d, d + e ja e + e fenoksiradikaalien välille. (Jääskeläinen & Sundqvist 2007, 86.)

Puun yleisimmän ligniinisidoksen  $\beta$ -aryyleetterisidoksen ( $\beta$ -O-4) sisältämän dimeerin muodostuminen on esitetty kuvassa 4 esimerkkinä havainnollistamaan monimutkaisia ligniinin polymeroitumisreaktioita. Havupuussa esiintyvistä ligniinisidoksista puolet ovat tämän kaltaisia. (Jääskeläinen & Sundqvist 2007, 86-87.)



KUVA 4.  $\beta$ -O-4 -sidoksen muodostuminen. (Jääskeläinen & Sundqvist 2007, 87, muokattu.)

Kuvan 4 mukainen sidoksen muodostuminen alkaa kuvan 3 mukaisten radikaalien a ja e kytkeytyessä toisiinsa, jolloin muodostuu kinonimetidin välituote. Välituotteeseen liittyy herkästi jokin nukleofiili, kuten tässä esimerkissä vesimolekyyli (HOH). Vesimolekyylin sitoutumista välituotteeseen kutsutaan nukleofiiliseksi additioksi, sillä molekyyli sitoutuu kokonaan kahden eri aineen välille muodosten yhden kokonaisen molekyylin. Veden sitoutuessa välituoterakenteen varausero stabiloituu radikaalishiilen ja radikaalihapen välille, jolloin muodostuu  $\beta$ -O-4 -sidoks. (Jääskeläinen & Sundqvist 2007, 86-87.)

Dimeerien muodostumisen jälkeen polymeroituminen jatkuu Jääskeläisen ja Sundqvistin (2007) mukaan lähinnä päätepolymeroitumisena, jolloin muodostunut uusi radikaali sitoutuu kasvavan polymeerin päähän, eikä enää toiseen monomeeriin. Tämä perustuu yksittäisten kuvan 1 mukaisten monomeerien alhaiseen konsentraatioon soluseinässä, jossa ligniininbiosynteesi etenee. Varsinainen polymeroituminen tapahtuu entsyymien vaikutuksesta, jolloin ligniinipolymeeri ja ligniinin monomeeri dehydrogenoituvat muodostaen radikaaleja. Ne voivat sitoutua toisiinsa samanlaisilla sidoksilla kuin kaksi monomeeriä, jolloin reaktio etenee samalla tavoin kuin kuvassa 5. Myös nukleofiilinen additioreaktio on mahdollista kinonimetidirakenteen stabiloituessa, jos sen  $\alpha$ -hiileen liittyy uusi fenolinen ligniinirakenne. Tämä muodostuva sidoks on nimeltään  $\alpha$ -aryylieetterisidoks ( $\alpha$ -O-4). (Jääskeläinen & Sundqvist 2007, 88.)

### 3.2 Ominaisuudet ja reaktiot

Ligniinin kemiallinen rakenne, jota kuvissa 1-4 on esitetty, määrittää sen ominaisuuksien lisäksi myös puun kemiallisen käsittelyn aikana tapahtuvan käyttäytymisen. Sitä onkin mahdotonta eristää puusta ilman sen rakenteen osittaista hajoamista. Puussa esiintyvän luonnollisen aromaattisen hiilivedyn molekyylikoosta onkin esitetty useita eri versiota, mutta sen on havaittu olevan tyypillisesti  $1000 - 100\,000 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ , jonka perusteella yhdessä ligniinimolekyylissä olisi kiinnittyneenä toisiinsa  $5 - 500$  kuvassa 1 esitettyä monomeeriyksikköä. (Jääskeläinen & Sundqvist 2007, 88-91.)

Luonnon polymeerin ominaisuudet ja reaktiivisuus muiden yhdisteiden kanssa riippuvat sen sisältämistä funktionaalisista ryhmistä. Reaktiivisuuden kannalta tärkeimmät funktionaaliset ryhmät ovat hydroksyyli-ryhmät (fenoliset ja alifaattiset), karbonyyli-ryhmät (aldehydit ja ketonit) ja metoksyyli-ryhmät. Puussa esiintyvä niin sanottu natiivi ligniini on käytännössä liukenematon orgaanisiin liuottimiin, mutta valkaistussa sellussa hapettunut ligniini voi olla vesiliukoista. (Jääskeläinen & Sundqvist 2007.)

#### 3.2.1 Ligniinin lasittumispiste

Lasittumispiste on se lämpötila, jossa kova ja lasimainen aine muuttuu joustavaksi. Sitä kuvataan  $T_g$  -arvolla, joka kuivalla ligniinillä on noin  $200\text{ }^\circ\text{C}$ : tta. Luonnossa esiintyvä hydrofobinen ligniini voi sitoa itseensä vain rajallisen määrän, noin 5 prosenttia, kosteutta. Tämän vuoksi sen lasittumispiste ei alene tasaisesti joka solukossa. Ligniinissä olevien metoksyyli-ryhmien määrä ja niiden aiheuttama haaroittuneisuus vaikuttaa materiaalin joustavuuteen. Mitä enemmän niitä on, sitä enemmän materiaali joustaa. Tämä aiheuttaa myös alhaisemman lasittumislämpötilan. Toisaalta välilamellisissa olevassa ligniinissä metoksyyli-ryhmiä on vähän ja siellä ligniiniä on eniten, joten välilamellin ligniini määrittää sen lasittumislämpötilan. Esimerkiksi lämmitettäessä puuta yli  $170\text{ }^\circ\text{C}$ : n lämpötilaan, siitä tulee taipuisa ja helposti muokattava juuri välilamellin pehmenemisen myötä. Kun taivutettua puuta viilennetään se säilyttää taipuneen muotonsa. Tätä ominaisuutta hyödynnetään muun muassa vanerin muotopuristamisessa. Ligniinin korkea lasittumislämpötila ja hydrofobisuus ovat syitä, minkä takia ligniini määrittää mekaanisen massanvalmistukseen käytettävän korkean lämpötilan, joka on  $50 - 100\text{ }^\circ\text{C}$ : tta. Ligniini vaatii pehmetäkseen suuremman lämpötilan verrattuna soluseinän hemiselluloosiin. (Jääskeläinen & Sundqvist 2007, 127-129.)



### 3.2.2 Ligniinin absorboituvuus ja liukenevuus

Ligniinirakenteet absorboivat voimakkaasti säteilyä, jonka seurauksena kyseisistä rakenteista koostuva materiaalin pinta hajoaa muita rakenteita herkemmin. Puu haurastuu auringon valossa ligniinirakenteiden vaurioitumisen seurauksena. Tämä voidaan havaita puun tummumisena. (Jääskeläinen & Sundqvist 2007, 117.)

Ligniiniin voi muodostua kemiallisen käsittelyn aikana esimerkiksi happoryhmiä. Muodostuvien happoryhmien lukumäärään vaikuttaakin, miten puuainesta käsitellään. Sulfaattikeitossa ligniinin liukenemisen on havaittu tapahtuvan kolmessa vaiheessa. Ensimmäisessä uutovaiheessa ligniinin liukeneminen tapahtuu hitaasti, sillä kuidun sisälle imeytynyt keittoliuos (valkoliipeä) uuttaa S<sub>2</sub>-rakenteen pienimolekyylisiä ligniinirakennetta. Bulkkidelignifioitumisvaiheessa lämpötilan noustessa yli 140 asteeseen ligniini hajoamisnopeus on suurta. Tässä keiton aikana tapahtuvassa vaiheessa suurin osa ligniinistä liukenee mustalipeään, sillä myös puu aineksen välilamellit alkavat liueta keittokemikaalien vaikutuksesta. (Jääskeläinen & Sundqvist 2007, 90; Isotalo 2004, 66-67.)

Jäännösdelignifioitumisessa ligniinin liukenemisen reaktionopeus hidastuu, jolloin myös hiilihydraatteja alkaa liueta enemmän keittokemikaaleihin. Tämän vuoksi liiallisen keiton seurauksena menetetään nopeasti saantoa. Bulkki- ja jäännösdelignifionti vaiheessa ligniinipolymeerit hajoavat pienemmiksi osiksi, jotka liukenevat keittokemikaaleihin natriumsuoloina. Keittovaiheen edistyessä alkaa tapahtua myös kondensoitumisreaktioita, joiden seurauksena muodostuu alkalikäsittelyssä katkeamattomia hiili-hiili –sidoksia. Ne muodostuvat ligniinin ja hiilihydraattien välille. Näiden reaktioiden vuoksi ligniinin poistoa ei suositella keiton aikana suoritettavaksi, koska saanto heikkenee ja niiden muodostuminen vaikeuttaa valkaisua. (Jääskeläinen & Sundqvist 2007, 90; Isotalo 2004, 66-67.)

### 3.3 Käyttökohteet nyt ja tulevaisuudessa

Ligniiniä hyödynnetään Suomen metsäyhdistyksen (2018) ja Juri Volaman tekemän teknologiaselvityksen (2012) mukaan selluteollisuuden voimanlähteenä ja polttoaineena. Lisäksi sitä käytetään Volaman (2012) mukaan kemikaalien lisäaineina ja

bioenergiantuotannossa. Ligniini onkin korkean lämpöarvon omaava biopolttoaine, joka voidaan toimittaa jauheena tai pelletteinä. Ligniini soveltuu Belgacem ja Pizzin (2016) mukaan käytettäväksi myös nestemäisten polttoaineiden seassa (Volama 2012; Suomen metsäyhdistys 2018; L KnowPulp versio 16.0.2017, E.; Belgacem & Pizzi 2016, 87.)

Teollisesti valmistettua ligniiniä on kaavailtu Volaman (2012) mukaan fenolin, fenolihartsin ja fenolipohjaisten liimojen raaka-aineeksi. Valmetin (2018) ja Volaman (2012) mukaan ligniini solveltuisi myös polymeerisovelluksiin muovin raaka-aineena. Valmetin (2018) innovaatioiden mukaan ligniiniä nähdään hiilikuitutuotteissa niin sanotusti ”vihreänä hiilikuituna”. Sulfaattiligniini voisikin toimia raaka-aineena hiilikuidulle, jota käytetään muun muassa ilma- ja autoteollisuudessa, tuulivoimaloissa ja urheiluvälineissä. Valmet (2018) näkee vesiliukoisen sulfonoidun ligniinin ominaisuuksien perusteella soveltuvan hyvin moniin eri puhdistus sovelluksiin. Lisäksi LignoBoostilla valmistettu puhdas ja hajuton ligniini olisi hyödynnettävissä erilaisissa kuluttajatuotteissa. (Lignin separation 2018; Volama 2012.)

Miktechin teknologiaselvityksen (Volama 2012) mukaan ligniiniä voitaisiin helposti soveltaa myös korkea-arvoisissa tuotteissa, kuten huonekaluissa ja rakennusteollisuuden puumaisissa tuotteissa, jotka olisi valmistettu uudella tavalla. Kurjen (2005) mukaan lignosulfaatit sopisivat bitumin pölynsidonta-aineeksi, vaikka kova rankka sade voisi tuhota pölynsidontakyvyn. (Volama 2012; Kurki 2005, 9.)

## 4 HIILIDIOKSIDISAOSTAMINEN

### 4.1 Yleistä

Hiilidioksidi on myrkytön ja palamaton kaasu, joka ominaisuuksien puolesta soveltuu Vaisalan (2013) mukaan hyvin esimerkiksi sammutusvälineeksi. Sitä hyödynnetään teollisuudessa laajasti muun muassa vedenpuhdistuksessa, karbonaattien valmistuksessa ja metalliteollisuudessa. Näissä sovelluksissa sitä käytetään pH:n säätämiseen prosessin toimivuuden kannalta sopivaksi, jotta epäpuhtaudet voidaan poistaa. Esimerkiksi Freeport Cobalt Oy (ent. OMG Kokkola Chemicals) hyödyntää hiilidioksidia syöttämällä sitä kobolttirikasteeseen, jolloin saostustuotteena saadaan kobolttikarbonaattia. Myös Norilsk Nickel Oy hyödyntää hiilidioksidia puhtaiden sulfaattien, hydroksikarbonaattien ja hydroksidien valmistusprosesseissa. Hiilidioksidin (Kemira 1998 ja 2018; Niemi 2008; Norilsk Nickel Harjavalta Oy 2018; Vaisala, 2013.)

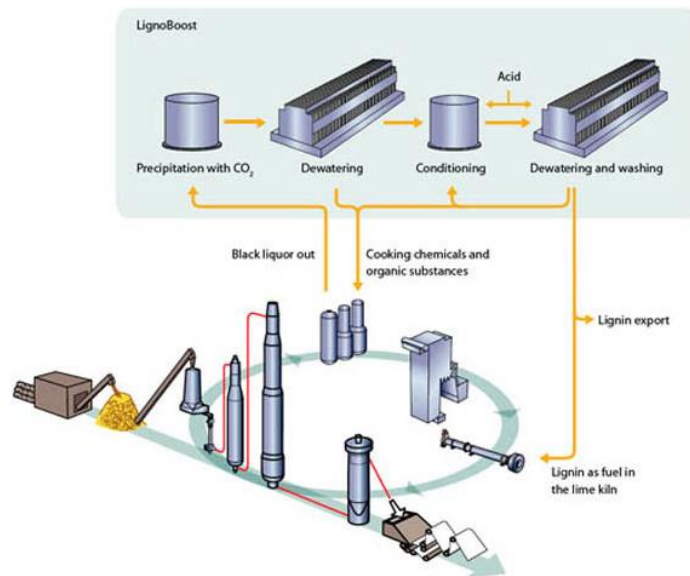
Varsinaisesti hiilidioksidisaostuksesta mainitaan vain ligniinin saostamiseen liittyvien kaupallisten prosessien ja erilaisten pilot- hankkeiden yhteydessä, sillä ligniini voidaan saostaa mustalipeästä hapottamalla. Erotuslaitteistoja ovat esimerkiksi LignoBoost ja Noram LignoForce, mutta niiden toimintaperiaate on kuitenkin lähes samanlainen. Mustalipeä tehdään riittävän happamaksi alentamalla pH hiilidioksidilla noin 9-10 välille, jonka seurauksena ligniini partikkelit sakkautuvat. Alennettaessa mustalipeää alle 11 olevaan pH-arvoon, ligniinin mukana saostuu täysin pelkistyneitä rikkiyhdisteitä sekä muita helposti haihtuvia rikkiyhdisteitä, kuten rikkivety, metyyli merkaptania ja dimetyylisulfidia. Nämä ovat haitallisia ihmisille, joten niistä pyritään pääsemään eroon lopputuotteelle halutun puhtauden vuoksi. (Lamfeddal ym. 2016; LignoBoost process 2018.)

### 4.2 LignoBoost

LignoBoost on Innventian kehittämä, mutta Valmet Oyj:n omistama teknologia ligniinin erottamiseksi mustalipeästä. Se kehitettiin sellutehtaan toimintatehokkuuden parantamiseksi. (Tomani 2010; LignoBoost process 2018.)

Soodakattiloiden rajallinen lämpökuorma perustuu mustalipeän kuiva-ainepitoisuuteen ja sen sisältämien komponenttien korkeaan lämpöarvoon. Kuten jo todettua havupuun sisältämästä kuiva-aineesta on noin 35 %: a ligniiniä. Täysin kuivan ligniinin lämpöarvo on noin 26 MJ/Kg. Kun LignoBoostin avulla erotetaan ligniiniä mustalipeästä, alennetaan polttoon menevän mustalipeän lämpöarvoa. Hyödyntämällä kyseistä teknologiaa, voidaan siis nostaa soodakattiloiden käyttöastetta ja samalla koko tehtaan tuotantokapasiteettia. Bonuksena teknologia mahdollistaa uuden biopolttoaineen, ligniinin, tuotannon, jolla voidaan korvata fossiilisten polttoaineiden käyttö meesauuneissa. (LignoBoost process 2018; Wallmo, Wimby & Larsson 2009.)

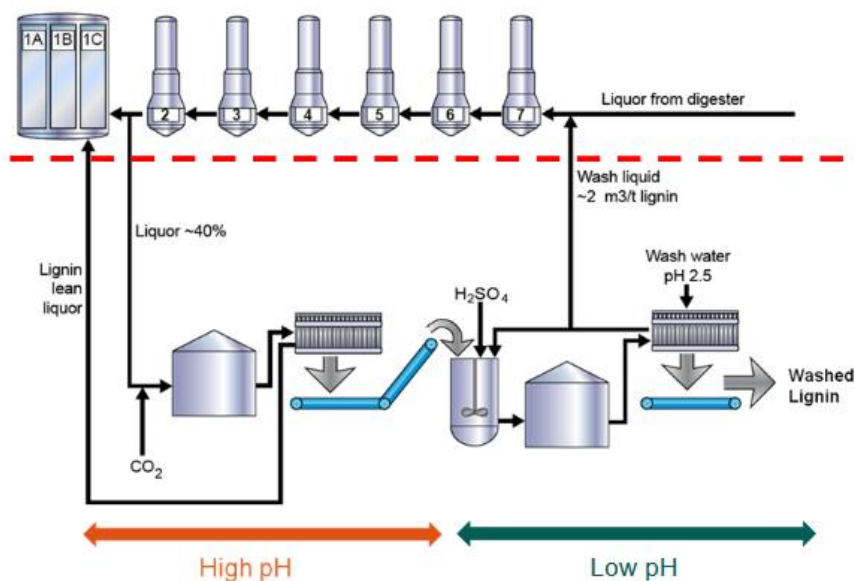
Teknologian avulla mustalipeästä erotetaan sellutehtaan haihduttamalla ligniiniä kuvion 2 mukaisesti. Prosessi aloitetaan haihduttamon mustalipeän kuivatussarjan keskivaiheelta, jossa mustalipeän kuiva-ainepitoisuus on noin 35-45 %: a. Kyseinen mustalipeä siirretään putkia pitkin säiliöön, johon syötetään hiilidioksidikaasua pH:n alentamiseksi, jotta ligniini alkaa saostua. (LignoBoost process, 2018.)



KUVIO 2. LignoBoost -laitteiston prosessikaavio (LignoBoost process 2018).

Hiilidioksidikäsitteilyn jälkeen mustalipeä johdetaan tasaussäiliöön, josta se kulkeutuu ensimmäiseen puristusvaiheeseen, jonka tarkoituksena on poistaa vettä kuiva-ainepitoisuuden nostamiseksi. Köyhdytetty vähäligniininen mustalipeä ja sen sisältämät keittokemikaalit palautuvat ensimmäisen puristinosan jälkeen takaisin soodakattilaan vähemmällä lämpökuormalla. Saostumisprosessiin hiilidioksidiin liittyvää osiota voidaan

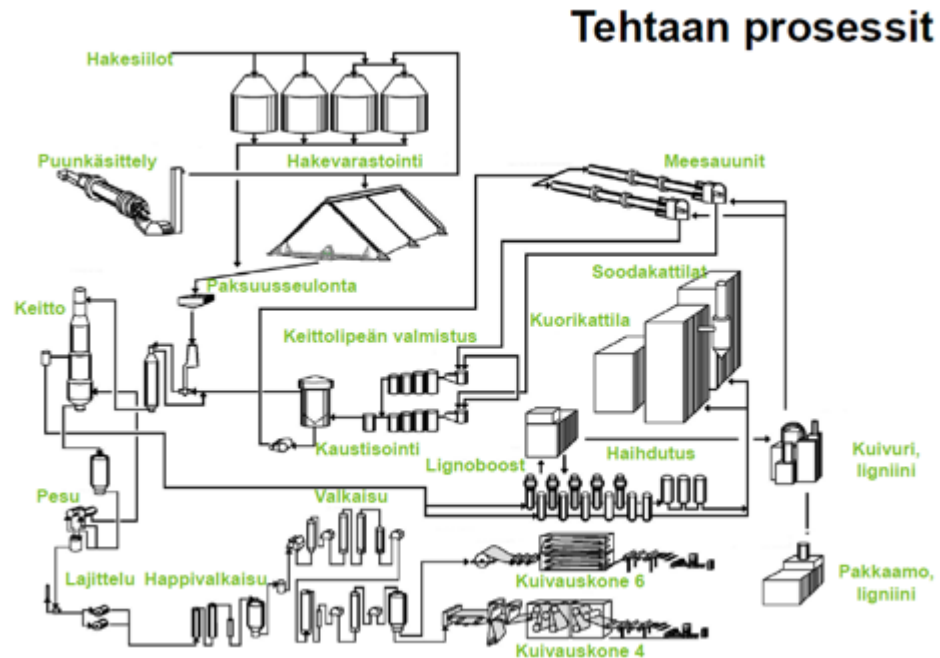
kuvion 3 avulla kuvata hieman tarkemmin. (Karlsson 2014; LignoBoost process 2018; KnowPulp versio 16.0.2017, E; Wallmo, Wimby & Larsson 2009.)



KUVIO 3. LignoBoost prosessi. (Wallmo, Wimby & Larsson 2009, 5.)

Kuvion 3 mukaisesti ensimmäisessä puristusvaiheessa talteen jäänyt suodinkakku lietetään prosessiteknisistä syistä voimakkaaseen rikkihappoon ennen varsinaista syrjäytysesua. Wallmon, Wimbyn ja Larssonin (2009, 23) mukaan ligniiniä ei ole suotavaa pestä ensimmäisen puristusvaiheessa. Ligniinin on mahdollista liueta herkästi takaisin pesuliuokseen, jolloin ligniinin saanto heikkenee. Happokäsittelyn tarkoituksena on muokata ligniinin liukoisuusominaisuuksia ja samalla poistaa epäpuhtauksia (lähinnä natriumia). Happokäsittelyn jälkeen ligniiniliete jatkaa matkaansa toiseen puristusvaiheeseen, jossa poistetaan edelleen vettä ja rikkihappoa. (Karlsson 2014; LignoBoost process 2018; KnowPulp versio 16.0.2017 E; Wallmo, Wimby & Larsson 2009.)

Toisessa puristinkäsittelyssä muodostunut ligniinikakku pestään syrjäytysesulla, jonka jälkeen ligniini kuivataan hapettomissa olosuhteissa. Kuivauksesta ligniini siirretään putkia pitkin joko meesauuneille poltettavaksi tai esimerkiksi kuvion 4 mukaisesti pakkaamolle, jossa kuiva biotuote pakataan. Pakkaamolta tuote on valmiina lähdessä kohti odottavaa asiakasta. (Karlsson 2014; LignoBoost process 2018; KnowPulp versio 16.0.2017 E; Wallmo, Wimby & Larsson 2009.)



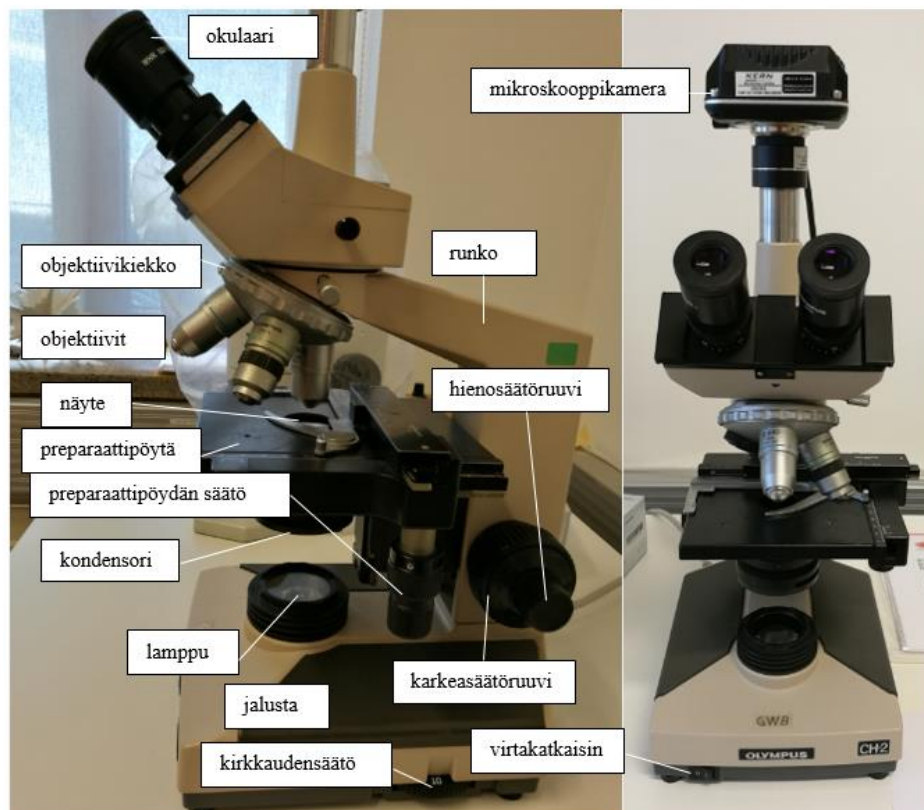
KUVIO 4. Sunilan tehtaan prosessikaavio (Sunilan tehtaan esittely, 2018).

Useita tekijöitä on huomioitava LignoBoostia optimoidessa mahdollisimman hyväksi. Esimerkiksi ensimmäisen puristinvaiheen tehokkuus on havaittu hyvin tärkeäksi koko prosessin kannalta, sillä pienikin määrä mustalipeää suodinkakussa lisää hapon kulutusta happopesun aikana. Suodinkakkujen kuiva-ainepitoisuutta voidaan kasvattaa mekaanisten puristuksen ja ilmapuhalluksen avulla. Taloudellisuuden ja ympäristön kannalta hyvä vaihtoehto on kierrätetyn pesuvien käyttö ensimmäisen ja toisen puristusvaiheen välissä, sillä se vähentää prosessissa tuoreen nesteen käyttöä. (KnowPulp versio 16.0.2017 E.)

Stora Enson innovaatiokeskuksessa työskentelevän Maria Björkin (2018) kemiallista saostumisperiaatetta ei vielä tarkkaan tiedetä. Siitä huolimatta LignoBoostissa saostukseen ja ligniinin partikkelikokoon vaikuttavia tekijöitä on Karlssonin (2014, 73-105) mukaan useita. Moilasan (2018) ja Henrikssonin (2018) mukaan ne tiedostetaan hyvin, muttei niiden vaikutusta tiedetä riittävän tarkasti. (Björk 2018; Karlsson 2014, 73-105; Moilanen 2018; Henriksson 2018).

## 5 VALOMIKROSKOOPPI

Eräs laboratoriossa näytteen tarkkailuun käytettävä apuväline on mikroskooppi. Kuvan 5 mukainen valomikroskooppi on toimintaperiaatteeltaan melko monimutkainen optinen laite, jossa on useita linssejä. Laitteen tarkoitus on suurentaa voimakkaasti tarkasteltavaa näytettä, jotta sen rakennetta ja koostumusta voidaan tarkastella halutulla tarkkuudella. (Wiley, Sherwood & Woolverton 2009.)



KUVA 5. Käytetty valomikroskooppikamera- yhdistelmä osineen.

Valomikroskoopin rakennetta ja toimintaperiaatetta on esitetty yksinkertaistettuna kuvan 5 avulla. Valomikroskoopin jalustassa kiinni oleva lamppu toimii valonlähteenä. Valo kulkee kondensorin läpi, joka kohdistaa valon yhdensuuntaisiksi säteiksi kohti objektiivia. Valon säteet kulkevat preparaattipöydälle asetetun objektilasille levitetyn näytteen läpi ennen objektiiviin saapumista. Objektiivin tehtävänä on suurentaa voimakkaasti näytteen läpi kulkenneet yhdensuuntaiset valonsäteet. Erilaisia näyteitä tarkastellaan erilaisilla tarkkuuksilla, joten objektiiveja on yleensä mikroskoopissa useita. Kuvan 5 laitteessa oli kolme erisuuruista objektiivia, joiden suurennuskertoimet olivat 10X, 20X ja 40X. Objektiivin muodostama primäärinen kuva muodostuu ennen

okulaaria. Tuota primääristä kuvaa tarkastellaan normaalisti paljaalla silmällä okulaarin läpi. Tarkasteltava kuva on todellisuudessa valekuva. (Randall 2018; Wiley, Sherwood & Woolverton 2009.)

Mikroskoopin muodostama kokonaissuurennus tarkasteltavasta näytteestä on objektiivin ja okulaarin suurennuskertoimien tulo. Esimerkiksi jos mikroskoopissa on käännettynä paikalleen 10X objektiivi ja käytetään 10X okulaaria, on kokonaissuurennus 100X. Mikroskoopilla näytettä ei voida suurentaa rajattomasti, sillä sen erotuskyky riippuu käytetyn valon aallonpituudesta ( $\lambda$ ) ja käytetyn objektiivin ja kondensorin numeerisesta apertuurista (NA). Numeerinen apertuuri voidaan määrittää kaavan 1 mukaisesti. (Randall 2018; Wiley, Sherwood & Woolverton 2009.)

$$NA = n \cdot \sin \theta \quad (1.)$$

Kaavassa 1  $\theta$  on kulma, jossa valo kohteesta päätyy objektiivilinssiin ja  $n$  on väliaineen taitekerroin.

Ilman taitekerroin on 1, joten ilmaa väliaineena käyttävän linssin numeerinen apertuuri on alle 1. Mikroskoopin erotuskykyä voidaan parantaa lisäämällä esimerkiksi immersio-öljyä linssin ja tarkasteltavan näytteen väliin. Tyypillisesti mikroskoopin maksimi erotuskyky on 0,2  $\mu\text{m}$  luokkaa. Se voidaan laskea tarvittaessa kaavan 2 avulla, missä  $d$  on mikroskoopin maksimi erotuskyky,  $\lambda$  on käytettävän valon aallonpituus,  $NA_{OBJEKTIIVI}$  on objektiivin numeerinen apertuuri, ja  $NA_{KONDENSORI}$  on kondensorin numeerinen apertuuri. (Wiley, Sherwood & Woolverton 2009.)

$$d = \frac{\lambda}{NA_{OBJEKTIIVI} + NA_{KONDENSORI}} \quad (2.)$$



## 6 KERN MICROSCOPE VIS – OHJELMA

Tässä työssä objektiivin läpi tarkasteltava suurennos kulkee kameran linssien kautta kameran varjostimelle. Varjostimelle muodostuvaa kuvaa voidaan tarkastella tietokoneella, sillä kamera on yhdistetty tietokoneeseen erillisellä kaapelilla. Näin ollen tietokoneen ruudulle heijastettu kuva on siis valekuva. Kuvaa tarkastellaan KERN - valmistajan tietokoneohjelman avulla, joka on myös kameran valmistaja.

Tietokoneohjelmalla voidaan ohjata kameran toimintaa tarkemmin. Sillä voidaan suurentaa tietokoneen ruudulla nähtävä mikroskooppikuva jopa 800-kertaiseksi. Mikroskoopin objektiivina käytettiin suurennoskerrointa 10X. Näin ollen maksimi suurennos olisi 8000-kertainen. Kameran toiminta kuitenkin heikkenee käytettäessä liian suuria suurennoksia. Ohjelman avulla voidaan mikroskooppiin liitetyllä kameralla tallettaa joko yksittäisiä kuvia, tehdä sarjakuvausta tai tallentaa videota. Otetut tallenteet voidaan ohjelmistolla käsitellä perinteisillä kuvanmuokkaustyökaluilla (kuva 6) ja niitä voidaan analysoida. (KERN & SOHN GmbH, 2016.)



Use the ribbon tab **Format** to process images:

- Select measurements shapes;
- Pan around the image;
- Change image parameters;
- Apply different filters to the image;
- Rotate images;
- Crop Image;
- Resize/Resample image.

KUVA 6. Hyödynnettävät kuvanmuokkaustyökalut. (KERN & SOHN GmbH, 2016.)

Kyseinen ohjelma soveltuisikin useisiin eri laboratorioihin, sillä sarjakuvausominaisuutta voisi hyödyntää esimerkiksi elävien bakteerinäytteiden tarkasteluun.

## 7 KOKEELLINEN OSA

Opinnäytetyön tarkoituksena oli kehittää kokonaan uusi lietenäytteelle soveltuva määrittämenetelmä. Parhaimmillaan sillä saadut tulokset korreloisivat sekä online-mittarin tulosten kanssa, että Sunilassa säädettäviin ajoparametreihin. Käytetty laiteyhdistelmä koostui OLYMPUS valmistajan CHS-mallisesta valomikroskoopista, johon oli liitetty KERN valmistajan ODC832 –mikroskooppikamera. Laiteyhdistelmä oli yhdistetty tietokoneeseen, johon asennetulla KERN Microscope VIS –ohjelmistolla voitiin tarkastella mikroskoopilla suurennettua kuvaa ja ohjata kameran toimintaa.

Visuaalisen menetelmän kehittämiseksi oli tarvetta Sunilan laboratoriossa. Tavoitteena oli luoda tästä määrittästavasta rutiininomainen ja toimiva menetelmä, jolla voitaisiin tarpeen tullen tarkastella online-mittarin toimivuutta tavallisessa ajotilanteessa ja erityisesti ongelmatilanteissa. Menetelmän lähtökohtana oli kehittää siitä sellainen, että se olisi mahdollisimman yhteneväinen prosessiolosuhteiden kanssa. Tarkat mittaus- ja määrittämenetelmät sisältävät yritykselle elintärkeitä tietoja, joten ne ovat tämän vuoksi luottamuksellisia. Itse kehitetyllä menetelmällä analysoitiin prosessista tarkasti määritellyistä kohdista A ja B otettuja lietenäytteitä.

### 7.1 Visuaalinen tarkastelu mikroskooppikameralla

#### 7.1.1 Näytteen valmistelu

Prosessimittaus tapahtuu laimentamattomana suoraan putkesta, joten laboratoriossa näytettä ei myöskään saisi laimentaa. Laboratoriossa jo aikaisemmin tehtyjen esitestien perusteella tumma lietenäyte tulisi laimentaa, jotta sitä pystyisi tarkastelemaan mikroskoopilla. Menetelmän kehitysvaiheen alussa kokeiltiin pipetoimalla erilaisia määriä raakanäytettä pieneen määrään ionivaihdettua vettä. Paras laimennostulos saatiin pipetoimalla X – Y verran lietenäytettä Z tilavuuteen ionivaihdettua vettä. Näyte B rajasi laimennokseen käytettävän näyttemäärän, joka oli tilavuudeltaan X. Näyte B meni herkästi hyvin tummaksi, jolloin mikroskoopilla ei voinut erottaa partikkeleita tarkasti. Näyttemäärä X valikoituikin sopivaksi näyttemääräksi myös toisen laboratoriossa kehitetyn menetelmän pohjalta.

Prosessista saapuvat näytteet olivat lämpimiä. Jotta näytteen mittaolosuhteet olivat samat kuin online-mittauksessa, tuli laimennos tehdä mahdollisimman pian näytteen saapumisesta. Tämän jälkeen laimennetusta näytteestä siirrostettiin kaksi tippaa objektilasille eri kohtiin. Näiden kahden näytetippojen päälle levitettiin peitinlasit.

### **7.1.2 Kuvan ottaminen**

Mikroskooppikameralla otettiin kuvia valmistajan erillisten ohjeiden mukaan (KERN & SOHN GmbH 2016). Jokaisesta näytteestä päätettiin ottaa 3 – 7 kuvaa, jotka tallennettiin omaan tiedostokansioonsa nimellä. Sopivan tallennustavan avulla pystyi seuraamaan mahdollista viivettä näytteen saapumisen ja kuvan ottamisen välillä. Lisäksi kuvien jäljitettävyys helpottui. Objektilasin pinnalta mikroskooppilasit otettiin varovaisesti pois paperin avulla. Objektilasille levitetty näyte hävitettiin yleisten laboratorion ohjeiden mukaisesti kuvien ottamisen jälkeen. Raakanäyte hävitettiin, kun siitä oli tehty mittaukset myös laser diffraktio -menetelmällä.

### **7.1.3 Kuvien tulkinta**

Kuvien tulkinta suoritetaan niin sanotusti paljaalla silmällä vertailemalla kahdesta näytepisteestä otettuja kuvia keskenään. Partikkelikokoon vaikuttavia tekijöitä testattaessa, näytteistä otettuja kuvia verrattiin saman näytepisteen sisällä eri aikaväleillä.

## **7.2 Partikkelikokojakauman määrittäminen**

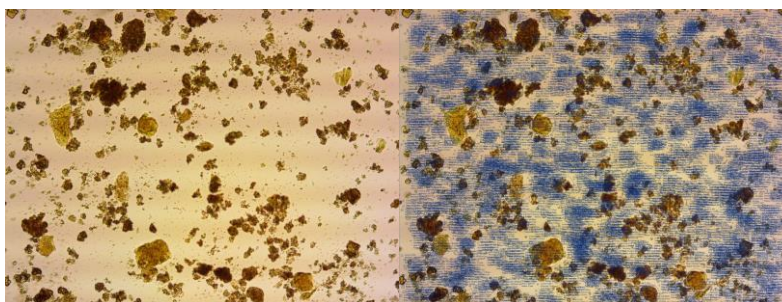
Tässä opinnäytetyössä oli tarkoitus testata ohjelman soveltuvuutta ligniini partikkelikoon määrittämiseen. Sitä hyödynnettiin yksittäisten kuvien ottamiseen ja kuvista määritettiin niissä esiintyvien partikkelien kokoa ja lukumäärää. Menetelmän toisessa vaiheessa tallennetusta kuvasta analysoitiin partikkeleita tarkemmin KERN Microscope VIS -ohjelmistolla. Analysointi suoritettiin kuvankäsittelymäisesti ja siitä kertynyt data siirrettiin EXCEL-tiedostoksi. EXCEL -ohjelmistolla määritettiin havaittujen partikkelihavaintojen lukumäärän perusteella muun muassa ligniinipartikkelien halkaisijoiden keskiarvoa sekä havaittujen partikkeleiden kokojakaumaprosenttia. Tuloksia verrattiin online-mittarin tuloksiin.

### 7.2.1 Ohjelmiston kalibrointi

Kalibrointi suoritettiin ensimmäisellä kerralla, kun ohjelmistoa käytettiin. Kalibroinnissa hyödynnettiin A kokoista standardimittaa. Standardimittakuva terävöitettiin ja kuva zoomattiin 200-prosenttiseksi, jotta mitan piirtäminen viivalla mitan reunasta reunaan olisi mahdollisimman tarkka. Kalibroitiviivan perusteella tietty pikselimäärä vastasi A kokoista mitta. Kalibroinnin tulokset tallennettiin nimellä, jotta samaa kalibrointia voitiin käyttää jokaisen kuvan analysoimiseksi. Kalibroititulosta voi pitää luotettavana, sillä se pohjautui standardimittaan.

### 7.2.2 Kuvien analysointi

Saman näytepisteen kuvista pyrittiin valitsemaan sopivin otos, joka kuvasi mahdollisimman hyvin mikroskoopilla nähtyä partikkelikokojakaumaa. Kuva avattiin ohjelmistolla, jonka jälkeen kuva terävöitettiin Sharpen –työkalulla. Sitten valittiin kalibrointitapa, jolla ohjelmisto pystyi muuntamaan pikselit mikrometreiksi. Kalibroinnin asettamisen jälkeen analysoinnissa tehtiin oletamus, että kaikki havaitut partikkelit olisivat pallonmuotoisia. Analysointityökaluksi valikoitui ”Circle by Diameter”, sillä partikkelin rajaus hiirellä oli sen avulla helpointa ja nopeinta. Kuvassa jokainen silmällä luotettavasti näkyvä partikkeli rajattiin yksitellen läpi mahdollisimman huolellisesti. Rajauksen jälkeen ohjelmisto ilmoitti rajatun kappaleen viereen seuraavia asioita; monesko datapiste on kyseessä, piirretyn ympyrän piirin pituuden, pinta-alan ja säteen pituuden. Kuvassa 7 esimerkki kuvasta, millaiseksi kuva muodostuu analysoinnin jälkeen. Tämän vuoksi analysointi oli aloitettava oikeasta yläreunasta tai oikeasta alareunasta.



KUVA 7. Sama mikroskooppikuva mikroskopointihetkellä ja analysoinnin jälkeen.

Kuvan analysoinnin perusteella ohjelmisto pystyi osoittamaan partikkelit 0,01 mikrometrin tarkkuudella. Valitsemalla kuvan zoomiksi kuvasta 141 -prosenttinen suurennos havaittiin olevan helpointa rajata partikkelit tarkasti, kun kuvassa oli paljon partikkeleita, kuten kuvassa 7. Tuon tarkemman suurennoksen käyttäminen kuvan analysoinnissa ei ollut mahdollista kuvien pikselöitymisen myötä. Sopivaa suurennusta käyttämällä pienimmätkin partikkelit, joiden halkaisija oli yhden mikrometrin luokkaa, voitiin analysoida tarkasti. Näin ollen täysin tekijästä johtuva virhemarginaali pienentyi. Analysoinnin tarkkuuden voidaan todeta olevan riippuvainen muun muassa tekijän käden vakaudesta, näkökyvystä, huolellisuudesta ja ennen kaikkea kärsivällisyydestä. Yhden kuvan huolellisesti suoritettuun analysointiin kului aikaa 1 – 3 tuntia. Tämän jälkeen kuvatiedosto tallennettiin EXCEL-muotoon jatkoanalysointia varten.

### 7.2.3 Analysointi EXCEL –ohjelmistolla

Prosentuaalista kokojakaumaa varten analysointi aloitettiin laskemalla erikseen tiettyihin kokoluokkiin kuuluvat havaintolukumäärät. Tarkasteltavat kokoluokat olivat samoja kuin kuivan ligniinin partikkelikoon tarkastelussa. Excelillä pystyttiin järjestelmään havainnot suuruusjärjestykseen suurimmasta pienimpään, jotta havainnot olisi helpompi laskea kokoluokittain. Prosentuaalinen kokoluokkaosuus voitiin laskea kaavan 3 mukaisesti.

$$\text{kokoluokkaosuus prosentti} = \frac{\text{kokoluokan havaintolukumäärä}}{\text{havaintojen kokonaislukumäärä}} \cdot 100\% \quad (3.)$$

Havainnoista laskettiin lisäksi myös partikkelikokojen keskiarvo (AVERAGE) ja otoskeskihajonta (STDEV.P) pinta-alan, halkaisijan ja piirin suhteen. Tämä oli hyvä selvittää, sillä kaikki tutkimustieto ligniinistä oli uutta ja tärkeää. Jokin niistä saattaisi korreloida online-mittarin tulosten kanssa. Samalla saataisiin tietoa kehitetyn menetelmän tarkkuudesta ja luotettavuudesta. Analysointituloksia verrattiin online-mittaus tuloksiin.

## **8 MENETELMÄN TESTAUS LIGNIININ PARTIKKELIKOKOON VAIKUTTAVILLA TEKIJÖILLÄ**

Työn tavoitteena oli selvittää käytettävien ajoparametrien vaikutusta ligniinin partikkelikokoon, ja nämä partikkelikokoon liittyvät ajoparametrien muutokset voitaisiin havaita laboratoriossa tehtävillä analyyseillä. Kokeellisesti partikkelikokoon vaikuttavia ajoparametreja muuttamalla yritettiin saada selvyyttä, miten visuaalinen menetelmä reagoi ajoparametrien muutoksiin. Laboratoriossa testattiin kokeellisesti kolmea partikkelikokoon vaikuttavaa tekijää neljässä vaiheessa. Partikkelikokoon vaikuttavia tekijöitä testattaessa näytteistä otettuja kuvia verrattiin saman näytepisteen sisällä eri aikaväleillä. Tuloksia verrattiin online-mittariin. Tarkempi testaustapa, kuten siihen käytetyt ajoparametrit, ja niihin tehdyt muutokset ovat luottamuksellisia. Niitä ei sen vuoksi ole kuvattu tämän tarkemmin.

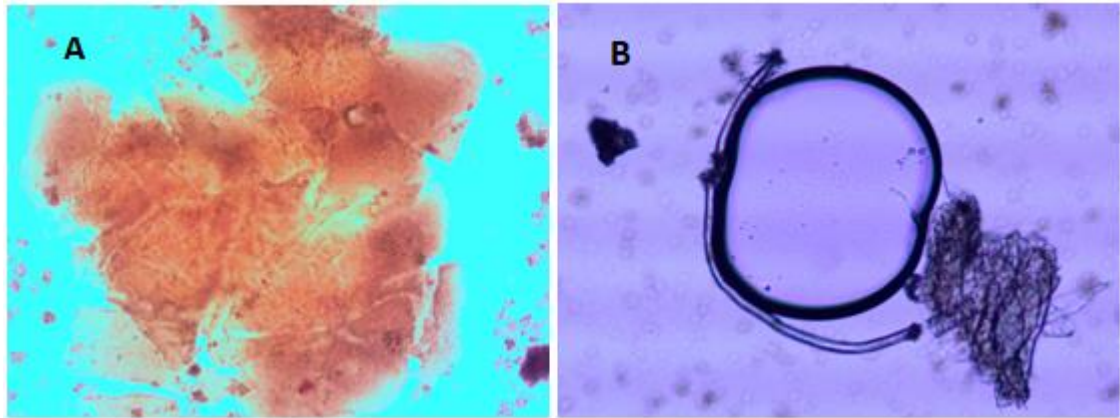
## 9 TULOKSET

Tässä osiossa esitetään kaksiosaisen visuaalisen menetelmän tuloksia, jotka ovat peräisin esitesteistä, menetelmän kehityksestä ja partikkelikokoon liittyvien ajoparametrien testauksesta. Mikroskooppi-kameran avulla saatiin opinnäytetyö aikana taltioitua kuvia 57 eri lietenäytettä. Kokonaiskuvamääräksi muodostui noin 171 - 399 kuvaa, sillä jokaisesta näytteestä tallennettiin 3 - 7 kuvaa. Mikroskooppikuvista analysoidut partikkelikokotulokset ovat peräisin aikaväliltä 5.2 – 22.2.2018. Ajanjakson aikana kävi nopeasti selväksi, ettei menetelmä sovellu rutiininomaiseen nopeatahtiseen laaduntarkkailuun. Partikkelikokoon vaikuttavista tekijöistä testattiin kolmea erilaista. Salassapitosopimuksen mukaan saadut tulokset ovat luottamuksellisia ja ne käsitellään julkisessa versiossa sen mukaisesti.

### 9.1 Mikroskooppikuvat

Jokainen prosessista otettu näyte on aina hieman erilainen, joten sopivan näytemäärän löytämiseksi tuli menetelmän luontivaiheilla siirrostaa erimääriä näytettä sentrifugiputkiin. Objektilasille levitettävä näytemäärä pysyi vakiona koko menetelmän ajan. Sopiva näytemäärä löytyi lopulta toisen laboratoriossa kehitetyn määritysmenetelmän pohjalta, jolloin molempien kehitettyjen menetelmien vertailu oli mahdollista tehdä helpoksi.

Näytteen siirrostaminen näytepullosta objektilasille saattoi tuottaa ongelmia, joita ovat joko näytteen siirrostamisen huolellisuuteen ja ajankohtaan liittyvät ongelmat. Kuvassa 8 vasemmalla puolella oleva kuva edustaa näytettä, joka on siirrostettu liian myöhään. Näytepullosta sentrifugiputkeen siirrostettu näytemäärä ehti tasaantua ja osittain kiteytyä reilun ravistamisen jälkeen. Tämän ongelman ratkaiseminen oli yksinkertaista, sillä ongelma hävisi osittain, kun näyte siirrostettiin mahdollisimman pian ravistamisen jälkeen objektilasille.



KUVA 8. Näytteiden siirrostustamisen ongelmat.

Objektilasille siirrostamisen jälkeen näyte tulee kuvata mahdollisimman pian, sillä vastaavia ongelmia esiintyi viivästyneen kuvan ottamisen seurauksena, kuten kuvassa 8A. Lisäksi näytteen hävittäminen kuvan ottamisen jälkeen tulee tehdä välittömästi, jotta hävittäminen olisi helpompi suorittaa. Pian kuvan ottamisen jälkeen suoritettava näytteiden hävitys vähentää myös objektilasien naarmuuntumista, sillä niitä voidaan käyttää uudestaan huolellisen pesun jälkeen. Keskellä kuvaa 8B on havainnollistettu näytteessä olevien mahdollisten epäpuhtauksien lisäksi siirrostuksen huolimattaomudesta aiheutunut ilmakupla. Näytteen päälle lisättävä peitinlasi tuleekin asettaa huolellisesti näytteen päälle. Ilmakuplia saattoi myös muodostua huolellisesti lisätystä peitinlasista huolimatta. Analysoitujen kuvien perusteella syy johtui kasvaneen ligniinin partikkelikoon lisäksi, näytteessä esiintyneiden epäpuhtauksien lukumäärä tai jos näytettä oli siirrostettu liikaa.

Esitestien aikana esiintyi mikroskopointiin liittyvä ongelma, jota on havainnollistettu kuvassa 9.



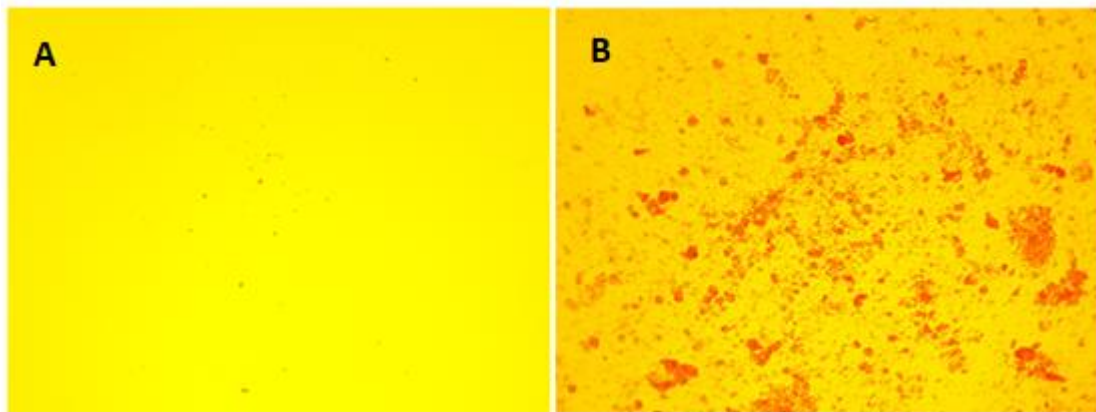
KUVA 9. Mikroskopointiin liittyvä ongelma.

Kuvat 9A, 9B ja 9C on tallennettu samasta prosessinäytteestä. Ne ovat lähes samasta kohtaa näytettä ja niissä on käytetty samaa objektiivia kuin jokaisessa ligniinistä otetusta



kuvasta, mutta niiden ottamiseen on käytetty hyväksi mikroskoopin tarkennuksessa hienosäätöä. Kuvassa 9A on tarkennettu ruudulle sopivaksi, jolloin voidaan havaita selvästi siinä näkyvät partikkelit. Taustalla voidaan havaita muiden partikkelien sumeita ääri viivoja. Hienosäätöä aavistuksen tarkentamalla ne tulivat esiin kuvan 9B mukaan. Aiemmin kuvassa 9A näkyneet partikkelit hävisivät näkökentästä, mutta taustalle muodostui yhä uudenlaisia sumeita mahdollisten partikkelien ääri viivoja. Hienosäätöä edelleen hieman korjaamalla tulivat kuvassa 9C havaittavat yhä hieman suuremmat partikkelit.

Kuvassa 10 on esitetty mikroskooppikuvat molemmista näytepisteistä. Kuva 10A on peräisin näytepisteestä A ja kuva 10B on näytepisteestä B. Kuvan 10 perusteella voidaan havaita näytteen B sisältävän määrältään ja kooltaan enemmän partikkeleita kuin näytepisteessä A. Näytteen B kuvista analysoidut partikkelit olivat kooltaan suurempia kuin näytepisteessä A.

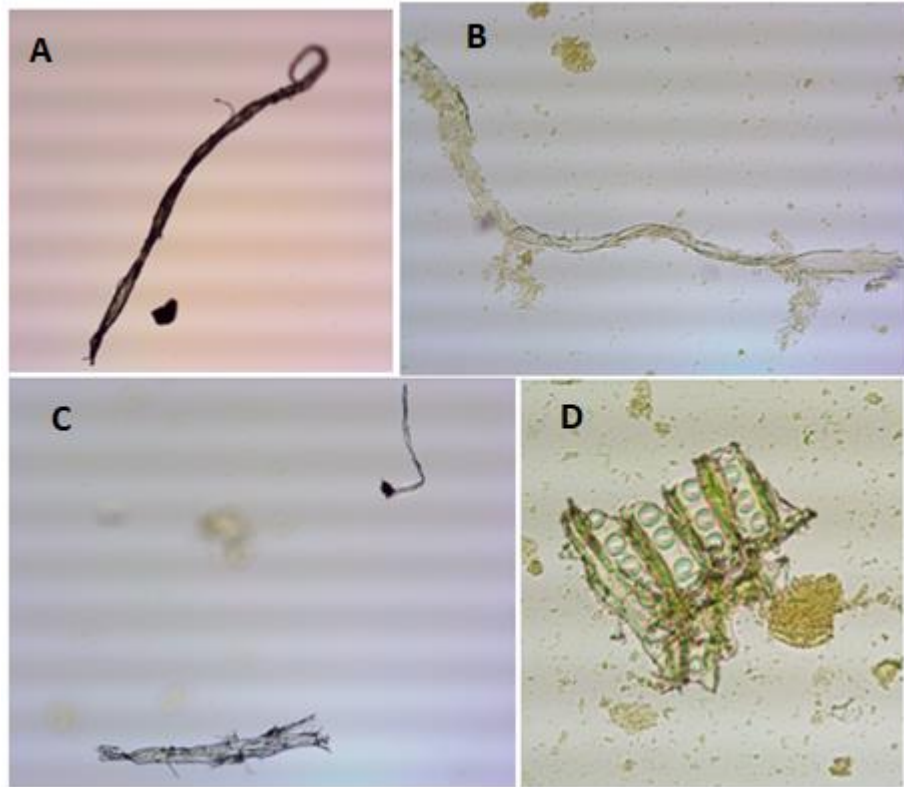


KUVA 10. Mikroskooppikuvia näytepisteistä samalta päivältä ja samaan aikaan otettuna

Tämän yksittäisen esitteen perusteella voitiin siis havaita, että näytepisteessä B partikkelikoko kasvaa. Tämä esiintyi useissa kuvissa samalla tavalla. Tulkinnan avulla kuvat tukivat hyvin laser diffraktioon perustuvan menetelmän tuloksia.

Kuvia ottamalla saatiin selvyyttä siitä, mitä lietenäytteet sisältävät. Kuvien avulla tehtiinkin sen osalta karkeaa arviota, minkä kokoisia partikkeleita näytteistä esiintyi. Samalla tarkasteltiin näytteessä suurikokoisten mahdollisten epäpuhtauksien, kuten kuitujen, esiintyvyyttä. Näin saatiin tuettua toisessa määrittämismenetelmässä havaittuja ongelmakohtia, kuten miksi partikkelikokojakauma mittauksissa muuttui äkisti hyvin

suureksi, ja voivatko sen antamat tulokset pitää paikkansa. Kuvassa 11 on esitetty eräitä näytteiden sisältämiä suurempia kuituja (11 B, 11C ja 11D) ja muita epäpuhtauksia (11A).



KUVA 11. Lietenäytteistä havaittuja epäpuhtauksia.

Kuvassa 11 esiintyvät partikkelit selittyvät mustalipeän monimuotoisesta koostumuksesta. Lietettä ei myöskään suodateta haihduttamalla, jossa ligniinin erotus alkujaan tapahtuu.

## 9.2 Mikroskooppikuvien analysointitulokset

Mikroskooppikuvista analysoidut partikkelikokotulokset ovat peräisin 5.2 – 22.2.2018, jolloin suoritettiin esitestit. Ajanjakson aikana kävi nopeasti selväksi, ettei menetelmä sovellu rutiininomaiseen nopeatahtiseen laaduntarkkailuun. Näytteiden A ja B kuvat analysoinnin jälkeen on esitetty liitteissä 1 (kuvat 12-18) ja 2 (kuvat 19-25). Analysointitulokset eivät korreloineet online-mittarin kanssa riittävästi. Partikkelien halkaisijakoosta oli kerätty paljon dataa Sunilassa, joten analysointituloksista oltiin erityisen kiinnostuneita juuri halkaisijoiden tuloksista. Näitä tuloksia verrattiin online-mittarin tulosten kanssa. Tämä vertailu on esitetty taulukossa 1.

TAULUKKO 1. Analysoidut mikroskooppitulokset vs. online-mittarin tulokset.

PVM	MIKROSKOOPPI		ONLINE	
	A	B	A	B
5.2.2018	pienempi	isompi	isompi	pienempi
6.2.2018	isompi	pienempi	isompi	pienempi
7.2.2018	pienempi	isompi	isompi	pienempi
8.2.2018	pienempi	isompi	isompi	pienempi
9.2.2018	pienempi	isompi	isompi	pienempi
19.2.2018	isompi	pienempi	isompi	pienempi
22.2.2018	isompi	pienempi	isompi	pienempi

Lietenäytteitä mikroskopoidessa ja sivulla 32 olevan kuvan 9 tarkastelun seurauksena voidaan todeta, että lietenäytteen sisältämät partikkelit siroavat valoa eritavoin. Mikroskoopilla analysoitavien näytteiden edustavuuden kanssa heräsikin kaksi uutta menetelmään liittyvää epäkohtaa. Vääristöykö ligniinilietteen partikkelikoko analysoinnissa, jos näytteestä otetuista kuvista analysoidaan vain yksittäinen kuva? Entä millainen mikroskooppikuva on edustava?

Ratkaisua lähdettiin hakemaan insinöörimäisellä tavalla. Näytteistä, joissa esiintyi sivulla 32 olevan kuvan 9 mukaista sirontaa tulisi ottaa erilliset kuvat. Ne tulisi analysoida jokainen yksi kerrallaan, mutta tulokset tulisi koota yhteen EXCEL-tiedostoon, jotta tulosta voitaisiin pitää luotettavampana. Tätä testattiin muutamaan otteeseen kokeellisen osan aikana. Tämä kuitenkin vaati kolme kertaa enemmän aikaa kuin yhden kuvan analysoiminen. Parhaimmillaan yhdestä samasta näytteestä otettujen kuvien analysointiin kului lähes 10-12 tuntia, jolloin näytteen analysoinnissa havaittujen partikkelilukumäärät kertyivät kokonaisuudessaan helposti jopa yli kahteen tuhanteen partikkelihavaintoon.

Tarkastellessa lopputulosta suurikokoisten partikkeleiden lukumäärä oli varsin pieni verrattuna pienien partikkeleiden vastaaviin. Näin ollen suuret partikkelit häviävät tilastollisessa tarkastelussa suhteessa pienikokoisiin partikkeleihin. Havaintojen lukumäärään perustuvassa tarkastelussa tulosten keskiarvo painottuu tarkasteltavan sen joukon osan edustajien suuruiseksi, joita tarkasteltavassa otoksessa esiintyy eniten. Toisin sanoen suurikokoiset partikkelit, joiden havaintomäärä on pieni, häviävät tilastollisessa tarkastelussa suhteessa pienikokoisiin partikkeleihin, joiden havaintomäärä on suuri. Havaintolukumäärän kasvaessa tyypillisesti pienikokoisten partikkelimäärien havainnot kasvoivat hyvin suureksi. Tämä selittää, miksi halkaisijoiden keskiarvot ovat

mikroskooppikuvien analysointituloksissa melko pieniä ja miksi keskihajonnan laskemisesta ei ollut hyötyä.

Verrattaessa samasta näytteestä analysoitujen kolmen kuvan tuloksia yhden analysoidun kuvan tuloksiin, ei havaittu olevan eroavaisuuksia. Riittävän hyvin partikkelien kokoa edustavasta otoksesta sai tällä menetelmällä lähes samanlaisen lopputuloksen partikkelikokojakaumasta työmäärän kolmasosalla. Opinnäytetyön ohjaajan Terttu Heinosen päätöksellä kuvien analysoimisesta KERN Microscope VIS –ohjelmistolla päätettiin luopua.

### 9.3 Partikkelikokoon vaikuttavien tekijöiden testaaminen

Opinnäytetyön kokeellisen osion aikana testattiin kolmea erilaista ligniinin partikkelikokoon vaikuttavaa tekijää. Visuaalisen menetelmän havaittiin käyttäytyvän testeissä samalla tavalla kuin laser diffraktio -menetelmä. Laboratoriotuloksia verrattiin online-mittarin tuloksiin. Partikkelikokoon vaikuttavien tekijöiden kokeellisesti tehtyjen muutoksien vertailu visuaalisen menetelmän ja online-mittarin tuloksien välillä on esitetty taulukossa 2. Tulokset olivat online-mittariin verrattuna ristiriitaiset.

TAULUKKO 2. Vertailu visuaalisen menetelmän ja online-mittarin välillä.

	Visuaalinen menetelmä	online-mittari
Vaihe 1	taso 0	taso 0
Vaihe 2	pienempi kuin vaiheessa 0	suurempi kuin vaiheessa 0
Vaihe 3	lähes sama kuin vaiheessa 2	lähes sama kuin vaiheessa 2
Vaihe 4	lähes sama kuin taso 0	lähes sama kuin taso 0

## 10 POHDINTA

Tarkastellessa työn tavoitetta ja tarkoitusta työn lopputuloksen näkökulmasta, voidaan työtä pitää onnistuneena, sillä vaaditut asiat mielestäni täyttyivät. Saatujen esitestien tulosten perusteella saatiin selvyyttä kaksivaiheisen visuaalisen menetelmän toimivuudesta ja sen käytettävyyden rajallisuudesta. Mikroskooppi-kameralla näytteestä saadaan otettua helposti ja vaivattomasti hyviä kuvia näytteestä. Kuvien analysoinnissa havaitut partikkelilukumäärät kertyivät helposti KERN Microscope VIS-ohjelmistolla jopa yli kahteen tuhanteen partikkelihavaintoon. Kuvien analysointi olikin hyvin työlästä ja aikaa vievää, joten se ei siltä osin soveltunut toimeksiantajan vaatimaan rutiininomaiseen laaduntarkkailuun. Vaikka tulos olisikin hyvä ja prosessin lietenäytteiden kokojakaumaa voitaisiin seurata, visuaalisen määrittämenetelmän analysointitulokset eivät kuitenkaan korreloineet online-mittarin kanssa yhtä hyvin kuin toisella kehitetyllä määrittämenetelmällä saadut tulokset.

Taulukon 1 tulokset ovat suppealta otokselta ja hajontaa on paljon. Näin ollen analysointituloksiin on syytä suhtautua tietyllä varauksella. Toisaalta esitestien tulosten perusteella voidaan sanoa, etteivät KERN Microscope VIS ohjelmistolla saadut tulokset online-mittarin ja mikroskoopin välillä korreloineet kokoluokaltaan toisiaan. Syynä on se, että mittarin ja mikroskooppimittauksissa tulosten laskentaperuste on erilainen. Tulosten eroavaisuus on havaittavissa liitteessä 3, jossa 22.2.2018 näytteestä B mitattiin laser diffraktiomenetelmällä kolmella erilaisella tulosten laskentaperusteilla, jotka olivat lukumäärä-, pinta-ala- ja tilavuusvirtaajakaumaan. Liitteen 3 mukaan voidaankin olla yhtä mieltä siitä, ettei eri laskentaperusteisiin perustuvia menetelmiä voida vertailla toisiinsa suoraan.

Taulukon 1 mukaiset online-mittarin tulokset ovat ristiriidassa mikroskooppikuvista paljaalla silmällä tehtyihin havaintoihin. Kuvien perusteella näytepaikassa A partikkelikoko oli tyypillisesti usein pienempi kuin näytepaikassa B. Online-mittauksen mukaan partikkelit olisivat pienempiä näytepisteessä B. Mikroskooppikameralla otetut kuvat tukivat toisella menetelmällä saatuja tuloksia. Näin ollen voitiin kyseenalaistaa osittain online-mittarin tulokset.

Lisäksi täytyy huomioida, että kuvan analysointiprosessi veisi lähes yhden kokonaisen työpäivän. Tämä ei siis sovellu rutiininomaiseen päiväiseen käyttöön, jota toimeksiantaja halusi.

Visuaalisen määrittämenetelmän kehitys ei johtanut kaikilta osin toivottuun lopputulokseen, mutta arvokasta tietoa saatiin ligniinilietteestä joka tapauksessa. Tarkasteltaessa mikroskoopilla näytettä, voidaan havaita nopeasti alustavasti minkäkokoista, ja minkä laatuista partikkelikokojakaumaa näyte sisältää. Lietteestä otettujen kuvien perusteella visuaalinen määrittämenetelmä reagoi ajoparametrien muutoksiin samalla tavalla kuin laser diffraktioon perustuva menetelmä.

Kuvien analysointitulokset eivät siis olleet tarpeeksi vertailukelpoisia online-mittarin tulosten kanssa. Online-mittarin tulokset vaikuttivat korreloivan paremmin toisen laboratoriossa laaditun menetelmän kanssa. Tämän vuoksi tutkimuksia voidaan jatkaa toisella menetelmällä. Huomioitavaa on kuitenkin se, ettei online-mittauksessa eikä myöskään toisessa määrittämenetelmässä oteta huomioon lietenäytteen sisältöä. Ne mittaavat kaiken, mitä ne ikinä havaitsevatkaan. Mikroskoopilla tarkasteltaessa saadaan siis selvyyttä, mistä mahdolliset mittausero-erot voivat olla peräisin. Visuaalisen menetelmän havaittiin käyttäytyvän partikkelikokoon vaikuttavien tekijöiden testauksessa samankaltaisesti kuin laser diffraktio -menetelmä. Kuvien ottamisia mikroskoopilla on siis syytä jatkaa toisen määrittämenetelmän ja online-mittauksen taustatueksi. Kuvat soveltuvatkin jatkossa lietteen tutkimuskäyttöön, sillä niiden avulla voidaan havaita lietteen laatua ja mittauksia mahdollisesti haittaavia tekijöitä, kuten kuituja tai roskia.

Menetelmää voisi kuvien ottamisen yhteydessä kehittää vielä toimivammaksi. Kuviin pystyisi lisäämään helposti mittakaavan KERN Microscope VIS -ohjelmalla, jolloin partikkelikokoon tulkitseminen helpottuisi ja se olisi nopeampaa. Laboratorioon voisi luoda lomakkeen, johon liittäisi kuvat miltä niin sanotusti hyvä ja huono ligniiniliete näyttää. Lomakkeella voisi kouluarvosanalla arvioida lietteen koostumusta, sekä lisäksi lomakkeeseen voisi lisätä kommenttikentän, johon laborantti voisi kommentoida epäpuhtauksien määrää ja kokoa sanallisesti.

Kehitystyön seurauksena tiedetään jo nyt hieman paremmin ligniinilietteen käyttäytymisestä prosessin aikana. Tarpeellista uutta tietoa on kertynyt tämän visuaalisen

määritystavan käytöstä ja sen soveltuvuudesta partikkelikoon määrittämiseen. Laboratoriossa laadittujen määritysmenetelmien avulla voitiin osoittaa online-mittarin tulosten käyttäytyvän eri tavalla laboratoriomääritysten kanssa, kun kokeiltiin muuttaa kolmea eri partikkelikokoon vaikuttavaa ajoparametria. Tutkimusta on jatkettava, jotta LignoBoost -prosessin ajoparametrien muutoksien vaikutukset ligniinin partikkelikokoon saadaan selvitettyksi paremmin. Ensimmäisenä kehityskohteina Sunilan tehtaalla olisi ehdottomasti online-mittarin kalibroiminen, joka olisi syytä suorittaa mahdollisimman pian.

## LÄHTEET

Belgacem, N. & Pizzi, A. 2016. Lignocellulosic fibers and wood handbook: Renewable materials for today's environment. USA: Hoboken: John Wiley & Sons.

Björk, M. Tutkimusneuvonantaja. 2018. Question about CO2 precipitation. Sähköpostiviesti. [bjork.maria@storaenso.com](mailto:bjork.maria@storaenso.com). Luettu 19.3.2018.

Ek, M., Gellerstedt, G. & Henriksson, G. 2009. Wood chemistry and wood biotechnology. Berlin: Walter de Gruyter.

Grace, T., Leopold, B. & Malcolm, E. 1989. Alkaline pulping. USA: Atlanta: Joint Textbook Committee of the Paper Industry, p. 23- 44 & 477- 562.

Henriksson, T., Sähkö- ja automaatiokäyttöinsinööri. 2018. Haastattelu 9.5.2018. Haastattelija Johansson, S. Kotka.

Isotalo, K. 2004. Puu- ja sellukemia. Opetushallitus. 3. painos.

Jääskeläinen, A-S. & Sundqvist, H. 2007. Puun rakenne ja kemia. Otatieto/ Oy Yliopistokustannus University Press Finland Ltd.

Karlsson, H. 2014. Valmet Oyj. LignoBoost. Luettu 25.1.2018. Saatavilla rajoitetusti.

Kemira. 2018. Vedenkäsittely. Luettu 22.1.2018.  
<https://www.kemira.com/fi/vedenkasittely/>

Kemira. 1998. Vedenkäsittelyn käsikirja. Helsinki.

KERN& SIHN GmdH. 2016. Microsoft VIS Software -käyttöopas. PDF. Luettu 23.1.2018. Saatavilla rajoitetusti.

Klemetti, U., Kortelainen, V-A., Lyytikäinen, J., Siitonen, H, Seppälä, M. & Sironen, R. 2005. Paperimassan valmistus. Opetushallitus. 2-3. painos. Gummerus kirjapaino Oy.

KnowPulp versio 16.0.2017. A. AEL / Proledge Oy. Haihdutus. Luettu 13.3.2018. Saatavilla rajoitetusti.

[http://www.knowpulp.com/extranet/suomi/pulping/evaporation/1\\_general/frame.htm](http://www.knowpulp.com/extranet/suomi/pulping/evaporation/1_general/frame.htm)

KnowPulp versio 16.0.2017. B. AEL / Proledge Oy. Haihduttimet. Luettu 13.3.2018. Saatavilla rajoitetusti.

[http://www.knowpulp.com/extranet/suomi/pulping/energy\\_efficiency/4\\_ee\\_evaporation/frame.htm](http://www.knowpulp.com/extranet/suomi/pulping/energy_efficiency/4_ee_evaporation/frame.htm)

KnowPulp versio 16.0.2017. C. AEL / Proledge Oy. Keitto prosessi. Luettu 13.3.2018. Saatavilla rajoitetusti.

[http://www.knowpulp.com/suomi/demo/suomi/pulping/cooking/1\\_process/1\\_principle/fr\\_text.htm#4](http://www.knowpulp.com/suomi/demo/suomi/pulping/cooking/1_process/1_principle/fr_text.htm#4)

KnowPulp versio 16.0.2017. D. AEL / Proledge Oy. Lauhteiden ja hajukaasujen käsittely. Luettu 19.4.2018. Saatavilla rajoitetusti.



[http://www.knowpulp.com/www/suomi/pulping/evaporation/4\\_condensate/frame.htm](http://www.knowpulp.com/www/suomi/pulping/evaporation/4_condensate/frame.htm)

KnowPulp versio 16.0.2017. E. AEL / Proledge Oy. Ligniinin erottaminen ja pelletöinti. Luettu 20.4.2018. Saatavilla rajoitetusti.

[http://www.knowpulp.com/www/suomi/pulping/recovery\\_boiler/17\\_lignin\\_separation/frame.htm](http://www.knowpulp.com/www/suomi/pulping/recovery_boiler/17_lignin_separation/frame.htm)

KnowPulp versio 16.0.2017. F. AEL / Proledge Oy. Ligniini pohjaiset tuotteet. Luettu 23.3.2018. Saatavilla rajoitetusti.

[http://www.knowpulp.com/extranet/suomi/pulping/byproducts/3\\_other\\_byproducts/frame.htm](http://www.knowpulp.com/extranet/suomi/pulping/byproducts/3_other_byproducts/frame.htm)

KnowPulp versio 16.0.2017. G. AEL / Proledge Oy. Pesu. Luettu 13.3.2018. Saatavilla rajoitetusti.

[http://www.knowpulp.com/extranet/suomi/pulping/general/3\\_washing/frame.htm](http://www.knowpulp.com/extranet/suomi/pulping/general/3_washing/frame.htm)

KnowPulp versio 16.0.2017. H. AEL / Proledge Oy. Soodakattila. Luettu 19.4.2018. Saatavilla rajoitetusti.

[http://www.knowpulp.com/www/suomi/pulping/recovery\\_boiler/1\\_general/frame.htm](http://www.knowpulp.com/www/suomi/pulping/recovery_boiler/1_general/frame.htm)

Kurki, T. 2005. Vähäliikenteisten teiden päällysteiden uudet ideat. VTT. Rakennus- ja yhdyskuntatekniikka. Tutkimusraportti RTE1607/05. Luettu 24.3.2018.

[http://alk.tiehallinto.fi/s14/docs/vahaliik\\_%20paallysteiden\\_uudet\\_ideat\\_kirjallisuuselvitys%20.pdf](http://alk.tiehallinto.fi/s14/docs/vahaliik_%20paallysteiden_uudet_ideat_kirjallisuuselvitys%20.pdf)

Lamfeddal, K., Gagne, A., Maki, K., Holt-Hindle, P. & Paleologou, M. 2016. LignoForce System for the Recovery of Lignin From Black Liquor: Feedstock Options, Odor Profile and Product Characterization. Luettu 16.4.2018.

<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acssuschemeng.6b00907>

Lignin. 2018. Stora Enso. Products and services. Luettu 20.3.2018. Saatavilla rajoitetusti.

<http://biomaterials.storaenso.com/ProductsServices-Site/Pages/Lignin.aspx>

Lignin separation. 2018. New lignin qualities with LignoBoost. Valmet Oyj. Luettu 20.1.2018.

<http://www.valmet.com/pulp/chemical-recovery/lignin-separation/new-lignin-qualities-with-lignoboost/>

LignoBoost process. 2018. Valmet Oyj. Luettu 16.1.2018.

<https://www.valmet.com/pulp/chemical-recovery/lignin-separation/lignoboost-process/>

Malvern Instruments Limited. 2017. Intensity-Volume-Number. Technical note. Luettu 19.2.2018. Saatavilla rajoitetusti.

Moilanen, J. Ligniini laitoksen tuotantomestari. 2018. 22.2.2018. Haastattelija Johansson, S. Kotka

Niemi, J. 2008. Kobolttikarbonaatin karbonaattipitoisuuden mittaussuomenetelmän kehittäminen. Keski-Pohjanmaan ammattikorkeakoulu. Kemiantekniikan koulutusohjelma. Opinnäytetyö. Luettu 29.1.2018.

[http://www.cou.fi/opinnaytetyot/julkaistut/Niemi\\_Jukka.pdf](http://www.cou.fi/opinnaytetyot/julkaistut/Niemi_Jukka.pdf)

Norilsk Nickel Harjavalta Oy. 2018. Nikkelituotannon kokenut osaaja. Luettu 24.4.2018  
<http://nornickel.fi/tuotteemme/tuotantoprosessi/>

Etelä-Suomen Aluehallintavirasto. 2014. Ympäristölupapäätös Nro 240/2014/1. Norilsk Nickel Harjavalta Oy. Luettu 15.3.2018.  
<http://docplayer.fi/17354844-Paatos-norilsk-nickel-harjavalta-oy-teollisuuskatu-1-29200-harjavalta-y-tunnus-1591728-4.html>

Randall, P. 2018. How do Bright Light Microscopes Work. Leaf Group Education. Leaf Group Ltd. Päivitetty 24.4.2017. Luettu 23.4.2018.  
<https://sciencing.com/bright-light-microscopes-work-12122236.html>

Sunilan tehdas. 2018. Stora Enso Biomaterials. Luettu 27.1.2018. Saatavilla rajoitetusti.  
<http://biomaterials.storaenso.com/about-us/sunila-mill>

Sunilan tehdas esittely. 2018. Stora Enso Oyj. Luettu 15.3.2018. Saatavilla rajoitetusti.  
<https://about-us.weshare.storaenso.com/Mills/sunila-mill/Pages/InEnglish.aspx>  
<https://sunila-mill.weshare.storaenso.com/esittelyt/SunilanTehtaanEsittely/Documents/Sunilan%20tehdasesittely%20helmikuu%202018.pdf>

Suomen metsäyhdistys. 2018. Sellun valmistus (Manufacturing of pulp). Luettu 12.3.2018.  
<https://www.smy.fi/sanasto/sellun-valmistus-manufacturing-of-pulp/>

Tomani, P. 2010. Lignin extraction from black liquor. Innventia. Luettu 5.3.2018.  
[http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/03\\_Lignin%20extraction\\_Per%20Tomani\\_Innventia.pdf](http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/03_Lignin%20extraction_Per%20Tomani_Innventia.pdf)

Vaisala. 2013. Hiilidioksidin mittaaminen. Luettu 16.3.2018.  
<http://www.vaisala.fi/Vaisala%20Documents/Application%20notes/CEN-TIA-Parameter-How-to-measure-CO2-Application-note-B211228FI-A.pdf>

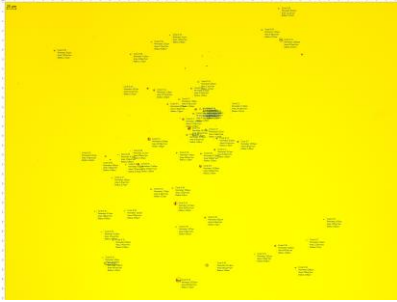
Volama, J. 2012. Teknologiaselvitys. Ligniini teollisessa valmistuksessa ja sen kapualliset mahdollisuudet. Miktech Oy. Luettu 28.3.2018.  
[http://biosaimaa.fi/wp-content/uploads/2012/11/Ligniiniselvitys\\_final.pdf](http://biosaimaa.fi/wp-content/uploads/2012/11/Ligniiniselvitys_final.pdf)

Wallmo, H. Wimby, M. & Larsson, A. 2009. Increase production in your recovery boiler with LignoBoost. Metso Power AB. Luettu 19.3.2018.  
<http://www.tappi.org/content/events/09IBBC/papers/49.1.pdf>

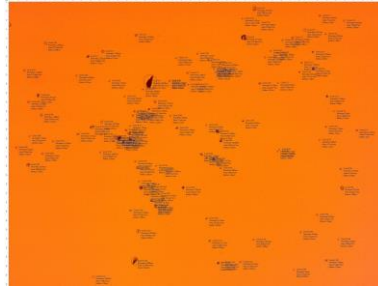
Wiley, J., Sherwood, L. & Woolverton, C. 2009. Prescott's principles of microbiology. 7<sup>th</sup> Edition. USA: New York, The McGraw-Hill Companies, Inc.

**LIITTEET**

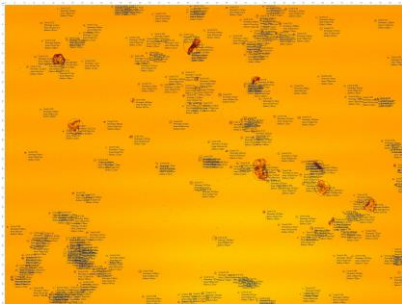
## Liite 1. Näytepaikan A kuvat analysoinnin jälkeen



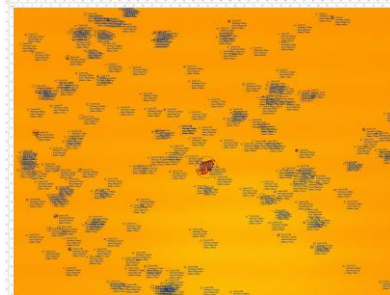
KUVA 12. Näyte A 5.2.2018



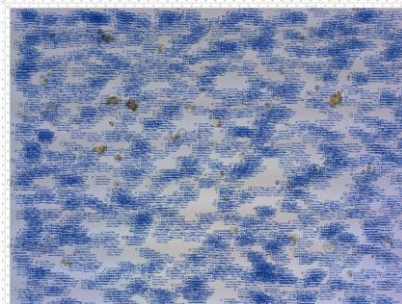
KUVA 13. Näyte A 6.2.2018



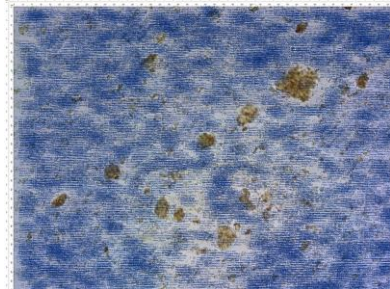
KUVA 14. Näyte A 7.2.2018



KUVA 15. Näyte A 8.2.2018



KUVA 16. Näyte A 9.2.2018

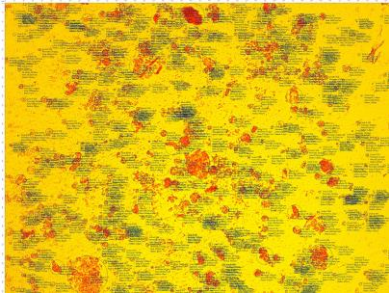


KUVA 17. Näyte A 19.2.2018

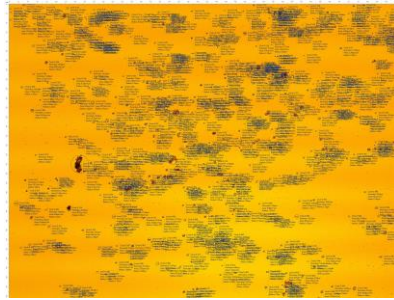


KUVA 18. Näyte A 22.2.2018

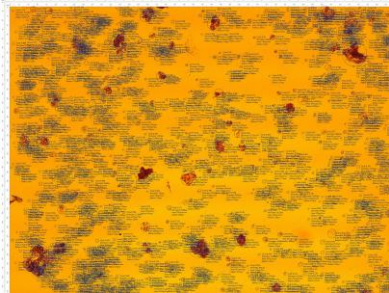
## Liite 2. Näytepisteen B kuvat analysoinnin jälkeen



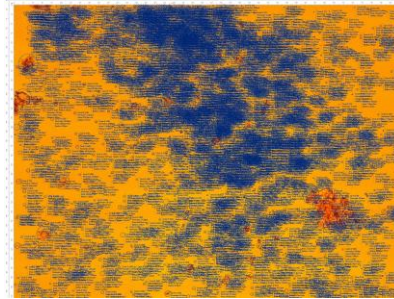
KUVA 19. Näyte B 5.2.2018



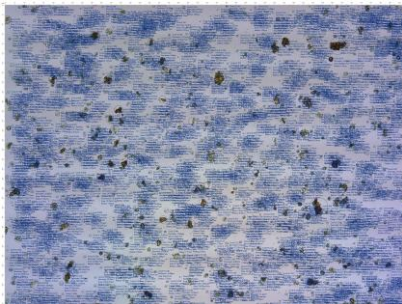
KUVA 20. Näyte B 6.2.2018



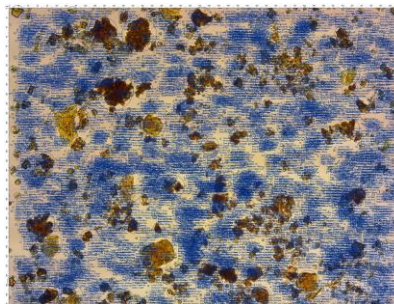
KUVA 21. Näyte B 7.2.2018



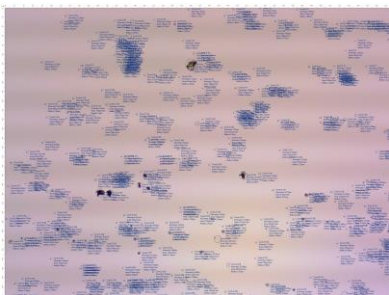
KUVA 22. Näyte B 8.2.2018



KUVA 23. Näyte B 9.2.2018

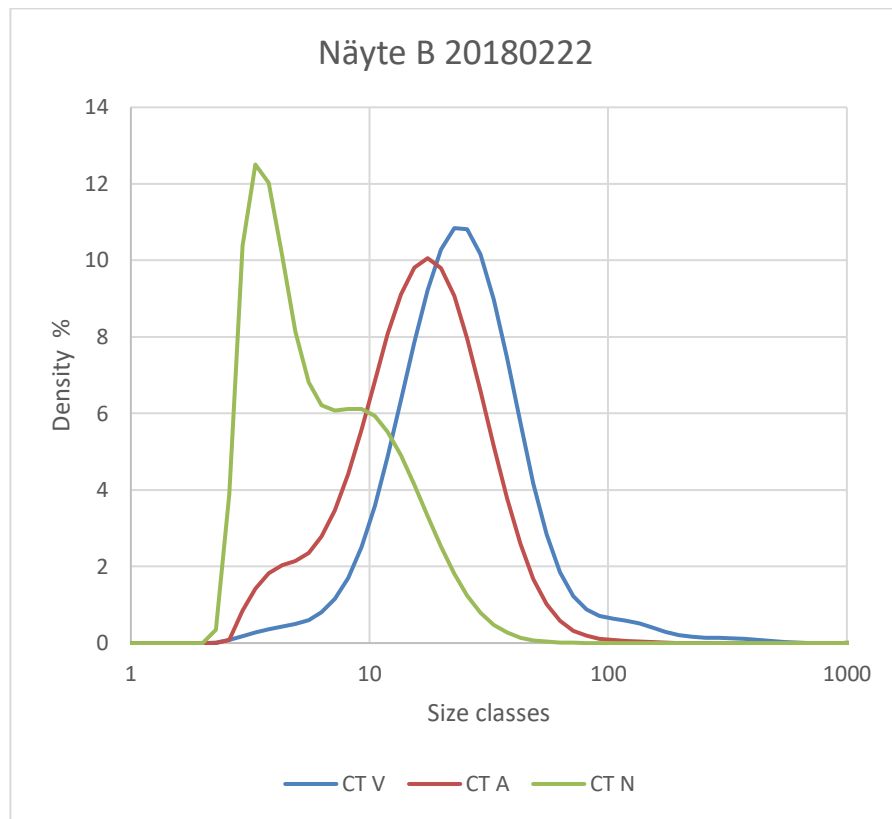


KUVA 24. Näyte B 19.2.2018



KUVA 25. Näyte B 22.2.2018

Liite 3. Laser diffraktio -menetelmän testitulos eri jakaumiin pohjautuen.



KUVIO 5. Testitulos.