

Kari Jäppinen

Paineistettu kuumavesiuutto jatkuvatoimisena prosessina

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Insinööri (AMK)

Kemiantekniikka

Insinöörityö

25.4.2016

Tekijä(t) Otsikko	Kari Jäppinen Paineistettu kuumavesiuutto jatkuvatoimisena prosessina
Sivumäärä Aika	28 sivua + 1 liite 25.4.2016
Tutkinto	Insinööri (AMK)
Koulutusohjelma	Kemiantekniikka
Suuntautumisvaihtoehto	
Ohjaaja(t)	Lehtori, Timo Seuranen
<p>Insinööriä suoritettiin kirjallisuustutkimuksena koskien paineistetun kuumavesiuuton (PHWE, Pressurized Hot Water Extraction) mahdollista jatkuvatoimista sovellusta prosessimittakaavassa. Paineistettua kuumavesiuuttoa on käytetty panos- ja puolipanosperiaatteella laboratorio- sekä pilottimittakaavassa lupaavin tuloksin. Uuttomenetelmä on lähtökohtaisesti myrkytön veden toimiessa uuttonesteenä. Ympäristöystävällinen uuttomenetelmä on luonut kiinnostuksen sen käytettävyydestä muun muassa puu- ja metsäteollisuudessa, jossa puun tärkeimmät komponentit erotetaan kemikaalikeitoilla. Menetelmän käyttö tuotannon osana voisi pienentää kemikaalien kulutusta sekä jälkikäsittelystä koituvia kustannuksia, mikä edistäisi ympäristöystävällisyyttä sekä taloudellista kannattavuutta.</p> <p>Työssä jatkuvatoimisen kuumavesiuuton tarkastelu on suoritettu puunjalostuksen näkökulmasta prosessin osana. Tällä hetkellä käytetyin kemiallisen sellumassan valmistuskeino on sulfaattikeito, jossa syntyy rikkiyhdisteitä emäksisissä olosuhteissa, toisin sanoen käsittely- sekä puhdistustarvetta, jotka pystyttäisiin paineistetulla kuumavesiuutolla vähentämään. Selluntuotannon saannon kannalta kriittisin vaihe on puuaineksen pääkomponenttien kuten ligniinin ja hemiselluloosan erottaminen tehokkaasti ilman selluloosakuituihin koituvia vaurioita. Paineistettua kuumavesiuuttoa onkin sovellettu havu- ja lehtipuiden ligniinin ja hemiselluloosan uuttamiseksi laboratorio- sekä pilottimittakaavassa, jonka tuloksia työssä myös käsitellään.</p> <p>Menetelmän kiinnostavuutta lisää uuttonesteenä toimivan veden fysio-kemiallisten ominaisuuksien muuttuminen liuottimena, jota voidaan kuvata bulkkisuureella, dielektrisyysvakiona, lämpötilan funktiona eri paineissa. Paineistetun sekä kuumennetun veden käyttö uuttoprosessissa esikäsittelijänä tai kenties omana tuotantoyksikkönään houkuttaa myös uuttonesteen edullisuuden sekä saatavuuden vuoksi.</p> <p>Korkein tavoite jalostamisessa on olennaisen ja epäolennaisen erottaminen mahdollisimman tehokkaasti sekä edullisesti. Tässä tehtävässä vedellä voisi hyvinkin olla tulevaisuudessa yhä suurempi rooli. Paras tapa lisätä ympäristöystävällisyyden houkuttelevuutta on tehdä siitä taloudellisesti kannattavaa.</p>	
Avainsanat	kuumavesiuutto, jatkuvatoiminen, prosessi, paineistettu

Author(s) Title	Kari Jäppinen Continual Pressurized Hot Water Extraction, PHWE
Number of Pages Date	28 pages + 1 appendix 25 April 2016
Degree	Bachelor of Engineering
Degree Programme	Chemical Engineering
Specialisation option	
Instructor(s)	Timo Seuranen, Senior Lecturer
<p>The goal of this Bachelor's thesis was to suggest a technical solution for the use of pressurized hot water extraction, PHWE, in lumber industry. Specifically the applicability of PHWE in the pulp mill processing phase and also as a whole was discussed. The thesis was conducted as a literature survey using the most recent articles and publications of chemical engineering.</p> <p>Most of the pressurized hot water extractions have been conducted in static- or dynamic modes and one of this surveys main points is to make it a continual industry scale process. Pressurized hot water extraction as an environmentally friendly and cheap extraction method has increased interest in renewable energy and green technology due to the unique extraction fluid called water. Laboratory and pilot scale extractions have been performed and the results are promising. Therefore, it is only natural for the humankind to scale it up.</p> <p>At the moment, the pulp industry uses chemical based separation methods which could be downsized or in the best case, the very need for some chemical phases could be re-evaluated. In PHWE, normal water is used as an extraction fluid which can mimic organic solvents when heated over the boiling point and kept under pressure. One way to measure the properties of water is the dielectric constant or relative permittivity which is also present in this thesis. Pressure is needed to keep the water in liquid form and with temperature the selectivity of the method in question can be affected. PHWE usually operates between the boiling point and critical point of water with equivalent pressure for maintaining the liquid form. PHWE could be a pre-process for lignocellulose removal before the pulping phase leading to the reduction of chemical amounts needed. Also the interest in extracting secondary low value components from the chemicals used or likewise separated solids like bark could be of importance when extraction methods become more cost effective.</p> <p>The highest goal of refining is the separation of the wanted component as efficiently as possible and with the lowest cost possible. Today there are also environmental and lasting processing issues to be considered. Pressurized hot water extraction with its neutral and cheap extraction fluid could be the next step for lasting processing and a greener future, in every way.</p>	
Keywords	pressurized, continual, hot, water, extraction, process

Sisällys

Lyhenteet

1	Johdanto	1
2	Paineistettu kuumavesiuutto, PHWE	2
2.1	Panostoiminen kuumavesiuutto	4
2.2	Puolipanostoiminen kuumavesiuutto	6
2.3	Paineistetun kuumavesiuuton sovellukset	7
3	Puun rakenne ja koostumus	10
	Puun koostumus	11
3.1	Selluloosa	11
3.2	Hemiselluloosa	12
3.3	Ligniini	13
3.4	Uuteaineet	13
3.5	Epäorgaaniset yhdisteet	15
4	Puunkäsittely sekä sellumassan valmistus	16
	Puunkäsittely	16
4.1	Hakkeen valmistus	17
4.2	Mekaaninen massa	17
4.3	Kemiallinen massa	17
4.4	Sellumassan valkaisu	18
5	Metsäbiomassan paineistettu kuumavesiuutto, PHWE	19
6	Koivun hemiselluloosan paineistettu kuumavesiuutto, PHWE	22
7	Jatkuvatoiminen paineistettu kuumavesiuutto, PHWE	23
	Ligniinin ja hemiselluloosan käyttökohteet	25
8	Yhteenveto	27
	Lähteet	28
	Liitteet	

Liite 1. Paineistetun kuumavesiuuton asetuksia eri aineiden suhteen, PHWE

Lyhenteet

ASE

accelerated solvent extraction

PHWE

pressurized hot water extraction

PLE

pressurized liquid extraction

1 Johdanto

Tämän työn tarkoituksena oli tutkia paineistetun kuumavesiuuton, (pressurized hot water extraction, PHWE) mahdollisuutta jatkuvatoimisena prosessina. Menetelmää on käytetty panos- ja puolipanostoisena laboratorio- sekä pilottimittakaavassa. Paineistettu kuumavesiuutto tarjoaa mielenkiintoisen vaihtoehdon erotusprosesseihin, joissa uuttoaikana käytetään usein liuottimia, jotka ovat haitallisia niin ympäristölle kuin halutulle lopputuotteelle. Toisin sanoen vaaditaan ylimääräistä vaivannäköä muun muassa jälkikäsittelyn muodossa, josta syntyy kustannuksia liuottimen hinnasta puhumattakaan.

Paineistettua kuumavesiuuttoa käytetään erottamaan kiinteästä tai puolikiinteästä aineesta, kuten puusta, yhdisteitä käyttäen ylipainetta sekä kuumennettua vettä. Uuttomenetelmässä lämpötilalla on suurin rooli uuton selektiivisyyteen paineen pitäessä olomuodon nestemäisenä sekä uutolle otollisena. Lämpötila paineen tukemana muuttaa veden fysio-kemiallisia ominaisuuksia uutolle otolliseksi halutun komponentin suhteen. Käytännössä paineen tärkein rooli on läsnä olevan veden olomuodon pitäminen nestemäisenä veden kiehumispisteen ylittävissä lämpötiloissa.

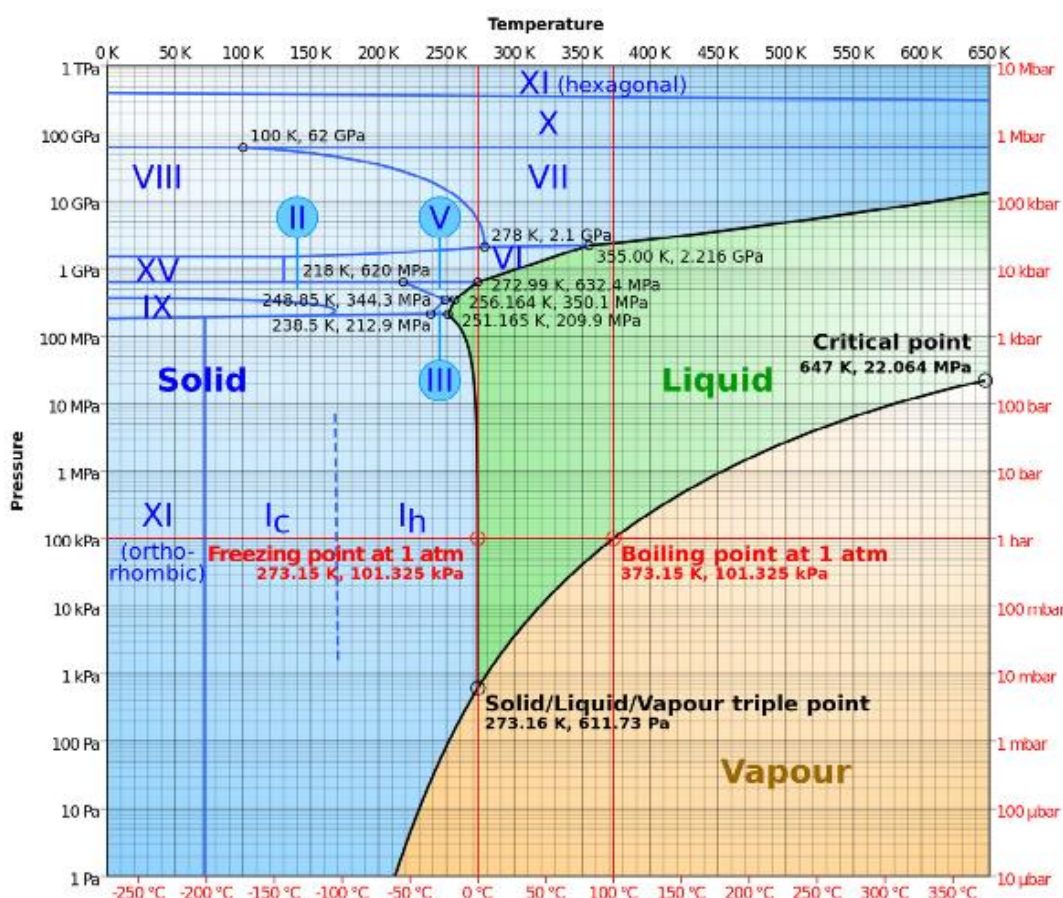
Aineensiirto itsessään näyttelee kriittistä osaa jatkuvatoimisessa prosessissa, joka tulee ratkaista teknisesti edullisesti sekä kestävästi. Aineensiirrolla on suora vaikutus uutettavan yhdisteen saantoon, taloudelliseen kannattavuuteen sekä organisaation kilpailukykyyn.

Paineistetun kuumavesiuuton kuriositeetti on käytetty uuttoneste eli vesi ja sen ominaisuudet paineen alaisena eri lämpötiloissa. Uuttoaikana tarjoama ympäristöystävällinen, harmittomampi ylläpito sekä edullisuus herättävät varmasti mielenkiintoa henkilössä, joka erotusmenetelmiä selailee.

Parametrit, kuten lämpötila, paine, uuttoaika, virtausnopeus sekä aineensiirto, vaikuttamina, keskitytään luomaan panos- tai puolipanostoisesta erotusprosessista jatkuvatoimisen teollisuusmittakaavaan tarkoitettua ratkaisuehdotuksen.

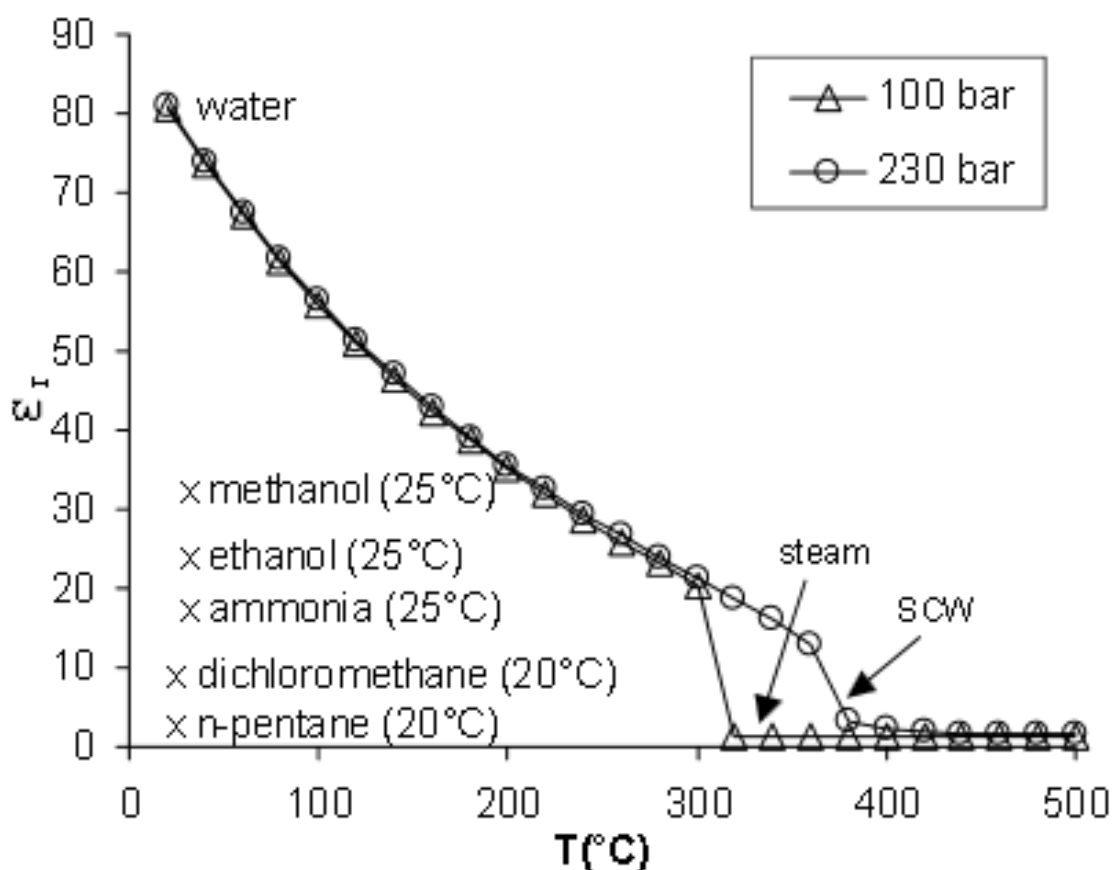
2 Paineistettu kuumavesiuutto, PHWE

Paineistettu kuumavesiuutto (Pressurized Hot Water Extraction) on erotusmenetelmä, jossa pääosin kiintoaineesta erotetaan yhdisteitä kiehumispisteeseen tai lähes kriittiseen pisteeseen kuumennetulla nestefaasin omaavalla vedellä ylipaineessa. Vesi toimii siis uuttonesteenä lämpötiloissa 100 – 374 °C sekä paineissa 0,1 – 22,1 MPa. Paineet sekä vastaavat lämpötilat ovat faasiraja-arvoja, kuten alla olevasta kuvasta (1) voidaan päätellä. Vesi pidetään uuton aikana nestemäisenä paineen avulla, ja tämä onkin paineen päämerkitys. Lämpötilalla säädellään veden ominaisuuksia halutun komponentin erottamiseksi. Lämpötilalla on merkittävin rooli uuton selektiivisyyteen. Lämpötilan kohotessa veden ominaisuudet muuttuvat enenevässä määrin orgaanisen liuottimen kaltaiseksi. Lämpötilan sekä paineen kasvaessa veden viskositeetti ja pintajännitys laskevat, jolloin diffuusionopeudet kasvavat normaaliolosuhteisiin verrattuna. [1, s. 40.]



Kuva 1. Veden faasidiagrammi [1, s.40].

Vesi pystyy siis toimimaan ekologisena sekä turvallisena vaihtoehtona käytetyille orgaanisille liuottimille. Edellä olevaa tukee dielektrisyysvakio eli suhteellinen permittiivisyys, joka on yksi oleellisimmista parametreista tutkittaessa liuotettavan aineen ja liuottimen välisiä vuorovaikutuksia. Suhteellinen permittiivisyys on bulkkiominaisuus eikä yksittäisen molekyylin ominaisuus. Vedellä huoneenlämpötilassa on korkea suhteellinen permittiivisyysarvo. Tämä tarkoittaa veden suosivan ionisten ja polaaristen yhdisteiden liukoisuutta. Lämpötilaa kohottamalla veden fysio-kemialliset ominaisuudet muuttuvat voimakkaasti lämpötilan ja paineen funktiona, jolloin vesi alkaa muistuttaa ominaisuuksiltaan poolittomia tai heikosti poolisia orgaanisia liuottimia, jota alla oleva kuva (2) pyrkii selvittämään. ”Samanlainen liuottaa samanlaista” -periaatteella vesi on muuntautumiskykyinen liuotin, jolla on potentiaalia vihreän teknologian myrkyttömäksi liuotina vaihtoehtoksi. [2, s. 15–18.]



Kuva 2. Suhteellinen permittiivisyys lämpötilan funktiona. [2, s.18].

2.1 Panostoiminen kuumavesiuutto

Paineistettu kuumavesiuutto voidaan suorittaa panos- tai puolipanostoimisena. Panostoimisessa kuumavesiuutossa reaktorissa ei ole läpivirtausta eli systeemi on suljettu uutton ajan. Panostoimisen kuumavesiuuton erotustehokkuus on hieman alhaisempi kuin jatkuvatoimisen johtuen hajoamistuotteista, yhdisteiden reformaatiosta, ylimääräisten komponenttien läsnäolosta sekä rajallisen uuttonesteen eli veden määrästä. Rajattu uuttonestemäärä aiheuttaa ongelmia korkeiden pitoisuuksien tai huonosti liukenevien yhdisteiden erottamisessa. [3, s. 11.]

Lämpötila, paine, uuttoaika, uuttonesteen määrä sekä uutettavan ominaisuudet ovat määräävässä roolissa suljetussa systeemissä. Ei-toivottujen komponenttien läsnäolo vaikuttaa uutton selektiivisyyteen sekä uuttoreaktion tasapainoon, joka saattaa aiheuttaa vain osittaisen uutton halutun komponentin suhteen. Epätäydellinen uutto johtaa uutton erotustehokkuuteen, joka johtaa heikkoon saantoon. [3, s. 11.]

Laitteisto kannattaa rakentaa ruostumattomasta teräksestä ja uuttovedestä poistaa korrodoivat elementit, kuten veteen liuennut happi, järjestelmän käyttöiän pidentämiseksi sekä uutettavan hapettumisen estämiseksi. Muussa tapauksessa korroosiotuotteet voivat aiheuttaa ei-toivottuja reaktioita sekä tapahtumia. Kyseessä on kuitenkin paineistettu, kuumennettu sekä suljettu järjestelmä, joten pelkästään saanto ei ole ainoa huoli vaan asioita tulisi tarkastella myös työturvallisuuden näkökulmasta. [4, s. 14.]

Panostoimisessa kiinteä-nestekuumavesiuutossa uuttoneste sekä uutettava aines sijoitetaan reaktioastiaan eli reaktoriin. Reaktori kuumennetaan sekä paineistetaan haluttuihin parametreihin. Valitun uuttoaajan jälkeen poistetaan uute, ekstrakti. [3, s. 11.]

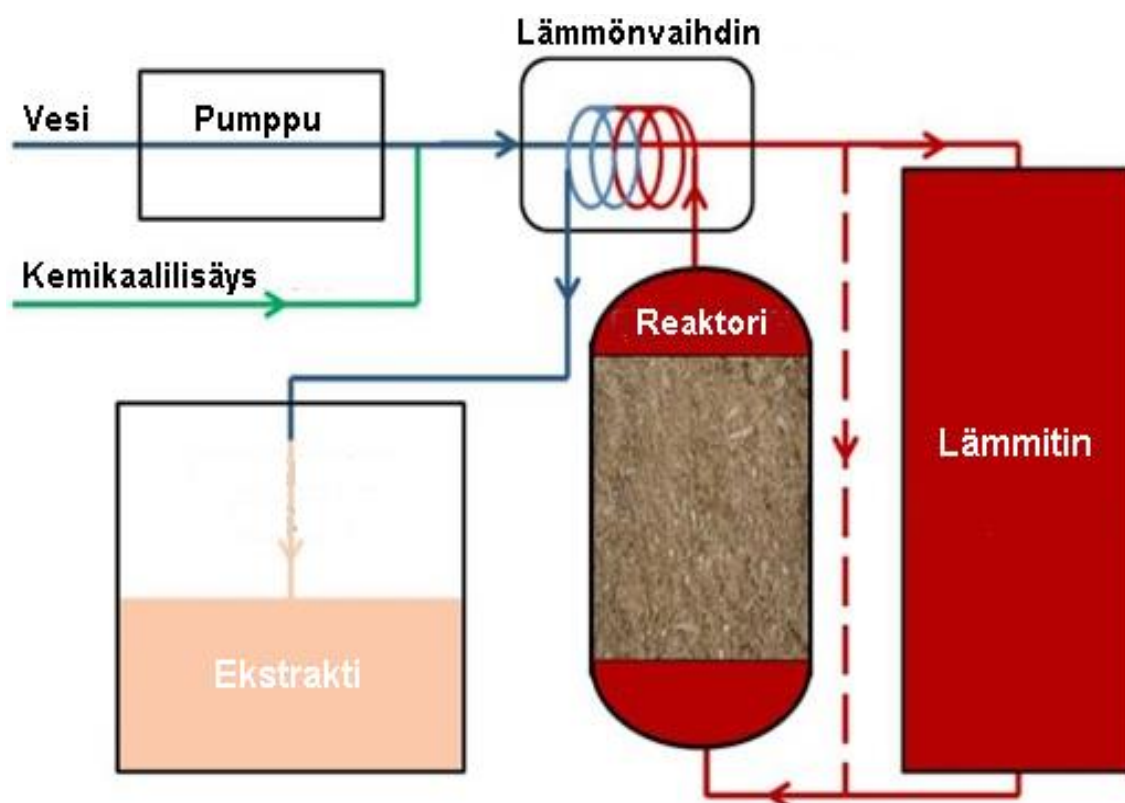


Kuva 3. Panostoiminen kuumavesiuutto. [5, s.4.]

Ekstraktissa olevien komponenttien määrä riippuu käytetystä lämpötilasta, uuttoajasta, paineesta sekä uutettavan ominaisuuksista. Kaikki edellä vaikuttaa siis uuton selektiivisyyteen sekä saantoon. Uutosta jäljelle jäänyt osa eli rejekti voidaan polttaa energian tuottamiseksi. Rejekti voi olla myös mielenkiinnon kohde, jolloin se otetaankin talteen. Yllä olevassa kuvassa (3) panostoiminen järjestely, joka voidaan myös muokata puoli-panostoimiseksi järjestämällä uuttonesteen läpivirtaus. [4, s. 14.]

2.2 Puolipanostoiminen kuumavesiuutto

Puolipanostoisessa kuumavesiuutossa reaktorin lävitse virtaa jatkuvasti uuttonestettä, joka luo suuremman erotustehokkuuden panostoiseseen järjestelyyn verraten, koska uuttoneste vaihtuu jatkuvasti tuoreempaan, reagoimattomaan. Suurempaan saantoon vaikuttaa myös haluttujen, jo uuttoneiden, komponenttien matalampi viipymäaika reaktorissa, jolloin mahdollinen hajoaminen tai yhdistyminen joksikin muuksi muiden läsnä olevien kanssa vähenee. Puolipanostoisessa uuttojärjestelyssä uuttonesteen läpivirtaus tarjoaa siis paremmat olosuhteet halutun komponentin uuttoreaktiolle ja sitä kautta paremman erotustehokkuuden eli suuremman saannon kuin panostoisessa järjestelyssä. Alla olevassa kuvassa (4) näkyy puolipanostoimisen kuumavesiuuton periaate. [6, s. 2485.]



Kuva 4. Puolipanostoiminen kuumavesiuutto. [5, s.4].

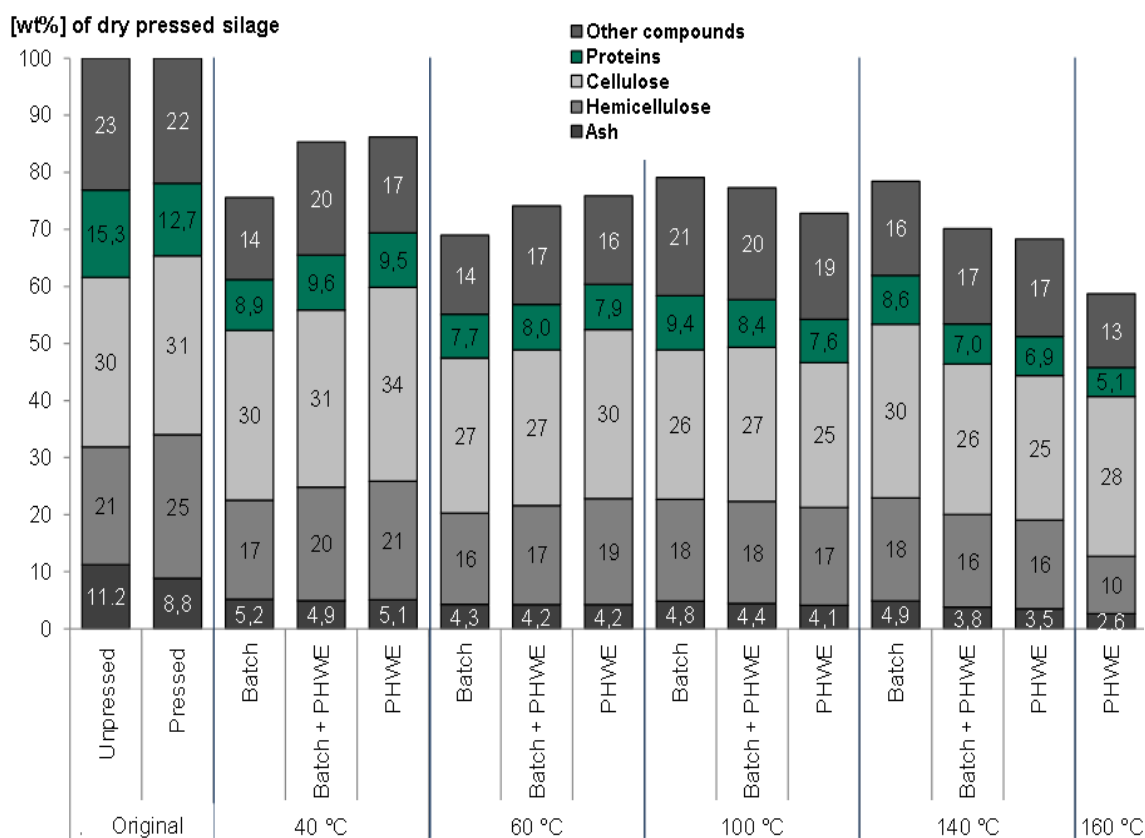
Puolipanostoituisen järjestelmän uuttonesteen kulutus on kuitenkin suurempaa jatkuvan läpivirtauksen takia. Lämpötilan hallinta on myös työläämpää jatkuvan läpivirtauksen vuoksi. Lämpötilan hallintaa voidaan parantaa syöttöveden esikuumennuksella. Puolipanostoituisen kuumavesiuutto on kalliimpaa, mutta suositumpaa kuin panostoituisen kuumavesiuutto. Syinä voi olla järjestelmän muokkausmahdollisuus panostoituiseksi estämällä läpivirtaus, sekä varsinkin aiemmin mainittu järjestelmän korkeampi erotustehokkuus. Tämä ei kuitenkaan poista panostoituisen käyttömahdollisuutta, jos kokonaisuus on toissijainen mielenkiinnon kohde. [6, s. 2488.]

Puolipanostoituisen kiinteä-neste kuumavesiuutto rakentuu yksinkertaisuudessaan paineistetusta reaktioastiasta, johon uutettava sijoitetaan. Uuttoneste eli vesi syötetään pumpun avulla reaktoriin. Reaktorin lämpötila tulee pitää vakiona halutussa tavoitearvossa selektiivisyyden varmistamiseksi sekä paineessa veden olomuodon pitämiseksi nestemäisenä koko uuttoprosessin ajan. Lämpötilan sekä paineen hallinta on edellytys uuttoprosessin onnistumiselle. Lämpötilan hallintaa helpottaa veden esilämmittäminen tavoitearvoon. Kyse on kuitenkin lämpötilaselektiivisestä uuttoprosessista, joten lämpötilan roolia ei tule väheksyä. [6, s. 2488.]

2.3 Paineistetun kuumavesiuuton sovellukset

Paineistettua kuumavesiuuttoa on käytetty lisääntyvästi ruuan, rehun ja kasvien ravintoaineiden sekä epäpuhtauksien erottamiseksi tutkimus- ja valvontamittakaavassa, kuten seuraavalla sivulla olevasta taulukosta (1) huomataan. Myös edellä olevien tuoksut tai maut kyetään kuumavesiuuton avulla erottamaan. Kuumavesiuutolla on myös puhdistettu orgaanisia kontaminaatioita kuten hiilivetyjä, ruoka-aine- ja maaperänäytteistä. Edullisen, käyttäjä- sekä ympäristöystävällisen veden hyödyntäminen uuttoprosessina ruoka- ja elintarviketeollisuudessa voisi hyvinkin löytää lisää käyttökohteita paineistetulle kuumavesiuutolle. [6, s. 2488.]

Taulukko 1. Säilörehun koostumus paineistetun kuumavesiuuton jälkeen. [5, s.6.]

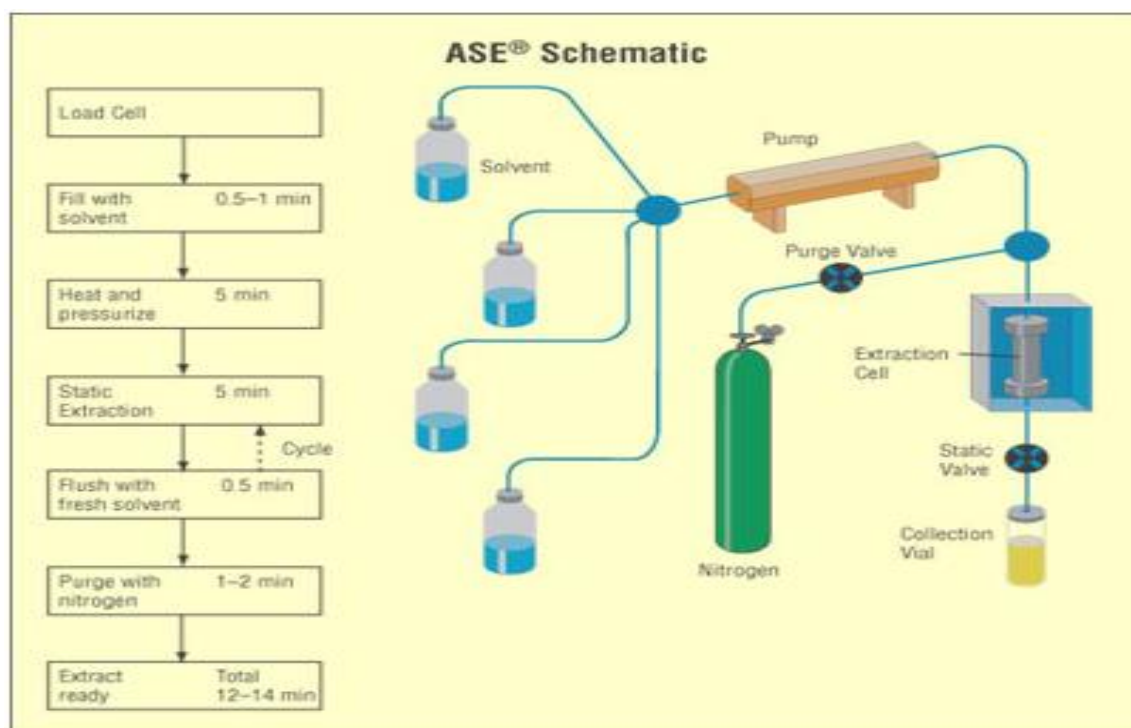


Kasvien sekä ruuantuotannon keskuudessa kuumavesiuutolla voitaisiin poistaa haitallisia torjunta-aineita tai muuta tehokasvatuksesta kertynyttä ylimääräistä kuormaa. Lannoitteiden kuorma siirtyy aina loppukäyttäjään eli ihmiseen saakka. Lihakarjan syödessä rehua ja ihmisten syödessä liharajaa siirtyvät turhat, ylimääräiset sekä haitalliset aineet läpi ruokaketjun. Pelkästään harmittoman aineksen kumuloituminen kehoon voi jossakin vaiheessa muodostua haitalliseksi. Kuumavesiuuton soveltaminen rehun esikäsitteilyinä ennen liharajalle syöttämistä voisi olla vaihtoehto. [1, s. 47–48.]

Paineistettu kuumavesiuutto soveltuisi myös lääketeollisuudelle veden ollessa myrkytön sekä neutraali uuttoaaine. Lääketeollisuudessa komponenttien erotustarve on varmasti omaa luokkaansa, tosin niin myös tarkkuus. Tarkkuutta voidaan lisätä muilla erotusmenetelmillä, joita käytettäisiin kuumavesiuutteessa, ekstraktissa olevien komponenttien erottamiseksi. Etuna olisi uutteen vesipohjainen matriisi eikä esimerkiksi myrkyllinen orgaaninen liuotin. [1, s. 48–49.]

Kuumavesiuuton käyttö juuri ihmisille suunnattujen ja varsinkin nautintoon tarkoitettujen tuotteiden parissa voi hyvinkin kasvaa lähitulevaisuudessa. Metsäteollisuuden tarpeisiin kyseinen menetelmä luo laajat sovellusmahdollisuudet sekä edellytykset vihreämpään tuotantoon. Tässä työssä keskitytään kuumavesiuuton hyödyntämiseen puussa olevien komponenttien talteen ottamiseksi. [1, s. 50.]

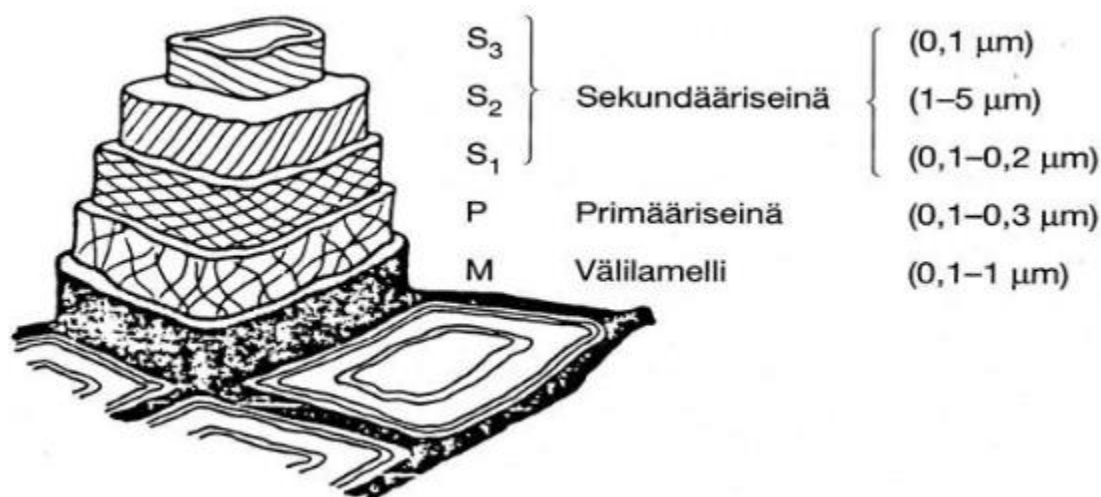
Paineistetun kuumavesiuuton, PHWE, kaupallista laitteistoa ei vielä ole, mutta PLE-periaatteella toimivia patentoituja, kaupalliselta nimeltään ASE-laitteistoja voidaan tarkoitukseen rajatusti käyttää. Alla olevassa kuvassa (5) näkyy kaupallisen ASE-laitteiston toimintaperiaate. Käyttöä rajaa tehdasvalmisteiset rajoitukset kuten 150–200 °C:n käyttölämpötila. PHWE järjestelynä ei ole monimutkainen ja sen johdosta käyttäjät rakentavat PHWE-järjestelmiä heidän omiin tarkoituksiinsa. [1, s. 52.]



Kuva 5. Kaupallisen ASE (Accelerated Solvent Extraction) -laitteiston toimintakaavio. [2.]

3 Puun rakenne ja koostumus

Karkeasti luonnehdittuna puuainees koostuu solutasolla prosenkyymi- ja parenkyymisoluluista. Prosenkyymisolut ovat vastuussa veden johtamisesta sekä rakenteellisesta tukemisesta. Parenkyymisolujen tehtävänä on energian sekä ravintoaineiden varastointi. Suurin osa puuaineksesta on kuitua. Kuidut itsessään ovat selluloosan, hemiselluloosan ja ligniinin sitomia useamman soluseinämän kerrostumia. Kuitujen pituus ja paksuus vaihtelevat puussa itsessään eri puulajien välisistä eroista puhumattakaan. Puukuitujen pituus on millimetriluokkaa ja paksuus mikrometriluokkaa. Yhdessä nämä muodostavat mekaanisen tuen sekä rakenteellisen kokonaisuuden, joka puuksi mielletään. [6, s. 28–31; 8, s. 32–33.]



Kuva 6. Kuitusoluseinämän rakennekuva. [9, s.31].

Välilamelli (M) on pääosin ligniinistä koostuva sidosaine, joka sitoo kuidut toisiinsa. Käytännössä itse soluseinämän uloin kerros on ohut ligniinin sekä amorfisen hemiselluloosan muodostama primääriseinä (P). Sekundääriseinä, joka muodostaa soluseinämän suurimman osan sekä sen tukirakenteen, koostuu kolmesta eri kerroksesta. Kerrokset ovat ohut ulkokerros (S_1), paksu keskikerros (S_2), ohut sisäkerros (S_3). Ohuet sisä- ja ulkokerros (S_1 , S_3) ovat primääriseinän kaltaisia. Paksu keskikerros (S_2) sisältää suurimman osan kuidun selluloosasta, kuten yllä olevasta kuvasta (6) ilmenee, ja siten myös sellun tuotannon näkökulmasta kuidun tärkeimmän osan. [6, s. 31–33; 8, s. 30]

Puun koostumus

Selluloosa, hemiselluloosa sekä ligniini muodostavat pääosan puun kuiva-aineesta. Näiden lisäksi esiintyy vähäisiä määriä uuteaineita kuten pihkaa, hartseja sekä epäorgaanisia aineita kuten suurimpina kaliumia ja kalsiumia, yhteensä alle 5 % puun kuivapainosta. Koostumus vaihtelee kasvupaikan, kasvuolosuhteen, iän, puun osan sekä lajin mukaan. Itse kukin voi todeta, näkykö havupuissa ikääntymisen merkkinä enemmän pihkaa. Tämä lisääntynyt pihkan tuotanto johtuu sydänpuun muodostumisesta, joka on seurausta vanhenemisestä. Alla olevasta taulukosta (2) ilmenee havu- ja lehtipuun hiilihydraattien välisiä koostumuseroja. [10, s. 96.]

Taulukko 2. Puun kuiva-aineesta määritettyjen polysakkaridien osuudet. [11, s.6].

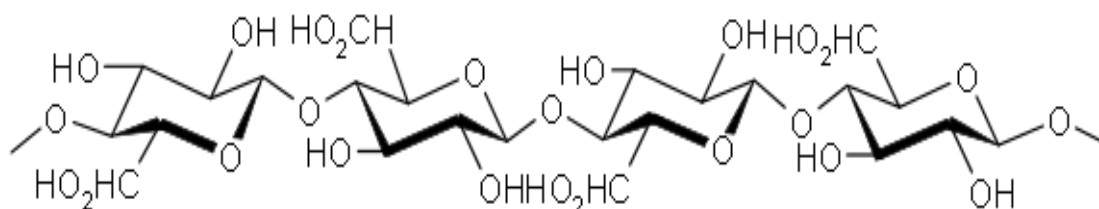
Aineosa	Osuus männyssä	Osuus rauduskoivussa
selluloosa	40 %	40 %
hemiselluloosa	25-30 %	30-35 %
ligniini	25-30 %	20-25 %
muut aineet	< 5 %	< 5 %

3.1.1 Selluloosa

Selluloosa on rakenneaineena useimpien kasvien soluseinissä sekä eräiden bakteerilajien suojautumiskeinona. Selluloosa on täten maailman yleisin luonnossa esiintyvä orgaaninen polymeeri, kuidun pääkomponentti, sekä paperiteollisuuden pääraaka-aine. Selluloosaa esiintyy eniten sekundääriseinän keskikerroksessa. [9, s. 41; 10, s. 65–66.]

Sijainti, määrä sekä muiden komponenttien kiinnittyminen sekundääriseen soluseinän keskikerroksessa paljastaa selluloosan keskeisen roolin kuidun tukirakenteena. Kuitumainen rakenne on lähtöisin selluloosan hydroksyyliyhmiin runsaudesta johtuvasta taipumuksesta muodostaa vetysidoksia niin molekyylin sisällä kuin muiden molekyylien kanssa. Pääasiassa selluloosa muodostaa vetysidoksia hemiselluloosan kanssa, koska niillä on samankaltainen rakenne. Tämä aggressiivinen sidoksien muodostaminen johtaa

molekyylikasautumien, mikrofibrillien muodostumiseen, jotka luovat selluloosan kuiturakenteen. Tämä antaa hyvän lujuuden puusoluille. [9, s. 42; 10, s. 52–54. 68.]



Kuva 7. Selluloosan molekyylirakenne. [11, s.9].

Selluloosa on glukoosianhydridiyksiköistä ($C_6H_{10}O_5$) muodostuva pitkäketjuinen hiilihydraatti, lineaarinen homopolysakkaridi, joka yllä olevassa kuvassa (7). Selluloosa on suurimmaksi osaksi kiteistä sekä rakenne on tiivis. Kiteinen ja tiivis rakenne aiheuttaa liukenemattomuuden veteen. Tämän takia tarvitaan kemikaaleja tai ionisia nesteitä, jotka kykenevät läpäisemään kiteisen rakenteen. Selluloosa kuitenkin kykenee imemään itseensä vettä ilmentyen turpoamisena, koska kiteisyys ei ole täysinäistä. Selluloosan osuus puun kuiva-aineesta on 40–50 %, tehden siitä kuidun suurimman komponentin. [9, s. 41; 10, s. 65–70.]

3.1.2 Hemiselluloosa

Hemiselluloosa toimii selluloosan muodostamien mikrofibrillien väliaineena soluseinämän eri rakenteissa, mutta pääosin sekundäärikerroksessa. Hemiselluloosa muodostaa ligniinin kanssa kovalenttisia sidoksia näin vahvistaen kuidun rakennetta sekä kuitujen yhtenäisyyttä. Hemiselluloosan osuus puun kuivapainosta on noin 20–30 % välillä riippuen puulajista. Hemiselluloosan osuus vaihtelee voimakkaasti havu- ja lehtipuiden välillä. [10, s. 73.]

Hemiselluloosat ovat amorfisia, haaroittuneita heteropolysakkarideja, jotka taas rakentuvat useammasta eri tavoin järjestäytyneestä monosakkaridista. Rakenteensa johdosta hemiselluloosat ovat vesiliukoisia. Hemiselluloosan päätyypit ovat havupuussa glukomannaani sekä lehtipuussa ksyylaani. Nämä taas rakentuvat pääasiallisesti glukoosista, mannoosista, galaktoosista sekä ksyloosista. [9, s. 46–48.]

3.1.3 Ligniini

Ligniini toimii kuidun rakenneosien sidosaineena, liimana, jota löytyy eniten välilamellista sekä sekundääriseinämistä. Ligniini muodostaa hemiselluloosan kanssa kovalenttisia sidoksia, ja nämä yhdessä lujittavat puun rakennetta entisestään. Ligniiniä on noin 20–30 % puun kuiva-aineesta riippuen vahvasti puulajista. Havupuilla on tavallisesti korkeampi ligniinipitoisuus kuin lehtipuilla. [9, s. 50–51.]

Ligniini on voimakkaasti haaroittunut verkkomainen polymeeri. Voimakkaasti haaroittuneena se on täysin amorfinen eli sitä ei voida kiteyttää. Ligniini koostuu aromaattisista fenyylipropaaniyksiköistä, jotka taas ovat enimmäkseen kolmen erilaisen prekursorin polymeeritumistuotteita. Ligniinillä ei ole selkeää kemiallista rakennetta, mutta sille voidaan sellainen suuntaa antavasti määrittellä. [9, s. 50–52; 10, s. 93–95.]

Ominaisuuksiltaan ligniini hydrofobisena sekä hemiselluloosa hydrofiilisenä luovat voimakkaiden sidoksien lisäksi yhdessä puun edellytykset vedensiirtoon juurista latvaan saakka hylkimisvoimien ansiosta. [10, s. 94.]

3.1.4 Uuteaineet

Puun uuteaineet toimivat energiavarastoina sekä suojaavat puuta mikrobiologisilta vaurioilta kuten loiseläimiä sekä lahoamista vastaan. Uuteaine kuten pihka on hyvä esimerkki hyönteisiä vastaan muodostuneesta torjuntakeinosta, jossa pihkan tahmeus aiheuttaa hyönteisten takertumisen ja siten estyvät niiden aiheuttamat haittateot. Pihka suojaavana tekijänä näkyy myös sen alkaessa valua vaurioitumiskohdasta pyrkien suojaamaan puuta. [9, s. 53–54.]

Uuteaineiden määrät sekä koostumukset vaihtelevat voimakkaasti puun eri osissa ja puulajien välillä. Uuteaineet liukenevat orgaanisilla liuottimilla, joka onkin niiden määrittely- sekä luokittelukeino. [9, s. 53.]

Taulukko 3. Puiden orgaaniset uuteaineet jaoteltuina kemiallisen rakenteen mukaisesti. [12, s.15].

Alifaattiset yhdisteet	Terpeenit ja terpenoidit (myös hartsihapot ja steroidit) Rasvahappojen esterit (rasvat ja vahat) Rasvahapot ja -alkoholit Alkaanit
Fenoliset yhdisteet	Yksinkertaiset fenolit Stilbeenit Lignaanit Flavonoidit Isoflavonoidit Kondensoituneet tanniinit Hydrolysoituvat tanniinit
Muut yhdisteet	Sokerit Syklitolit Tropolonit Aminohapot Alkaloidit Kumariinit Kinonit

Uuteainetyyppejä on lukuisia, koska niiden pitoisuus sekä koostumus vaihtelevat kasvuolosuhteiden ja puulajien mukaisesti, jota yllä oleva taulukko (3) pyrkii kuvaamaan. Monimuotoisuus voidaan yksinkertaistaa kemiallisen koostumuksen mukaan. Uuteaineet voidaan siis jakaa kahteen rasvaliukoiseen sekä vesiliukoiseen, lipofiiliseen ja hydrofiiliseen yhdisteryhmään. Lipofiilisiin kuuluvia kutsutaan arkikielellä pihkaksi, joka taas voidaan jakaa kahteen pihkatyyppiin eli fysiologiseen ja patologiseen pihkaan. Lehtipuussa esiintyy ainoastaan fysiologista pihkaa, joka ei sisällä monoterpeenejä tai hartsihappoja. Havupuissa esiintyy molempia pihkatyyppieitä. Fysiologinen pihka koostuu steroleista ja rasvahappoestereistä. [10, s. 97–101.]

Patologinen pihka koostuu suurimmaksi osaksi hartsihapoista sekä monoterpeeneistä. Uuteaineilla on suuri vaikutus puun käyttökelpoisuuteen selluloosan raaka-aineena vaikkakin niiden osuus puun kuivapainosta on vähäinen 2-5 %. Vaikutus ilmenee sellun- ja paperintuotannossa ns. pihkavaikeuksina. [10, s. 97.]

3.1.5 Epäorgaaniset yhdisteet

Suomessa kasvavien puulajien kuivapainosta noin 1 % koostuu epäorgaanisista yhdisteistä, joita lueteltuina alla olevassa taulukossa (4). Maantieteellisesti lauhkealla alueella viihtyville puulajeille on tyypillistä epäorgaanisen vähäisyys. Sen sijaan trooppisilla alueilla viihtyvät puulajit saattavat sisältää epäorgaanisia yhdisteitä hyvinkin 5 % puun kuivapainosta. [13, s. 111–112.]

Epäorgaanisen osuus on keskittynyt puun eri osiin. Epäorgaanisten yhdisteiden pitoisuus on suurempi kuoressa, juuressa, neulasissa tai lehdissä. Osa epäorgaanisista yhdisteistä on puun kasvun kannalta olennaisia. Maantieteellinen sijainti sekä kasvuolosuhteet yhdessä vaikuttavat merkittävästi puun koostumukseen. [10, s. 105–106.]

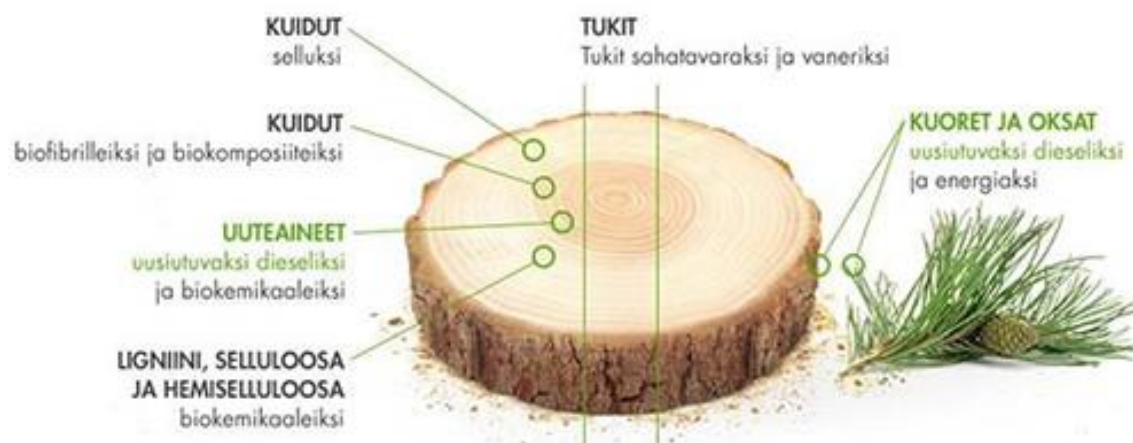
Taulukko 4. Epäorgaanisten aineiden pitoisuuksia lehti- ja havupuissa. [11, s.16].

Pitoisuus (ppm)	Alkuaine
400–1000	K, Ca
100–400	Mg, P
10–100	F, Na, Si, S, Mn, Fe, Zn, Ba
1–10	B, Al, Ti, Cu, Ge, Se, Rb, Sr, Y, Nb, Ru, Pd, Cd, Te, Pt
0,1–1	Cr, Ni, Br, Rh, Ag, Sn, Cs, Ta, Os
<0,1	Li, Sc, V, Co, Ga, As, Zr, Mo, In, Sb, I, Hf, W, Re, Ir, Au, Hg, Pb, Bi

4 Puunkäsittely sekä sellumassan valmistus

Puunkäsittely

Puun hyötykuitujen erotus vaatii sen alkuperäisen kokoluokan pienentämistä melko tavalla, jota alla oleva läpileikkauskuva (8) pyrkii selventämään. Massan valmistusprosessin häiriöttömyyden, käyttötason sekä saannon kannalta tärkeä esivaihe on partikkelikoon pienentäminen. Hakkeen koko vaikuttaa keittoliuoksen ja siinä olevien kemikaalien kykyyn imeytyä siihen eli impregnoitumiseen. Onnistunut impregnoituminen on edellytys sellunkeiton onnistumiselle. [9, s. 64.]



Kuva 8. Puun rakenneosien teollinen hyödyntäminen. [14, s.1].

Partikkelikoon pienentämisen pyrkimyksenä on kasvattaa reagoivien aineiden hiukkasten lukumäärää, jonka johdosta reagoiva pinta-ala kasvaa. Tämän seurauksena reaktioon osallistuvien hiukkasten törmäyksien määrä kasvaa, mikä johtaa reaktion nopeutumiseen ja tehostumiseen. Hyvä tapa vähentää hukkamassan syntyä eli kasvattaa saantoa sekä vähentää käytössä olevien kemikaalien kulutusta on luoda paremmat olosuhteet reaktioille. [9, s. 65; 15, s. 122.]

4.1.1 Hakkeen valmistus

Puunkäsittely prosessina alkaa kuorinnasta. Tähän voidaan käyttää eri menetelmiä, kuten hydraulista tai mekaanista kuorintaa. Mekaanisessa kuorinnassa käytetään rumpukuorimia, joissa rungot hankaavat niin toisiaan kuin rummun seinämiä vasten kuoren irtoamiseksi. Tämä vaatii kuitenkin suuren määrän energiaa. [15, s. 71–73.]

Paljas puu siirtyy lastutettavaksi eli haketukseen, joka suoritetaan yleisimmin kiekkohakulla. Kiekkohakku on suuri moottorilla pyörivä teräkiekko, jota vasten paljaat puut ajetaan syöttökitaan pitkin, joka lepää 30 - 40°:n kulmassa teräkiekkoon nähden. Syöttökulma riippuu käytetyn kiekkohakun tyypistä. Kiekkohakkua yhtään väheksymättä on hakepalojen pituus, leveys ja paksuus vaihteleva. Tämä ratkaistaan hakepalojen lajittelulla ja seulonnalla, jotta keittovaiheeseen menevät olisivat laadultaan tasaiset. Tämä helpottaa prosessin hallittavuutta sekä reaktioiden ennustettavuutta täten vähentäen hukkamassan syntyä. Hakelastun koko on haketuksesta kuiduille aiheutuvien vaurioiden sekä keittoliuoksen impregnoitumisen kompromissi. [9, s. 65; 15, s.79–81.]

4.1.2 Mekaaninen massa

Sellun valmistuksessa syntyvä massa, jossa puuaineksen kuidut irrotetaan toisistaan mekaanisen rasituksen voimin. Mekaanista massaa syntyy kahdella tavalla, hiomalla tai hiertämällä. Hiertämistä käytetään kun raakasyöttönä on haketta ja hiontaa kuorittuihin runkoihin. Molemmat tavat perustuvat mekaanisen rasituksen aiheuttamien kitkavoimien muuntumisesta lämmöksi, jonka ansiosta kuituja sitova ligniini pehmenee ja kuitujen väliset sidokset purkautuvat. Ligniinin pehmenemistä voidaan nopeuttaa kuumennetulla vedellä tai vesihöyryllä. Mekaaninen kuidutus vaatii suuret määrät energiaa, mutta raaka-aine pystytään käyttämään tarkoin hyödyksi. [9, s. 61.]

4.1.3 Kemiallinen massa

Arkikielessä kemiallisesti kuidutettua massaa kutsutaan selluksi. Sellumassaa valmistetaan keittämällä haketta sulfaattikeittovaiheessa. Sulfaattikeitto on lähes korvannut sulfiittikeiton sen ympäristöystävällisyyden sekä laajemman raaka-ainevaihtoehtojen ansiosta. Sulfiittikeitto on myös herkempi keittoprosessina kuin sulfaattikeitto. Sulfaattikeiton

tarkoituksena on liuottaa puuaineksen koossa pitävä ja kuitujen sidosaineena toimiva ligniini. Tämän lisäksi myös hemiselluloosa erotetaan keittokemikaaleihin. Prosessivaiheena sulfaattikeitto tunnetaan myös delignifiointivaiheena, jossa ligniini sekä hemiselluloosa erotetaan selluloosasta. Valtaosa maailmalla tuotetusta sellusta valmistetaan kemiallisesti. [9, s. 55; 15, s. 449.]

Tavallisin tapa lisätä selluloosan liukoisuutta on hajottaa sen rakennetta voimakkailla emäksillä, alkaleilla kuten natriumhydroksidilla ja kaliumhydroksidilla. Sulfaattikeitossa kuidut erotetaan toisistaan voimakkaasti emäksisissä olosuhteissa yli 140 °C:n keittolämpötiloissa. Emäksisyyden ansiosta sulfaattikeitto tunnetaan myös alkalikeittona. [13, s. 80–81.]

Emäksisyys johtuu käytetystä keittoliuksesta, jota kutsutaan valkolipeäksi. Valkolipeän vaikuttavien komponenttien, natriumhydroksidin sekä natriumsulfidin, reagoidessa ja ligniinin pilkkoutuessa syntyy sellutehtaille ominainen tuoksu. Tämä johtuu reaktiossa syntyneistä rikkiyhdisteistä, kuten rikkivedystä, metyylimerkaptaanista ja dimetyylisulfidista. [13, s. 79–81.]

Keiton jälkeistä ligniinijäännöksiä vuoksi vielä ruskeaa massaa pestään vedellä kemikaalijäänteiden poistamiseksi. Keiton jälkeistä reagoimutta valkolipeää sekä pesuveden muodostamaa seosta kutsutaan mustalipeäksi, joka ohjataan soodakattiloihin, jossa tapahtuu regenerointi polttamalla. Poltossa syntyvä lämpöenergia otetaan talteen ja käyttöön. [9, s. 65–69.; 15, s. 113–122.]

4.1.4 Sellumassan valkaisu

Keiton jälkeen sellukuidusta erotetaan keittovaiheessa muodostuneet kiinteät epäpuhtaudet ja roskat, kuten hiekkaa, kuorta, sydänpuuta, keittymätöntä sekä oksakohtien hakea. Roskien erotus kannattaa suorittaa ennen valkaisuvaihetta, koska se pienentää valkaisukemikaalien kulutusta, laitteiston kulumista ja häiriöttömyyttä. Kuidut voidaan tämän jälkeen erottaa seulonnassa tiheyden ja kokoluokkansa mukaisiin jakeisiin tulevia käyttökohteita silmällä pitäen. Seulonnassa tapahtuu myös puhdistamista riippuen seulontatekniikasta. Hydrosyklonien käyttö seulontavaiheessa toimii yhtenä esimerkkinä. [15, s. 561–562, s. 580.]

Valkaisu on sellumassan kemikaalikäsittelyä, puhdistusta, jossa tarkoituksena on epäpuhtauksien poisto siedettävälle tasolle. Sellunkeitosta syntynyt ruskea massa saa värinsä siinä vielä olevasta ligniinistä, jota on noin 3–6 %. Vähäinen ligniinin osuus on myös tahallista, koska se toimii rajapyykkinä keittovaiheen lopettamiseksi. Vähäisen pitoisuuden poistaminen keittämällä aiheuttaisi selluloosakuiduille turhan suuren rasisitteen, jolloin hukkamassan määrä kasvaisi epäedulliseksi. Sellumassan lopullinen puhdistus suoritetaan valkaisuvaiheessa. Sellumassa sisältää myös muita epäpuhtauksia kuten rasvaa, epäorgaanisia yhdisteitä ja kuitujen vääristymiä. Massan epäpuhtauksien poisto siedettävälle tasolle ei onnistu ilman valkaisuvaihetta. Valkaisun onnistumisen edellytyksenä pidetään ligniinin täydellistä poistamista. [15, s. 79–81.]

Valkaisu koostuu useammasta vaiheesta ja siitä käytetäänkin nimitystä monivaihevalkaisu. Valkaisuun on käytetty hapettavia kemikaaleja kuten kloorikemikaaleja, mutta ympäristölle haitallisena kloorista on pyritty maailmalla luopumaan. Suomessa kloorista on luovuttu ja täällä tuotettu kloori käytetään vedenpuhdistukseen sekä muihin kemianteollisuuden tarpeisiin. Kloorin korvaamiseksi on käytetty happea, vetyperoksidia ja otsonia. Vaiheita on 4–6 sulfaattikeitosta lähtöisin olevalle massalle. [9, s. 85–87.]

Vaiheita on onnistuttu vähentämään valkaisuaineiden sekä vaihtoehtojen lisääntyessä. Hyvänä esimerkkinä toimii bioteknisten sovelluksien kehittäminen, jossa entsyymit kuten ksylynaasi hydrolysoi keittovaiheessa saostunutta ksylyania kuidun pinnalta, jolloin valkaisuvaiheessa kemikaalien reagoitumahdollisuudet kuidun kanssa paranevat tehosten kuitujen erotusta toisistaan sekä vähentäen keittokemikaalien kulutusta. [9, s. 93–95, s.86.]

5 Metsäbiomassan paineistettu kuumavesiuutto, PHWE

Paineistettu kuumavesiuutto on yhtenä menetelmänä noussut tutkimuksen ja prosessitarkastelun kohteeksi. Tähän motivoivat niin EU:n asettamat ympäristösäädökset ja rajoitukset kuin omat kansalliset tavoitteet uusiutuvien energialähteiden hyödyntämiseksi sekä käyttösuuden lisäämisenä täten vähentäen riippuvuutta uusiutumattomista fossiilista polttoainelähteistä.

Kaikki vihreän teknologian innovaatiot sekä menetelmät biojalostamisen kasvaviin tarpeisiin ovat siis enemmän kuin kuriositeetti. Ne johtavat biojalostuksen puhtauden, tehokkuuden sekä kannattavuuden paranemiseen, jotka luovat otolliset olosuhteet kokonaisen teollisuuden alan kasvulle ja kehitykselle.

Paineistettua kuumavesiuuttoa eri puulajeista on toteutettu laboratoriomittakaavassa, panos- sekä puolipanostoimisena jo pidemmän aikaa. Puuaineksen soveltuvuus uutto-menetelmään on suosiollinen johtuen puukomponenttien kuten hemiselluloosan ja ligniinin amorfisesta luonteesta. Hemiselluloosa sekä ligniini yhdessä muodostavat noin puolet, joissakin puulajeissa helposti yli puolet puun kuiva-ainepitoisuudesta. PHWE-menetelmässä uuttonesteenä toimivan veden on siis jo lähtökohtaisesti realistinen sekä uskottava mahdollisuus toimia uuttoaainevaihtoehtona orgaanisille liuottimille metsä- ja biojalostusyksiköissä, muista teollisuuden aloista puhumattakaan.

Puun kaikkien komponenttien saattaminen hyötykäyttöön on suunnitteilla koko ajan eri jatkojalostusmahdollisuuksien kehittyessä. Suurimmaksi osaksi puunjalostusteollisuus keskittyy lähinnä sellun ja paperin valmistukseen, jossa pääkomponenttina toimii selluloosa. Sivukomponenttien, kuten hemiselluloosan sekä ligniinin liuetessa sellunkeittokemikaaleihin, joista kyseisten komponenttien erottaminen saattaisi hyvinkin poikia lisätuloja parantaen näin selluteollisuuden kilpailukykyä.

Puhtaana ja vihreänä erotusmenetelmänä voisi toimia PHWE. Vesi liuottaa poolisia yhdisteitä huonelämpötilassa, mutta kuumennettaessa veden ominaisuudet muuttuvat poolittomien orgaanisten liuottimien kaltaiseksi. Veden kameleonttimainen muuntumiskyky liuotinnesteenä luo sille fraktiionin suhteen teollisuusmittakaavan suuruisen mielenkiinnon.

Tehokas erotus edullisesti kuuluu jalostamiseen käsitteenä, johon on nykyaikana yhä enemmän liitetty ympäristöystävällisyys. Komponenttien erotus ja puhdistus tehokkaasti, edullisesti, sekä ympäristöystävällisesti kuuluu minkä tahansa nykyaikaisen jalostusteollisuuden tavoitteisiin. Puhtaana ja vihreänä erotusmenetelmänä PHWE voisi hyvinkin kasvaa mittavaksi lähitulevaisuudessa.

Paineistetussa kuumavesiuutossa mielenkiinnon kohde on vesi ja sen ominaisuudet eri lämpötiloissa paineen alaisena. Paineistettu vesi liuottaa poolisia yhdisteitä huonelämpötilassa, mutta kuumennettaessa veden ominaisuudet muuttuvat poolittomien orgaanisten liuottimien kaltaiseksi. Veden kameleonttimainen muuntumiskyky liuotinnesteenä luo sille fraktioinnin suhteen teollisuusmittakaavan suuruisen mielenkiinnon.

Paineistettu kuumavesiuutto puu- ja metsäteollisuudessa kykenisi toimimaan esikäsittelyn sekä jälkikäsittelyn prosessivaiheena tai itsenäisenä prosessiyksikkönä, erottaen hemiselluloosan, ligniinin, uuteaineita sekä epäpuhtauksia helpottaen siten sellunkeitto- sekä valkaisuvaihetta. Tämä vähentäisi kemikaalien kulutusta ja niiden jälkikäsittelytarvetta.

Yhtenä erotusmenetelmänä muiden joukossa paineistetulla kuumavesiuutolla voitaisiin myös erottaa kemikaaleihin liuenneita puuaineesia ennen kemikaalien puhdistus- sekä regenerointivaihetta ja täten kasvattaa saantoa kokonaisuutena. Kenties voitaisiin arvioida joidenkin käsittelyvaiheiden käyttötaajuuden pienentämistä tai tarpeellisuutta, jättäen ne pois kokonaan. Paineistetun kuumavesiuuton ei tarvitse toimia muita erotusmenetelmiä korvaavana, vaan sitä voidaan myös käyttää sarjassa useamman erotusmenetelmän prosesseissa lisävaihtoehtona.

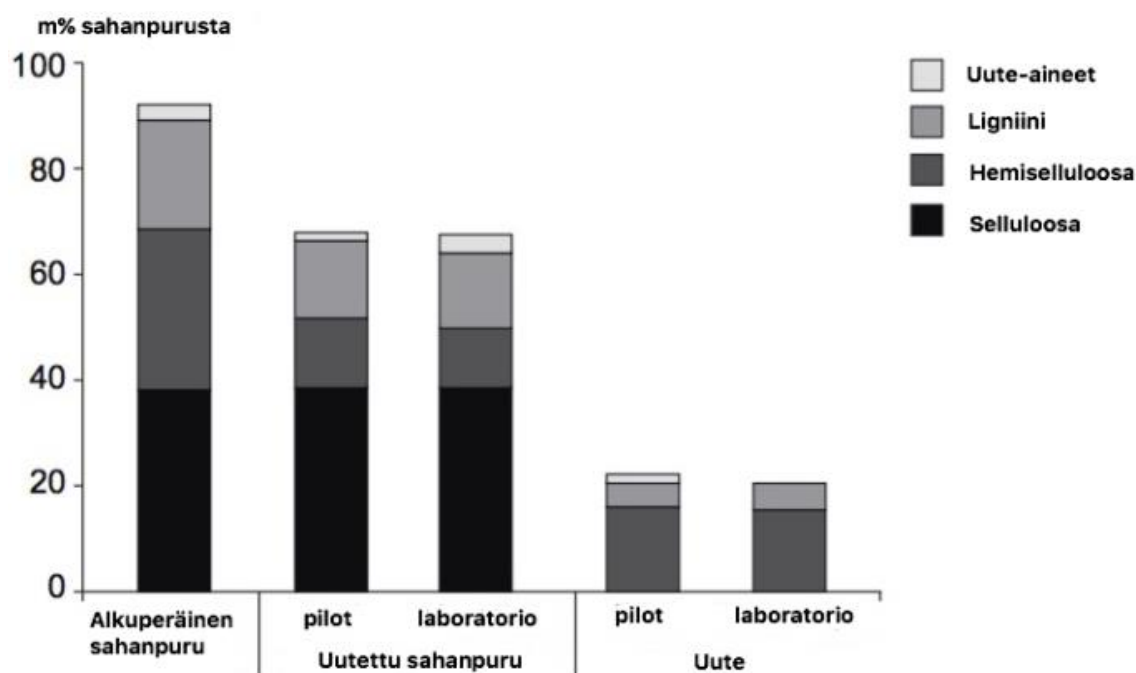
Prosessisuunnittelussa merkittävä kustannustekijä on rakennemateriaalin valinta määrittelylle prosessille sekä prosessin olosuhteille. Kemikaalien vaatimukset voivat hyvinkin muodostua suureksi kustannustekijäksi laitoksen suunnittelu-, rakennus- ja käyttövaiheessa. Kemikaalien syövyttävä luonne tai sedimentoituminen laitteisiin ja linjastoihin on myös mahdollista. Tämä voi johtaa tuotannon heikkenemiseen, käyttökatkoksiin tai suoranaisiin alasajoihin, ja siten ylimääräisiin kustannuksiin.

Tietysti vedelläkin on korrodoiva vaikutus, joka kuitenkin saadaan jollakin tasolla hallintaan poistamalla siihen liuennut happi. Veden lämmönsiirtokapasiteetti luo myös omat käyttöetunsa sekä sen luonne lähtökohtaisesti neutraalina sekä myrkyttömänä uuttones-teenä. Paineistetulla kuumavesiuutolla voitaisiin saada vähennettyä toiminta- ja ylläpito-kustannuksia parantaen siten taloudellista kannattavuutta.

6 Koivun hemiselluloosan paineistettu kuumavesiuutto, PHWE

Lehtipuiden kuten koivun hemiselluloosa koostuu pääosin ksylaaneista, joiden paineistettu kuumavesiuutto on suoritettu laboratorio- ja pilottimittakaavassa samankaltaisilla periaatteilla sekä saannoilla. Paineistetulla kuumavesiuutolla ksylaanien saannot olivat 70 % koivun sahanpuruista, 180 °C:n lämpötilassa. Paineistettu kuumavesiuutto suoritettiin läpivirtausjärjestelmässä eli puolipanosperiaatteella ja kokonaissaanto hemiselluloosan suhteen oli 80 % ja ligniinin 40–50 %. Selluloosa itsessään on suurimmaksi osaksi kiteinen rakenteeltaan ja liukenematon kyseisessä uuttolämpötilassa. Selluloosan rakenne alkaa hajoamaan vasta yli 180 °C:n lämpötiloissa, mikä ilmenee alla olevasta taulukosta (5) selluloosan puuttumisena uutuksessa. [4, s. 49; 7, s. 3688–3693.]

Taulukko 5. Koivusta 180 °C:ssa uutetut puuainepitoisuudet. Puu-nestesuhteessa 1:16 [15, s.12].

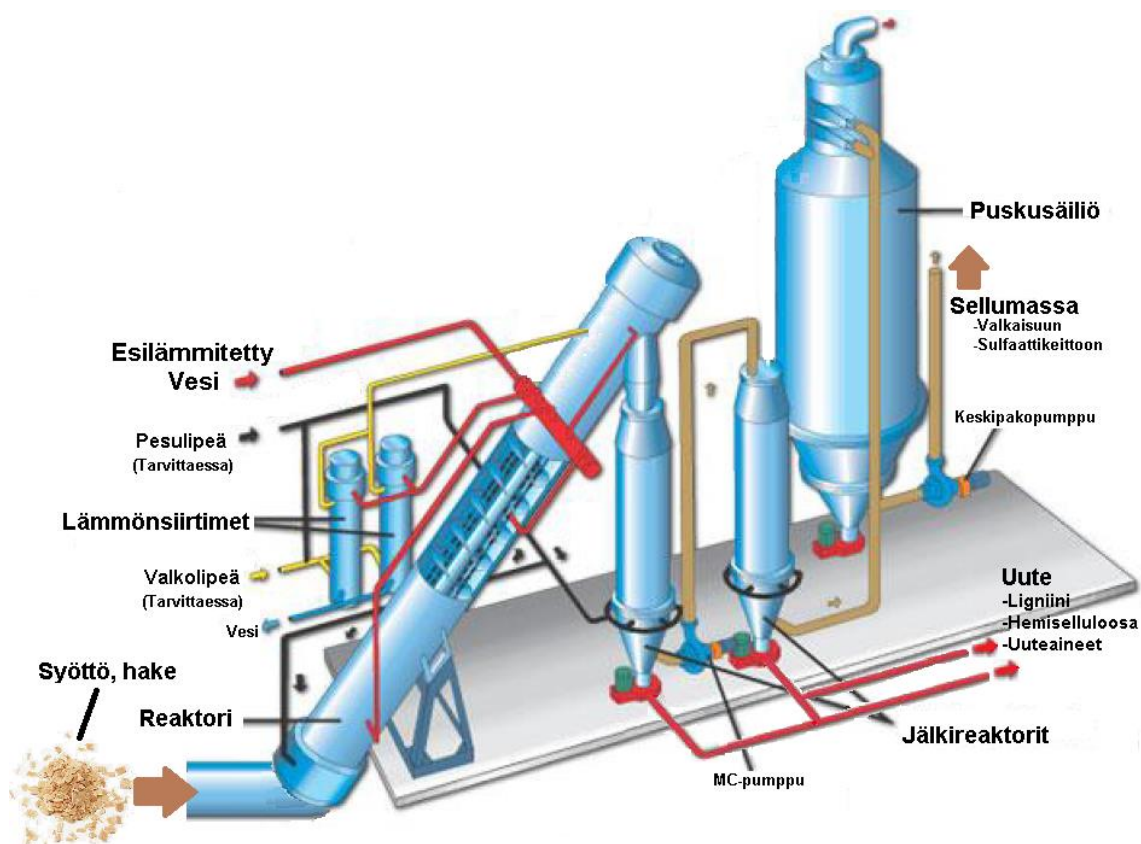


Paineistettu kuumavesiuutto laboratorio- sekä pilottimittakaavassa on osoittanut toimivansa mahdollisena vaihtoehtona erotusmenetelmäksi delignifiointivaiheessa. Menetelmän käyttö ennen sulfaattikeittoa vähentäisi keittokemikaalien kulutusta itse keittovaiheessa.

Paineistetun kuumavesiuuton erona sulfaattikeiton erottamaan ligniiniin on sen rikittömyys, jolloin välttyttäisiin tai vähennettäisiin jälkikäsitteilyn tarvetta ligniinin saattamiseksi kaupallisten sovellusten raaka-aineeksi. Etuna on myös, jos ligniini päätetään ajaa soodakattiloihin sähkön ja höyryn tuottamiseksi, niin polttovaiheessa ei vapaudu rikkiä, joka muutoin vaatisi käsittelyvaiheen ennen ilmaan laskemista. [4, s.49.]

7 Jatkuvatoiminen paineistettu kuumavesiuutto, PHWE

Tämän työn tarkoituksena oli löytää tekninen ratkaisuehdotus jatkuvatoimiseksi kuumavesiuutoksi prosessimittakaavassa, joka alla olevassa kuvassa (9) sekä seuraavilla sivuilla esitetään. Aihetta tarkasteltiin puu- ja metsäteollisuuden näkökulmasta sen laajan kansallisen tietotaidon johdosta sekä henkilökohtaisesta kiinnostuksesta uusiutuvia luonnonvaroja kohtaan. Oli myös helpompi oppia aiheesta jonkin kiintopisteen avulla, josta ei todellakaan ole pulaa tietolähteiden suhteen.



Kuva 9. Jatkuvatoiminen kuumavesiuutto prosessina. [16].

Selluntuotannon näkökulmasta delignifointi on laadun, saannon sekä taloudellisen kannattavuuden kannalta tärkein prosessivaihe. Delignifointivaihe eli hemiselluloosan ja varsinkin ligniinin erotus alkaa puuaineksen syötöstä. Mitä pienempi on puuaineksen koko, sitä suurempi on reagoiva pinta-ala. Tämä johtaa diffuusionopeuksien kasvuun ja siten reaktion nopeutumiseen. Pienempi partikkelikoko säästää myös uuttonesteenä toimivan veden kulutusta, koska suurempaa partikkelikokoa on samalla vesimäärällä tehottomampi uuttaa, johtuen pienemmästä reaktiopinta-alasta. Uuttovaiheen tehokkuutta voidaan lisätä hakkeen esihöyrytyksellä, jolla poistetaan siinä oleva ilma häiritsemästä varsinaista reaktiovaihetta. Tämä vaihe on todellisessa käytössä ja vesihöyry sopisi oikein hyvin kuumavesiuuton vesipohjaiseen matriisiin, joka tehostaisi kuumavesiuuttoa kastelemalla uutettava uuttoaaineella ennen syöttöä reaktoriin. Siten uuttoaikaa voitaisiin kenties myös vähentää. [1, s.46.]

Prosessin käynnistyessä hake kulkeutuu ruuvikuljettimeen, keittimeen eli reaktoriin, jossa tapahtuu syöttöaineen komponenttien erotus eli uuttovaihe. 180 °C:n lämpötilaan esilämmitetty vesi sekä hake törmäävät ja sekoittuvat 1 MPa:n paineessa. Uuttoprosessin onnistumisen edellytys on uuttonesteenä toimivan veden pitäminen nestemäisessä olomuodossa. Tässä tapauksessa käyttöpaine tulee valita käyttölämpötilan mukaan. Käyttölämpötila tulee taas valita syötöstä haluttujen komponenttien mukaan. Huolimaton lämpötilatyöskentely johtaa ei-toivottujen komponenttien uuttumiseen, joka heikentää saantoa sekä kuormittaisi jälkikäsittelyvaiheita aiheuttaen lisäkuluja. Paineistettu kuumavesiuutto on siis lämpötilaselektiivinen erotusmenetelmä.

Uuttoaikaa eli viipymäaikaa reaktorissa säädellään ruuvikuljettimen kierroslukua muuttamalla. Tähän olisi myös hyvä lisätä vaihtoehtoisesti pidempi ruuvikuljetin, jossa olisi poistoja järkevin välimatkoin, jolloin uuttoaikaa voidaan säädellä kuljettua matkaa pidentämällä tai lyhentämällä. Harkintaa uuttoaajan säätelykeinoista lisää ruuvikuljettimen tehonkulutus ja kulumisen lisääntyminen korkeilla kierrosnopeuksilla. Tämä voisi olla järkevää syöttönä toimivan puulajikkeen vaihtuessa, jolloin puuaineksen koostumuksen muuttuessa myös uuttoparametrit muuttuvat. Uuttoaikaa on harmittomampi muuttaa kuin lämpötilaselektiivisen menetelmän lämpötilaa ilman seurauksia.

Hakkeesta 180 °C:n lämpötilassa veteen uuttuneet komponentit, kuten osa ligniinistä sekä suurin osa hemiselluloosasta, matkaavat ruuvikuljettimena toimivan reaktorin lävitse. Hemiselluloosan ja ligniinin uuttuessa veteen muodostuu täten uute, ekstrakti, joka voidaan poistaa ohituksen kautta suoraan käyttöön. Vaihtoehtoisesti ekstrakti voidaan ajaa jälkireaktoreihin lopputuotteeksi saattamiseen. Ekstraktissa olevat hemiselluloosat ja ligniini voidaan erottaa muun muassa saostamalla, membraanisuodatustekniikoilla tai näiden yhdistelmillä.

Jälkireaktorit voidaan lämmittää eri lämpötiloihin sekä tarpeen vaatiessa käyttää emäskäsittelyä tai kuumavesiuuttoa uudestaan, näin täydentäen selluloosanpuhdistusta ligniinistä, jonka poistaminen vähäiseksi on olennaista ennen massan valkaisuun siirtämistä. Emäskäsittely kuumavesiuutossa toimisi myös sulfaattikeittoa tehostavana esikäsittelykeinona, koska sulfaattikeiton keittoliuoksessa käytetään lähtökohtaisesti lipeää.

Ligniinin täydellinen poisto keittämällä tai uuttamalla aiheuttaisi liian suuret saantohäviöt selluloosakuitujen purkautuessa keittolämpötilan kasvaessa. Tämän johdosta vaikeimpien ligniinifraktioiden poistamiseksi käytetään tarkoitukseen sopivia valkaisu menetelmiä, kuten happivalkaisumenetelmä. Suomessa ei kloorivalkaisua enää käytetä sen ympäristölle aiheuttamasta rasitteesta johtuen.

Jäljelle jäävä rejekti, selluloosakuitujen muodostama massa, johon on sitoutuneena vielä ligniiniä, uute- sekä epäorgaanisia aineita voidaan käsitellä jälkireaktoreissa tai vaihtoehtoisesti ajaa sulfaattikeittoon tai suoraan valkaisuun käyttötarpeen mukaisesti.

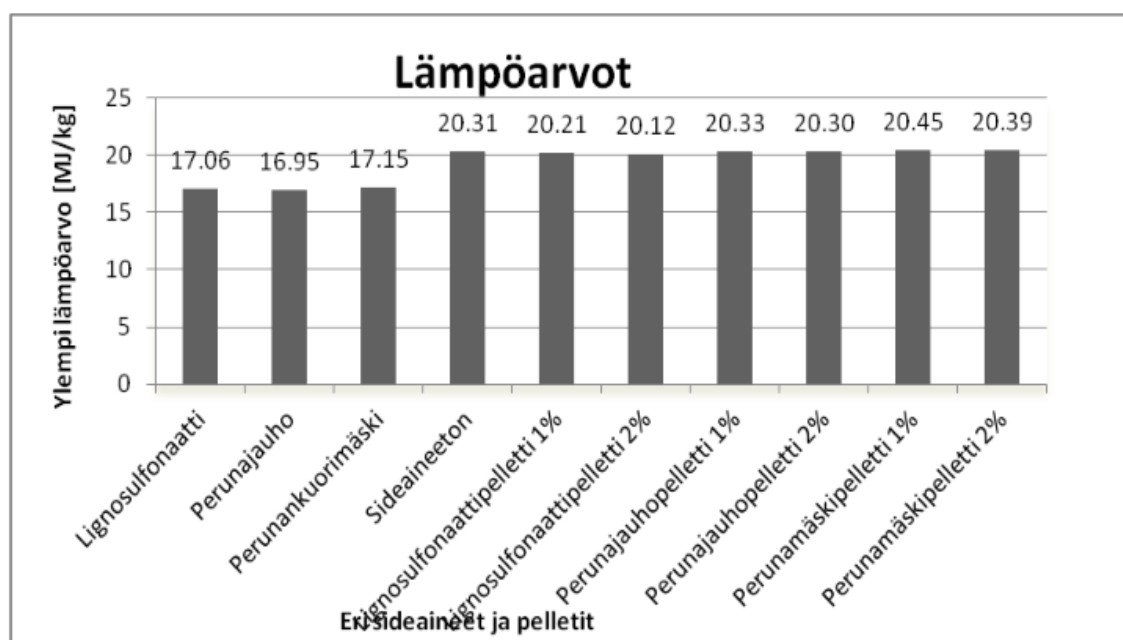
Jälkireaktorit voisivat toimia myös pesureina tai seuloina kiintoainesroskan kuten hiekan poistamiseksi. Tosin nämä pesu- ja seulavaiheet voidaan luoda omikseen lisäämällä muun muassa hydrosykloneja erotusvaiheisiin.

7.1 Ligniinin ja hemiselluloosan käyttökohteet

Ligniini on tällä hetkellä luokiteltu metsäteollisuudessa jätteeksi ja selluntuotannossa häiritseväksi tekijäksi, joten useimmiten se ohjataan polttoon höyryn ja sähkön tuottamiseksi. Tämä myös siksi, että ligniinin lämpöarvo on suhteellisen korkea.

Kuumavesiuutettu ligniini voidaan käyttää biopolttoaineiden syöttöraaka-aineena. Ligniiniä käytetään sideaineiden ja dispersioaineiden valmistukseen tai myydä biomassana pellettien valmistukseen. Puupohjaisten pellettien valmistuksessa ligniinillä ja sen yhdisteillä on etunsa sideaine ominaisuutensa vuoksi, joka parantaa pelletin laatua mekaanisessa puristusvalmistuksessa ja siten pienentäen valmistuksen energiankulutusta. Alla olevasta taulukosta (6) nähdään sulfaattisellun tuotannon delignifioinnista syntyvän lignosulfonaatin käytöstä pellettien valmistukseen. [17, s. 18.]

Taulukko 6. Sideaineiden ja niistä valmistettujen puupohjaisten pellettien ylempät lämpöarvot. [17, s.8].



Hemiselluloosien käyttökohteet ovat sen sijaan monipuolisempia kuin ligniinin, johtuen niiden moninaisuudesta. Hemiselluloosat pyritäänkin kohdistamaan tuotteisiin paperin valmistuksen sisä- ja ulkopuolelle kuin käyttämällä ne tehtaan lämmöntuotantoon. Tuotteilla voidaan parantaa sellutehtaan taloudellista kannattavuutta sekä kilpailukykyä. Hemiselluloosien hyötykäyttö mahdollistaa myös tuotannon kasvattamisen. Tuotannon volyymiä rajoittava tekijä sellutehtailla on yleensä soodakattila, jonka polttokuormaa voidaan pienentää erottamalla ligniinin sekä hemiselluloosan osuus prosessikierrosta. [18, s. 38–39.]

Hemiselluloosia sekä sen johdannaisia voidaan käyttää lääke-, elintarvike-, polttoaine-, emulsio-, petrokemia-, kemikaali- sekä lisäainevalmistuksessa. Sokerimonomeerit toimivat lähtöaineina bioetanolille. Entsyymien tutkimus ja käyttö hemiselluloosien suhteen on lisääntynyt voimakkaasti elintarvike-, sellu- sekä biotuotteiden valmistuksen kehittyessä. [18, s. 39–40.]

Tutkimuksen trendi ei näytä laantumisen merkkejä uusien mahdollisuuksien avautuessa. Bioteknisten sovelluksien sekä prosessien kehittyessä avautuu uusia mahdollisuuksia, jolloin epäolennainen muuttuukin olennaiseksi. Jatkuvan kehityksen malli tuntuu olevan alati läsnä kiihtyneen tiedon kasvun ansiosta. [18, s. 39–40.]

8 Yhteenveto

Insinöörin, joka on saanut toimeksiannon vanhojen erotusmenetelmien korvaamiseksi, tulisi tutustua välittömästi paineistettuun kuumavesiuuttoon. Menetelmän ei edes tarvitse soveltua täysin käyttötärpeisiin, sillä pelkkä kuriositeetti veden ominaisuuksien muuttamisesta orgaanisten liuottimien kaltaisiksi tulisi riittää. Mielenkiinnon tulisi nousta huippuunsa niin laadunvalvonnasta sekä prosessista vastuussa olevan henkilön näkökulmasta.

Suomessa uusiutumattomien energialähteiden määrä on olematon, mikä osaltaan luo intressit uusiutuvia energialähteitä kohtaan. Tähän vaikuttaa myös enenevässä määrin tiukentuvien säädösten ja rajoitusten lisääntyminen ympäristömme suhteen. Tärkeää on siis tehdä uusiutuvien energialähteiden hyödyntäminen taloudellisesti kannattavaksi ja ennen kaikkea tehokkaasti jatkuvuuden turvaamiseksi.

Paineistettu kuumavesiuutto on mielenkiinnon ja tutkimuksen kohde juurikin edullisuuden, tehokkuuden sekä ympäristöystävällisyyden näkökulmista. Kiinnostusta lisää uuttoneesteinä toimivan veden luonne, joka mahdollistaa menetelmän lähes rajattomat sovellusmahdollisuudet kestäväen kehityksen aloilla, niin tutkimus, valvonta, jalostus, sekä tuotantomielessä. Ajatuksena uusiutuvien energialähteiden hyödyntäminen uusiutuvilla komponenteilla on hyvin lähellä ikiliikkujaa, ja käytännössä vielä kaukana. Paineistettu kuumavesiuutto voisi hyvinkin viedä ajatusta askeleen lähemmäs käytäntöä.

Lähteet

- 1 Plaza, Merichel, Turner, Charlotta. Pressurized hot water extraction of bioactives. Verkkodokumentti. <<http://www.sciencedirect.com.ezproxy.metropolia.fi/science/article/pii/S0165993615001363>>. Luettu 18.2.2016.
- 2 Kronholm, Juhani. 2002. Utilization of Pressurized Hot Water and Supercritical Water in the Treatment of Polluted Water and Soil. Väitöskirja. Helsingin yliopisto.
- 3 Gaudel, Rabins. 2014. Pressurized Hot Water Extraction (PHWE) and Alkaline Extraction of Spruce. Thesis. Helsinki Metropolia University of Applied Sciences.
- 4 Kilpeläinen, Petri. 2015. Pressurized hot water flow-through extraction of birch wood. Väitöskirja. Åbo akademi.
- 5 Verkkodokumentti. <<http://ibcfinland-fi-bin.directo.fi/@Bin/892b94b75ee20b8f5501db3e35e71b91/1461007440/application/pdf/179153/120314%20Metla%20Sanna%20Hautala.pdf>>. Luettu 18.4.2016.
- 6 Chin Chye Teo, Swee Ngim Tan, Jean Wan Hong Yong, Choy Sin Hew, Eng Shi Ong. Pressurized hot water extraction (PHWE). Verkkodokumentti. <<http://www.sciencedirect.com.ezproxy.metropolia.fi/science/article/pii/S0021967309019001?np=y>>. Luettu 2.4.2016.
- 7 Dionex. ASE. Verkkodokumentti. <<http://www.dionex.com/en-us/products/sample-preparation/ase/instruments/lp-81380.html>>. Luettu 18.4.2016.
- 8 Hiroki, Ando. Tsuyoshi, Sakaki. Tetsuro, Kokusho. Masao, Shibata. Yoshimitsu, Uemura. Yasuo, Hatate. 2000. Decomposition Behavior of Plant Biomass in Hot-Compressed Water. 23.8.2000. 39(10). pp 3688-3693. Industrial & Engineering Chemistry Research. American Chemical Society.
- 9 Isotalo, Kaija. 2004. Puu- ja sellukemia. 3. Painos. Opetushallitus. Helsinki.
- 10 Sixta, Herbert. 2006. Handbook of Pulp. Volume 1. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Weinheim.
- 11 Vanninen, Markus. 2009. Tyypillisten biomassamateriaalien kemiallinen koostumus. Pro gradu –tutkielma. Kemian laitos. Jyväskylän yliopisto.
- 12 Jääskeläinen, Anna-Stiina. Sundqvist, Henna. 2007. Puun rakenne ja kemia. Otatieto. Helsinki.

- 13 Seppälä, Markku. Klemetti, Ursula. Kortelainen, Veli-Antti. Lyytikäinen, Jorma. Siitonen, Heikki. Sironen, Jarmo. 2001. kemiallinen metsäteollisuus I. 2. tarkastettu painos.
- 14 UPM. Verkkodokumentti. <<http://www.upmbiopolttoaineet.fi/ajankohtaista/blogit/Pages/vuoropuhelu-puupohjaiset-biopolttoaineet-vahentavat-liikenteen-paastoja.aspx>>. Luettu 7.4.2016
- 15 Rantanen, Sonja. 2015. Hemiselluloosien talteenotto paineistetulla kuumavesiuutolla tuotetuista puu-uutteista. Kandidaatintyö. Lappeenrannan teknillinen yliopisto.
- 16 Purukeitin. Verkko-oppimisympäristö. KnowPulp. 12/2013.
- 17 OAMK. Verkkodokumentti. <<http://www.oamk.fi/hankkeet/ekopelletti/docs/pilotmittakaavainen.pdf>>. Luettu 19.4.2016.
- 18 Ollikainen, Iida. 2013. Hemiselluloosan erotus sulfaattisellutehtaalla. Kandidaatin työ. Lappeenrannan teknillinen yliopisto.

Paineistetun kuumavesiuuton asetuksia eri aineiden suhteen, PHWE

Table 3 Compilation of works found in the literature 2009–14, on PHWE of bioactive compounds from natural sources							
Bioactive compound	Source	Temperature (°C)	Pressure (MPa)	Static/Dynamic	Time/Flow rate	Modifier/Other	Ref
Antioxidants	Cow coccle seed	175	–	Dynamic	180 min/2.0 mL/min	–	[55]
	Oregano	50	10.3	Static	20 min	–	[56]
	Olive leaves	200	10.3	Static	20 min	–	[57]
Phenolic compounds	Lemon balm	150	10.3	Static	10 min	–	[58]
	Grape pomace	140	10.0	Static	5 cycles × 0 min each	Ethanol/water (70/30, vol %)	[54]
	Potato peel	180	6.0	Static	30 min	–	[59]
	Martgold	220	6.0	Static	45 min	–	[60]
	Hop	150	10.3	Static	30 min (6 cycles × 5 min each)	–	[47]
Prenylflavonoid Isoanthohumol Flavonols	Apple by-products	125	10.3	Static	3 min	–	[40]
	Grape pomace	124	10.3	Static	1 min	–	[61]
	Moringa oleifera leaf	100	–	Dynamic	20 min/1.0 mL/min	–	[62]
	Citrus pomace	200	14.0	Static	60 min	–	[63]
	Chirger root	130	3.5	Static	60 min	–	[64]
Polyethoxylated flavones Sisnasetin, nobilletin and tangeretin Phenolic lactones 6-gingerol 6-shogaol Silibinols Stilbene glucosides Trans-resveratrol Trans-ε-viniferin Anthoquinins	Ginger root	170	3.5	Static	60 min	–	[64]
	Spruce	180	5.0	Static	15 min (3 cycles × 5 min each)	–	[65]
	Grape canes	85–105	5.2	Dynamic	150 min/1.0 mL/min	Ethanol/water (15/85, vol %)	[31]
	Red cabbage	99	5.0	Static	7 min	Water/ethanol/formic acid (94/5/1, vol %)	[50,66]
	Red onion	110	1.5	Dynamic	60 min/4.0 mL/min	Water/ethanol/formic acid (94/5/1, vol %)	[32]
Non acylated anthoquinins Acylated anthoquinins	Grape pomace	80–120	6.8	Static	0 min	Ethanol in water (50–70%)	[67]
	Grape pomace	85.4	10.3	Static	1 min	Ethanol/water (80/20, vol %) with acetic or formic acid at pH 2.5	[61]
	Grape pomace	100	10.3	Static	5 min	–	[68]
	Grape pomace	85.4	10.3	Static	1 min	Ethanol/water (80/20, vol %) with acetic or formic acid at pH 2.5	[61]
	Grape pomace	85.4	10.3	Static	1 min	–	[61]
Anthoquinins and proanthidins Anthoquinandins Anthoquinans and Ilexan-3-ols Tannins and tannins-anthoquinins Diterpenes Steviosides	Grape pomace	88.4	4.1	Dynamic	12 min/9.0 mL/min	–	[33]
	Grape pomace	100	10.2	Static	5 min	–	[68]
	Grape pomace	140	–	Dynamic (continuous)	5 min /650 mL/min	Shaft temperature (71°C), rotation speed (20 Hz)	[52]
	Grape pomace	190	10.2	Static	5 min	–	[68]
	Stevia rebaudiana leaves	100	11–13	Dynamic	15 min/1.5 mL/min	–	[69]
Polysaccharides	Golden oyster mushroom	125	23.0	Dynamic	45 min/4.0 mL/min	–	[70]
	Golden oyster mushroom	100	10.3	Static	4 min	–	[49]
	Lycium barbarum L.	100	5.0	Static	53 min	Ultrasound power (160 W)	[71]
	Chlorella vulgaris	200	0.002 to 5.0	Static	60 min	–	[72]
	Hemorrhoida elongata	150	10.3	Static	20 min	–	[73]
Phenolic-carbohydrates	Hemadococcus pluvialis	100	10.3	Static	20 min	–	[74]
	Dendroica striata	100	10.3	Static	20 min	–	[75]
	Potato peel	190	4.0	Static + dynamic	9 + 3 min/3.0 mL/min	Ethanol/water (30/70, vol %)	[76]
	Barley hull	150	15.0	Static	15 min	–	[77]
	Okara	240	–	Static	5 min	–	[78]
Oil and water-soluble Enzymatic reactions Quercetin glucosides → quercetin	Sunflower seed	130	3.0	Static	30 min	–	[52]
	Onion waste	90	5.0	Static	10 min	pH 5, Enzyme β-glucosidase Trn8G3B	[79]
WEPO Antioxidants	Onion waste	95	5.0	Static	5 min	pH 5, Enzyme β-glucosidase Trn8G11A, ND215	[48]
	Onion waste	84	5.0	Dynamic	90 min/3.0 mL/min	5% Bhandol and pH 5.5, enzyme β-glucosidase Trn8G11A, ND215/P3421 Immobilized	[80]
Quercetin derivatives	Rosemary	200	8.0	Dynamic	20 min/0.2 mL/min	Dried conditions CO ₂ pressure (8 MPa) and flow rate (2.5 mL/min) N ₂ flow rate (0.6 mL/min)	[81–83]
	Onion	120	8.0	Dynamic	45 min/0.3 mL/min	CO ₂ pressure (8 MPa) and flow rate (10 mL/min) N ₂ pressure (122 MPa)	[84]