

Koivun käyttö kemiallisessa metsäteollisuudessa ja kuoren mahdollisuudet

TkT, erikoistukija Risto Korpinen

Dendrologian Seuran Koivuseminaari
29.11.2024

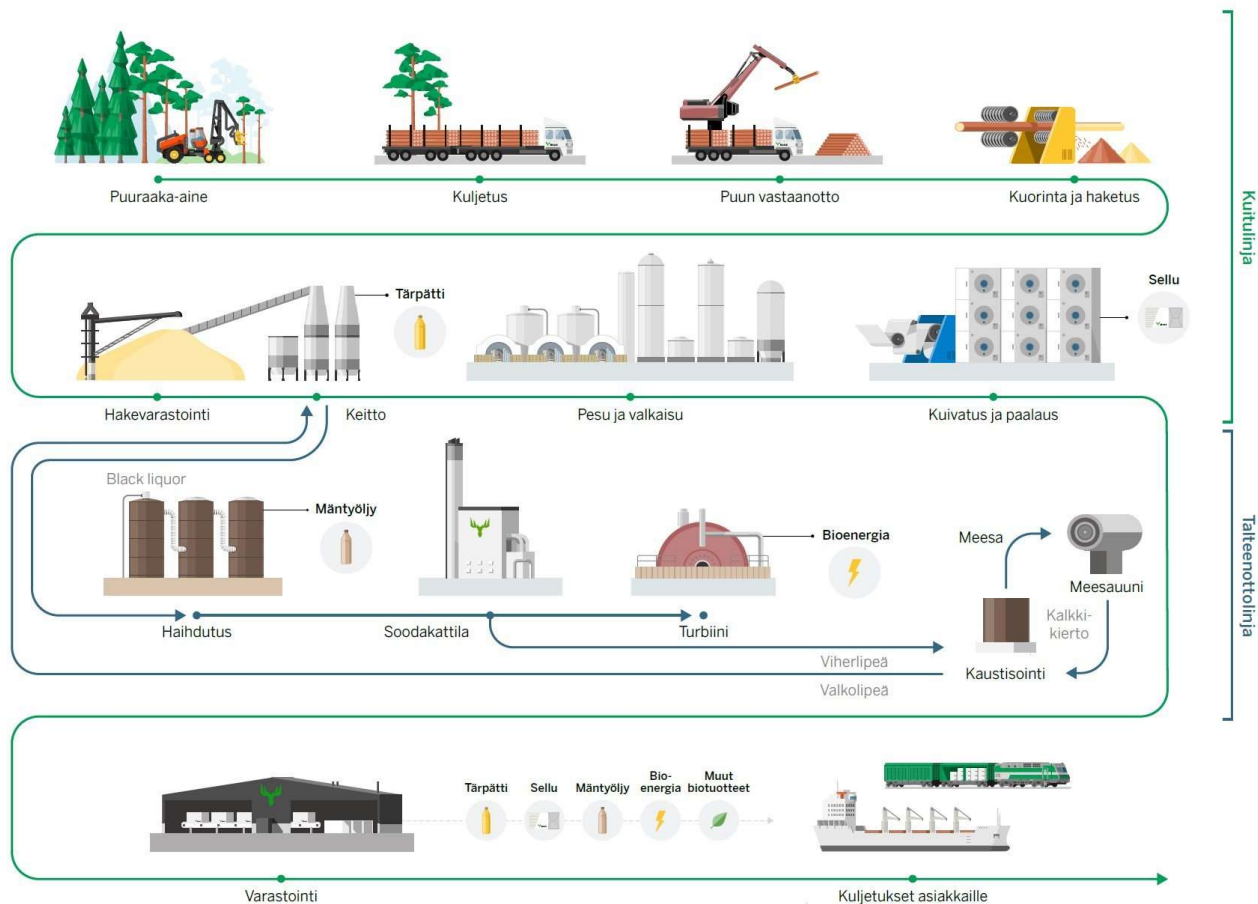


Metsäteollisuuden lehtipuun käyttö

Vuosi	Tukkipuu*	Kuitupuu**	Kuori***
		Million m ³	
2023	1.04	8.22	1.11
2022	1.14	9.63	1.29
2021	1.24	13.61	1.78
2020	1.04	13.42	1.74

- Tukkipuu* menee pääosin vaneriteollisuuteen ja sahateollisuuteen
- Kuitupuuta** käytetään massateollisuudessa sellun, liukosellun ja valkaistun kemihierteen (BCTMP) valmistuksessa
- Sivutuotteena syntyy kuorta*** (n. 12 % rungon tilavuudesta), joka menee polttoon

Koivusellun valmistus



Sellun valmistuksen vaiheet

- Pöllien kuorinta, haketus ja seulonta
 - Kuorta ei saa mennä keittoon
 - Kuori menee kuorikattilaan polttoon
 - Hakkurissa kuorittu pölli saadaan hakkeeksi, jotta keittokemikaalit saadaan imeytettyä puuaineeseen
 - Seulonnassa erotetaan hienoaines ja tikkuhake sekä ylisuuri hake (tavoitepituus on 15–30 mm ja paksuus 4–5 mm)
- Pasutus, imeytys ja keitto
 - Pasutuksessa hake käsitellään höyryllä ennen keittoa
 - Pasutus poistaa ilmaa hakkeen huokosista, tasaa kosteuden ja parantaa näin keittokemikaalien imeytymistä keiton alussa
 - Imeytysvaiheessa hakkeeseen imeytetään keittolipeän aktiiviset kemikaalit 115–125 °C
 - Keittovaiheessa valkolipeän NaOH ja Na₂S liuottavat puuaineen ligniinin, jotta kuidut erottuvat toisistaan (myös iso osa hemiselluloosasta liukenee ja osa selluloosasta)
 - Keittolämpötila on 150–160 °C ja keittoa ohjataan ns. H-tekijällä ja kappaluvulla

Sellun valmistuksen vaiheet

- Pesu, lajittelu ja valkaisu
 - Keitetty sellu pestään, jolloin mustalipeä erotetaan ruskeasta massasta
 - Mustalipeä menee haihdutukseen ja sieltä soodakattilaan keittokemikaalien talteenottoon
 - Ruskea massa lajitellaan, jotta tikut ja oksat saadaan erotettua ennen valkaisua
 - Lajiteltu massa valkaistaan yleensä klooridioksidilla ja vetyperoksidilla (ECF)

Koivusellun käyttökohteet

- Koivusellussa on lyhyet kuidut
 - Käyttökohteet, joissa paperilta vaaditaan kestävyyttä, vetolujuutta, sileää pintarakennetta ja imukykyä
 - Koivun kuidut mahdollistavat korkeamman vaaleuden, erinomaisen opasiteetin ja suuremman bulkin paperinvalmistuksessa
- Käytetään kartongin ja erikoispapereiden sekä päällystettyjen ja päällystämättömien papereiden ja pehmopapereiden valmistuksessa

Liukosellun valmistus ja käyttö

- Periaatteessa sama prosessi kuin sellun valmistus
- Ennen keittoa on hydrolyysivaihe
 - Puun sisältämä hemiselluloosa (ksyloosi) hydrolysoidaan paineistetulla kuumalla vedellä
- Liukosellusellussa saa olla vain vähän hemiselluloosaa (<4 %) mukana ja mahdollisimman paljon selluloosaa (90–99 %)
- Viskositeettitavoite 400–500 ml/g
- Käytetään monissa sovelluksissa
 - Regeneroidut kuidut ja kalvot (viskoosi, lyocell, sellofaani)
 - Selluloosaeetteri (karboksimeetyliselluloosa, CMC; metyyliselluloosa)
 - Selluloosaesteri (selluloosa-asetatti, nitroselluloosa)
 - Mikro fibrilloitu selluloosa (MFC)
 -

Valkaistu kemihierre (BCTMP)

- Kemihierre (CTMP) on kemimekaanista (puolikemiallista) massaa
 - BCTMP, bleached chemi-thermomechanical pulp
- Sitä valmistettaessa puuhake on ensin käsitelty kemikaaleilla, minkä jälkeen se on valmistettu mekaanisesti, kemihierteen tapauksessa hiertämällä
 - Hake käsitellään natriumsulfiitilla ja höyryllä ligniinin ja kuitujen erottamiseksi, minkä jälkeen pehmennetty hake kuidutetaan
- Prosessi viimeistellään valkaisulla
 - Peroksidi- tai ditioniittivalkaisu
- Käytetään usein kartongin tuotannossa parantamaan tuotteen bulkkia ja jäykkyyttä

Koivun kuoren mahdollisuudet



Koivun kuoren käyttö

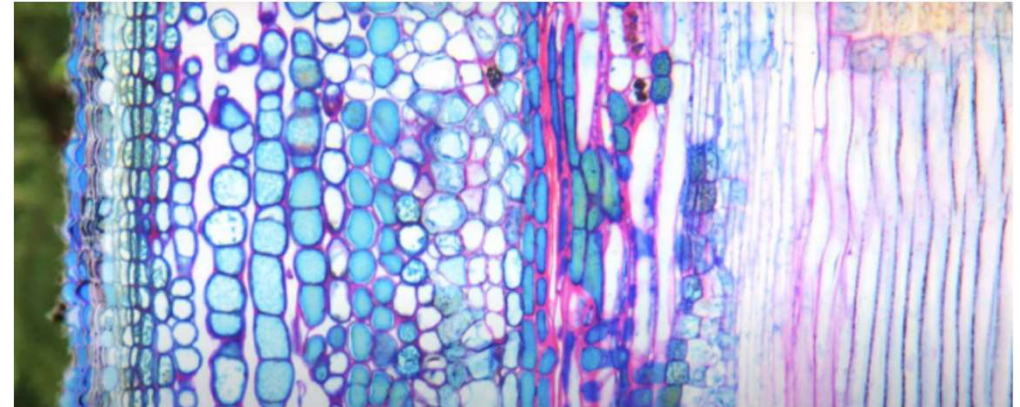
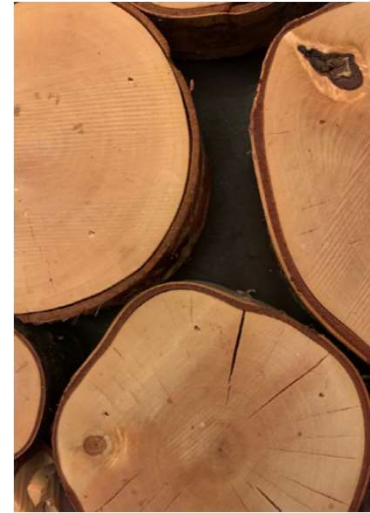
- Poltetaan pääasiassa sellu- ja vaneritehtaiden energiantuotannossa
- Koristeet ja käyttötavarat
 - Marginaalinen käyttö
- Filosofiamme
 - Edistetään kaskadikäyttöä ja uutetaan arvokkaat yhdisteet kuoresta ja käytetään jäännös energiantuotannossa



<https://yle.fi/a/3-10631619>

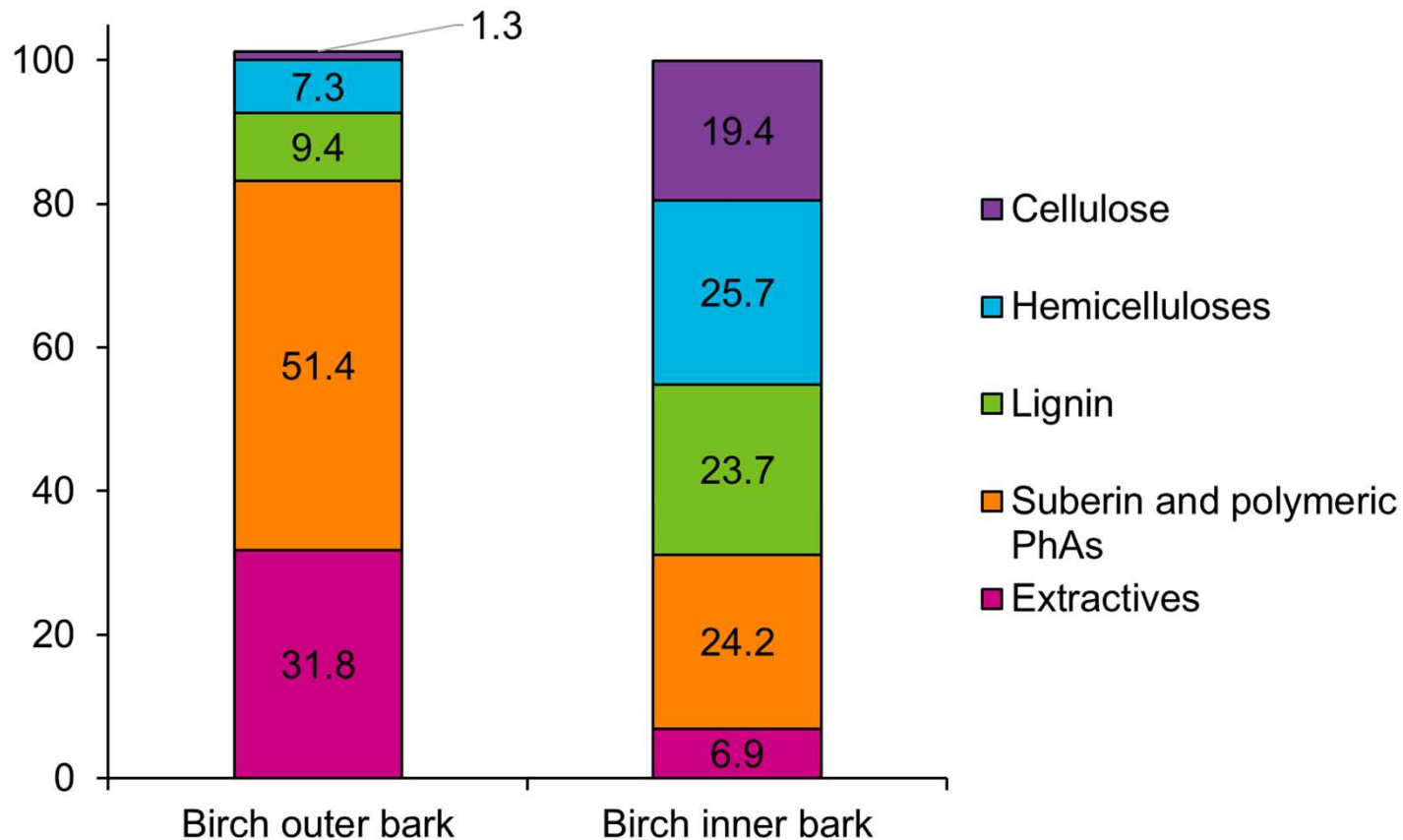
Koivun kuoren rakenne

- Koivun kuori voidaan jakaa kahteen rakenteellisesti ja kemiallisesti erilaiseen kerrokseen
 - Vaaleampi ulkokuori
 - 25-33 % koko kuoren tilavuudesta
 - $\sim 0.33 \text{ Mm}^3$ vuotuinen määrä
 - Tummempi sisäkuori
 - 67-75 % koko kuoren tilavuudesta
 - $\sim 0.77 \text{ Mm}^3$ vuotuinen määrä



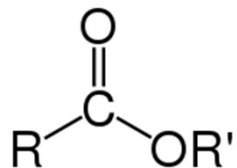
Koivun ulko- ja sisäkuoren kemiallinen koostumus

Chemical composition (%)

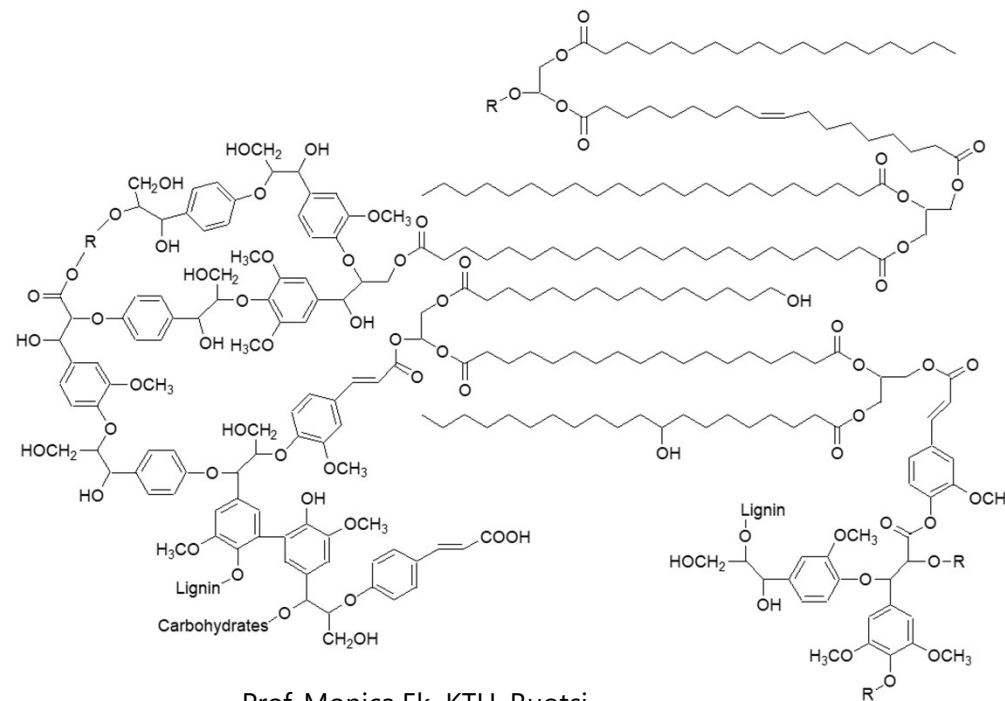


Suberiini

- Sijaitsee pääasiassa koivun ulkokuoressa
 - Suberiinipitoisuus voi olla jopa 40–50 %
 - Luonnollinen hydrofobinen poly**esteri**

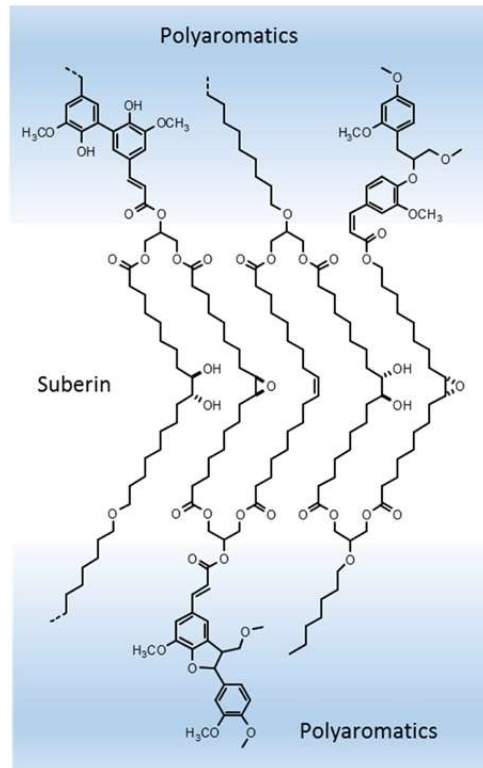


- Suberiinin uskotaan muodostavan osittain järjestäytyneitä kerroksellisia rakenteita

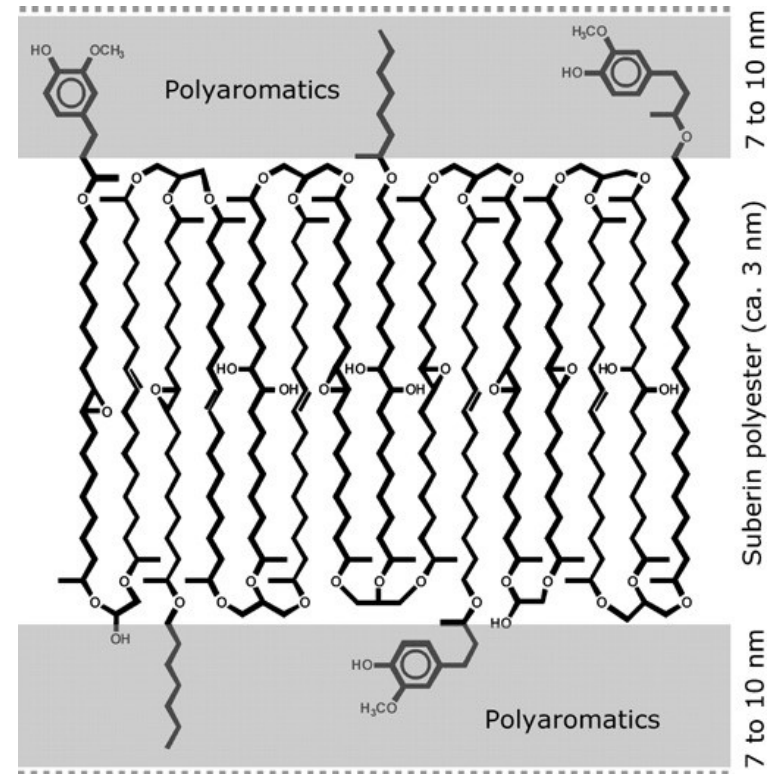


Prof. Monica Ek, KTH, Ruotsi

Ehdotettuja kerroksellisia rakenteita



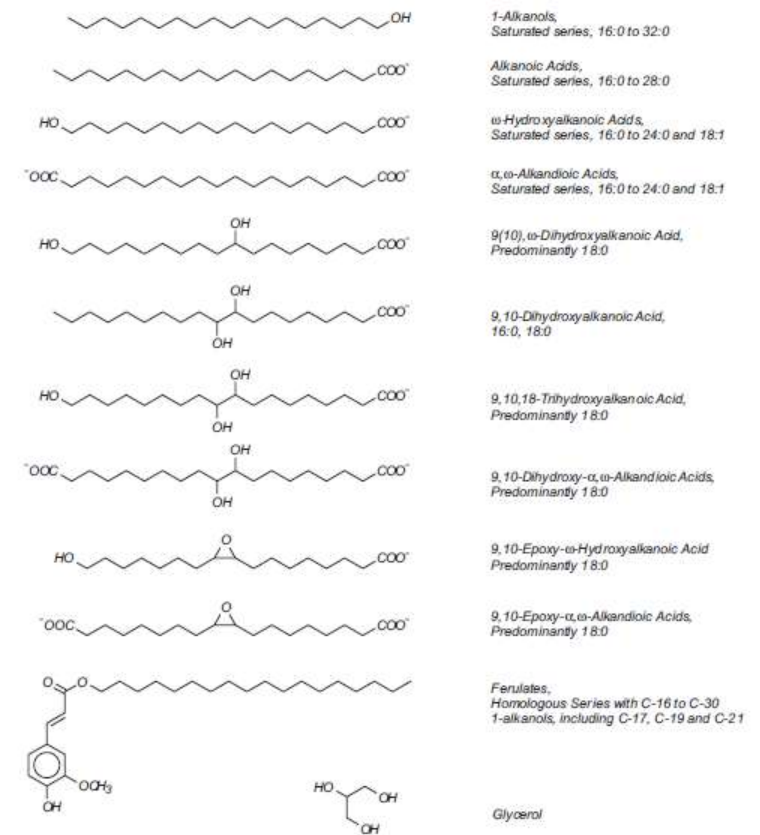
Graça J (2015) Suberin: the biopolyester at the frontier of plants. *Front. Chem.* 3:62



Graça & Santos (2007) Suberin: A Biopolyester of Plants' Skin. *Macromol. Biosci.* 7:128–135

Tärkeimmät suberiinimonomeerit

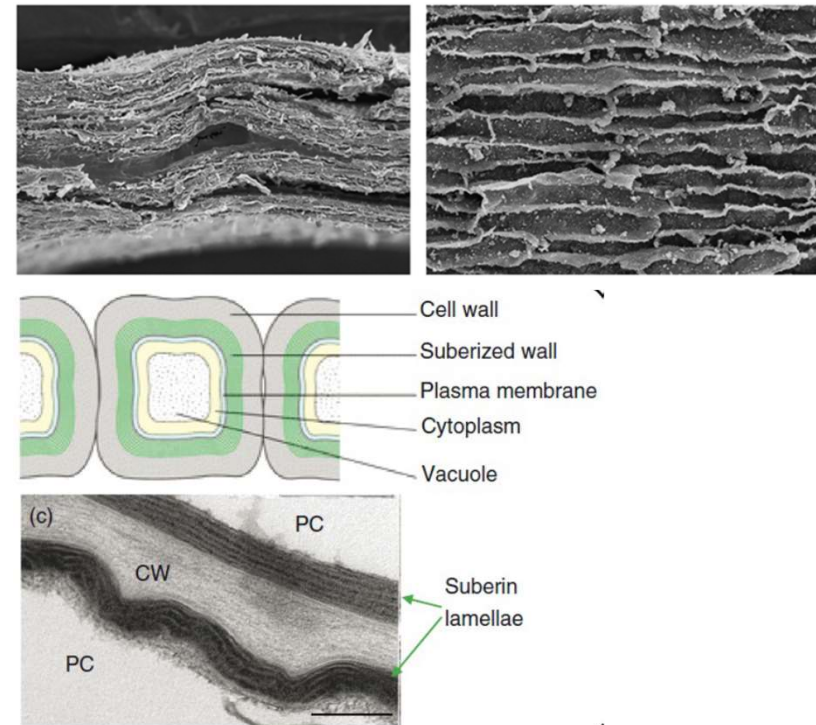
- Rasva-alkoholit
- Rasvahappoja
- Dikarboksyylihapot
- ω -hydroksihapot ja α , ω -dihapot
- **9,10-epoksi-18-hydroksioktadekaanihappo**
- Glyseroli



Bernards, M. Demystifying suberin. Can. J. Botany 2002, 80, 227–240

Suberinin sijainti

- Sijaitsee tyypillisesti kasvien peridermissä
- Koivun peridermi sisältää vuorotellen kerroksia, joissa on paljon suberiinia sisältäviä soluja
 - Viisi solukerrosta, joiden paksuus on jopa 2 μm
 - Vaihteleva määrä kerroksia, joissa on vähän tai ei lainkaan suberiinia



Leite C and Pereira H (2017) Cork-Containing Barks—A Review. Front. Mater. 3:63.

Li-Beisson, Yonghua; Verdier, Gaëtan; Xu, Lin; and Beisson, Fred (May 2016) Cutin and Suberin Polyesters. In: eLS. John Wiley & Sons, Ltd: Chichester.

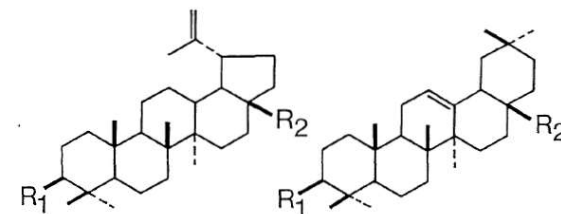
Suberiinin eristäminen ulkokuoresta

- Monimutkaisen rakenteensa vuoksi ehjää suberiinia on erittäin vaikea saada (verrattuna ligniiniin)
- Depolymerointi suberiinirasvahapoiksi
 - Emäksinen hydrolyysi
 - Emäksinen alkoholyysi
- Alkuperäisen kolmiulotteisen rakenteen osittainen säilyttäminen
 - Ioniset nesteet (1-etyyli-3-metyyli-imidatsoliumheksanoaatti, koliniumheksanoaatti, koliniumoktanoaatti ja koliniumdekanoaatti)
 - Talteen ottoon liittyvät ongelmat???

Betuliini (betulinoli) ja muut triterpenoidit

- Pääasiassa koivun **ulkokuoressa**
- Betuliini on pentasyklinen alkoholi
 - Ei liukene veteen
 - Betuliinilla on huono liukoisuus moniin orgaanisiin liuottimiin
 - Liukenee heikosti etanoliin
 - Liukoisuus kasvaa lämpötilan noustessa

Triterpenoids	(mg/g outer bark)
Betuliini	244.8
Lupeoli	20.2
Metyylibetulinaatti	17.3
Erytrodioli	10.9
Metyylioleanolaatti	9.9
Betuliini aldehydi	3.6
Muut	2.3
SUMMA	315



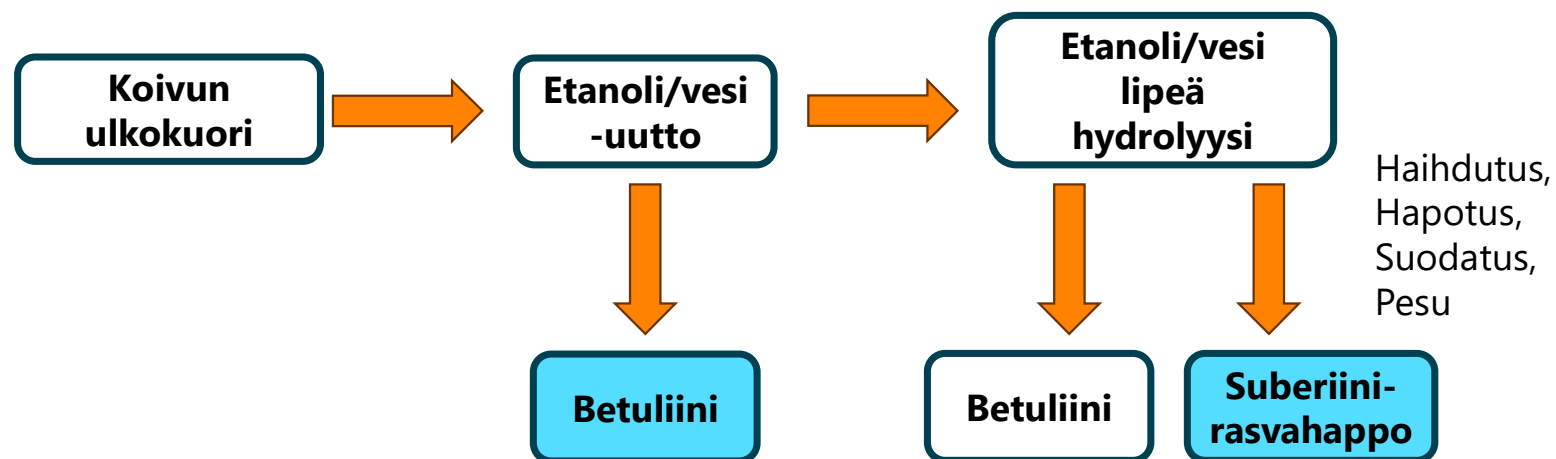
	lup-20(29)-ene group	olean-12-ene group
R ₁ , R ₂		
OH, CH ₃	lupeol	β-amyrin
OH, CH ₂ OH	betulinol	erythrodiol
OH, CHO	betulinic aldehyde	oleanolic aldehyde
OH, COOH	betulinic acid	oleanolic acid
OH, COOCH ₃	methyl betulinate	methyl oleanolate
O=, CH ₃	lupenone	
O=, CHO	betulonic aldehyde	
O=, COOH	betulonic acid	
AcO, COOH		acetyl oleanolic acid

Ekman, R. The Suberin Monomers and Triterpenoids from the Outer Bark of *Betula verrucosa* Ehrh. *Holzforschung* 1983, 37, 205–211.

Subeerinin ja betuliinin (triterpenoidien) eristäminen koivun ulkokuoresta

- Suberiinipitoisuus jopa 40–50 % ja betuliinin ja muiden triterpenoidien ~32 %
- Tavoitteena on saada suberiinia (rasvahappoina) ja triterpenoideja **kahdessa erillisessä** jakeessa
 - Emäksinen alkoholihydrolyysi
 - **Yhdistetty esiuutto ja hydrolyysi**

Prosessi lyhyesti



Suberiinin mahdolliset käyttökohteet

- Vettähylykivien pinnoitteiden valmistaminen
 - Kartongin päällystys
- Ihonpehmennin kosmetiikassa
- Kuivatusaine maaleissa, musteissa ja päällysteissä
- Dispergointiaine esimerkiksi maaleissa, sementissä, savituotteissa ja öljynporausrasteissa
- Puunsuoja-aine
- Liima
- Elastomeeri, "kumi"

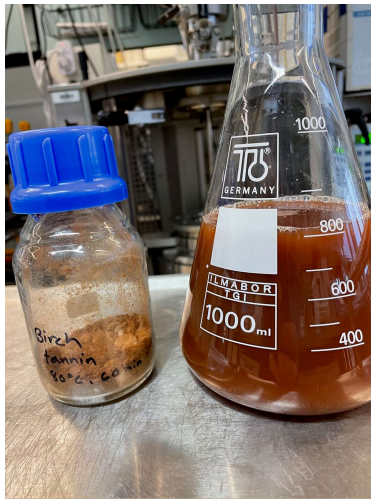


Betuliinin käyttö

- Betuliini voidaan muokata betuliinihapoksi
 - Betuliinihapolla on raportoitu olevan biologisia ja farmakologisia vaikutuksia. Se voi estää malariaa ja joitain tulehduksia
 - Betuliinihapolla ja sen johdannaisilla on HIV- ja syöpää ehkäisevä vaikutus
- Betuliini on erittäin lipofiilinen yhdiste, mikä tekee siitä ja yhdisteen johdannaisista hyvän raaka-aineen vettä hylkivien tekstiilien valmistukseen
- Betuliinia voidaan käyttää myös säilöntä-, antioksidantti- tai ravintolisänä elintarvikkeissa sekä ainesosana kosmeettisissa valmisteissa

Koivun sisäkuoren hyödyntäminen

- Koivun sisäkuoren fenolipitoisuus on n. 8,5 %
- Tanniineja voidaan hyödyntää monissa sovelluksissa
 - Voidaan uuttaa kuumalla vedellä tai lipeällä
- Liimat (korvaa fenoliformaldehydihartsit)
- Flokkulantit (vedenkäsittely)
- Vaahtosovellukset
- Rehun ainesosa
- Terveysvaikutteiset ravintolisät
- Nahan parkitus
- Vadelmaketoni makeutusaineen valmistus



Kiitos

risto.korpinen@luke.fi



luke.fi