

Tero Paananen

**IONINESTEEN KIERRÄTYS KUITULIETTEEN ESIKÄSIT-
TELYSSÄ**

**Opinnäytetyö
CENTRIA AMMATTIKORKEAKOULU
Kemiantekniikan koulutusohjelman
Huhtikuu 2013**



European Union
European Regional
Development Fund



Cross-border cooperation over mountain and sea

This thesis has been carried out as a part of ForestRefine project.

Printing costs of thesis is covered by the project.



REGION
VÄSTERBOTTEN



Österbottens förbund
Pohjanmaan liitto



Länsstyrelsen
Västernorrland



REGIONAL COUNCIL OF
CENTRAL OSTROBOTHNIA



European Union
European Regional
Development Fund

Botnia-Atlantica
Cross-border cooperation over mountain and sea

TIIVISTELMÄ OPINNÄYTETYÖSTÄ

Yksikkö Kokkola- Pietarsaari	Aika Huhtikuu 2013	Tekijä Tero Paananen
Koulutusohjelma Kemian tekniikka		
Työn nimi Ioninesteen kierrätys kuitulietteen esikäsittelyssä		
Työn ohjaaja Jana Holm	Sivumäärä 39 + 1	
Työelämäohjaaja Ulla Lassi		
<p>Tämä opinnäytetyö toteutettiin keväällä 2013. Toimeksiantajana oli Centria ammattikorkeakoulu. Työn aiheena oli ioninesteen kierrätys kuitulietteen esikäsittelyssä. Aihe on noussut kansainväliseen Forest Refine -projektiin liittyneen tutkimustyön pohjalta, jossa tutkittiin ioninesteiden vaikutusta kuitulietteeseen.</p> <p>Biopolttoaineiden kehitys eri raaka-aineista ja uusia tekniikoita käyttäen on nykyisin ollut puheenaineena. Tarvetta biopolttoaineille liikennekäyttöön on, koska Suomella on korkea tavoite, 20 %:n lisäys vuoteen 2020 mennessä verrattuna vuoden 2005 liikenteessä käytettyyn biopolttoaineeseen.</p> <p>Ensimmäisen sukupolven biopolttoaineet ovat pääsääntöisesti valmistettu ihmisravinnoksi kelpaavista raaka-aineista. Tämä suuntaus ei ole kestävä kehityksen kannalta järkevää. Tuotantomenetelmät ovat kuitenkin hyvin tunnettuja, joten tuotannon laatu on ollut taattu. Uusilla valmistusprosesseilla pystytään käyttämään raaka-aineena ruoaksi kelpaamatonta materiaalia ja erilaisia teollisuuden sivuvirtoja. Biomassan käyttö biopolttoaineiden valmistuksessa on ollut monen suomalaisen yrityksen tavoitteena. Lignoselluloosan käyttö raaka-aineena biopolttoaineiden tuotannossa on suuresti tutkittu ympäri maailmaa. Lignoselluloosa on rakenteeltaan monimutkainen, ja sen muokkaaminen fermentoitaviksi sokereiksi on haastavaa. Käytetyt hydrolyysimenetelmät ovat monesti kalliita ja niissä on teknisesti haastavia ominaisuuksia. Ioninesteet ovat yksi uusimmista lignoselluloosan esikäsittelyaineista, ja niiden ominaisuuksia tutkittu paljon muissa teknisissä sovelluksissa.</p> <p>Opinnäytetyön tarkoituksena oli selvittää, kuinka monta kertaa voidaan samaa ioninestettä käyttää kuitulietteen esikäsittelyssä ja kuinka paljon saadaan kuitulietettä otettua talteen. Tulokseksi saatiin ioninesteen kierrätyksen kannattavan yhden kerran, koska kuitulietteen talteenottoaste putoaa jo ensimmäisellä uudelleen käyttökerralla hiukan alle 80 %:iin. Ensimmäisen talteenottokerran jälkeen noin 80 % ioninesteestä saatiin uudelleen käyttöön. Todellista vesipitoisuutta tässä määrässä ei tiedetä.</p>		
Asiasanat biopolttoaine, biomassa, hyötykäyttö, ioninesteet, lignoselluloosa		

ABSTRACT

CENTRIA UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES	Date April 2013	Author Tero Paananen
Degree programme Chemical Engineering		
Name of thesis RECYCLING OF IONIC LIQUID IN THE PRE-TREATMENT OF FIBRE SLUDGE		
Instructor Jana Holm	Pages 39 + 3	
Supervisor Ulla Lassi		
<p>This thesis was made during the spring of 2013. It was commissioned by Centria University of Applied Sciences. The subject was recycling of ionic liquid in the pre-treatment process of fibre sludge. The topic is related to the research of the ionic liquid of re-treated fibre sludge, which was part of the national Forest Refine project.</p> <p>One topic in Finnish climate policy has been to increase the consumption of biofuel. A need of biofuels exists, since Finland has a target of 20 % increase of the use of biofuel from the level of 2005 by 2020. New methods and suitable raw materials have to be discovered for the production of biofuels in order to reach these achievements.</p> <p>The first generation biofuels were mainly produced using raw materials that were meant for human consumption. These processes were well known and yield of biofuel was high. However, this is not sensible in forms of sustainable development. The second-generation biofuels are made by using industry residues and biomass. In the past years, there have been some attempts to establish biofuel production in Finland. Processes were based to utilisation of biomass. Use of lignocellulose as a raw material of biofuel has been studied extensively all over the world. Its structure is very complex and it is very challenging to break lignocellulose structure to fermentable sugars. Used hydrolysis procedures are not cost-effective and they have characteristics that add technical problems to the process. Ionic liquids are new pre-treatment methods of lignocellulose. Ionic liquids have been studied in many technical applications because of their promising nature.</p> <p>The purpose of the experiment part of this thesis was to determine how many times ionic liquid can be recycled and what was the yield of processed fibre sludge. Results indicated that the ionic liquid could be recycled one time with the yield of fibre sludge nearly 80 %. The amount of ionic liquid before second utilization was about 80 % from original. The water content of recycled ionic liquid was unknown.</p>		
Key words biofuel, biomass, ionic liquids, pre-treatment, utilisation		

TIIVISTELMÄ
ABSTRACT
SISÄLLYS

1 JOHDANTO	1
2 BIOMASSASIVUVIRTOJEN HYÖTYKÄYTTÖ	3
3 BIOPOLTTOAINEIDEN VALMISTUS	5
3.1 Bioetanolin valmistus	5
3.1.1 Etanolin valmistus yleisesti	5
3.1.2 Etanolin valmistus tärkeilyksestä	6
3.1.3 Bioetanolia lignoselluloosasta	7
3.2 Biobutanolin valmistus	8
3.3 Pyrolyysikaasun ja -öljyn valmistus	9
3.4 Kaasutetusta biomassasta valmistetut polttoaineet	10
3.4.1 Synteesikaasusta alkoholiksi	10
3.4.2 Fischer-Tropsch-synteesi	11
3.5 Biokaasun valmistus	12
3.5.1 Määdätykseen soveltuvat raaka-aineet	12
3.5.2 Biokaasun tuotantoprosessi	12
4 PUUPOHJAINEN SELLULOOSA	14
4.1 Selluloosan kemiallinen rakenne	14
4.2 Hemiselluloosan kemiallinen rakenne	14
4.3 Ligniinin kemiallinen rakenne	16
4.4 Puukuidun hienorakenne	16
5 LIGNOSELLULOOSAN ESIKÄSITTELYMENETELMÄT	18
5.1 Hap- ja emäskäsittely	18
5.2 Organosolv-esikäsittely	19
5.3 Entsymaattinen käsittely	20
5.3.1 Sellulaasientsyymit lignoselluloosan käsittelyssä	20
5.3.2 Hemisellulaasientsyymit lignoselluloosan käsittelyssä	20
5.4 Ioninestekäsittely	21
6 IONINESTEET	22
6.1 Rakenne	22
6.2 Ominaisuudet	22
6.3 Sovelluskohteita	23
7 IONINESTEEN KIERRÄTYS KUITULIETTEEN ESIKÄSITTELYSSÄ	25
7.1 Työn tavoitteet	25
7.2 Kuitulietteen hyötykäyttöprosessin kuvaus	25
7.3 Materiaalit ja menetelmät	26
7.3.1 Kuituliete	26
7.3.2 Ionineste	26
7.3.3 Koejärjestely	27
7.3.4 Vakuumikuivaus	29
7.3.5 Kuivapaino	30

7.3.6 Aineiston luotettavuus	30
7.4 Tulokset	31
7.5 Johtopäätökset	33
7.6 Pohdinta	33
7.7 Ehdotus jatkotoimenpiteistä	34
LÄHTEET	36
LIITTEET	
KUVIOT	
KUVIO 1. Selluloosan kemiallinen rakenne	14
KUVIO 2. Galaktoglukomaannin rakenne	15
KUVIO 3. Arabinoglukuroniksylaanin rakenne	15
KUVIO 4. Ligniinin rakennusosat	16
KUVIO 5. Soluseinän rakenne	17
KUVIO 6. Kuitulietteen ioninestekäsittely öljyhauteessa	27
KUVIO 7. Kuitulietteen suodatus	28
KUVIO 8. Heidolph-rotavaporaattori	28
KUVIO 9. Ioninesteen talteenotto	32
KUVIO 10. Kuitulietteen talteenotto	32

1 JOHDANTO

Tämä opinnäytetyö toteutettiin kevään 2013 aikana ja sen tilaaja on Centria ammattikorkeakoulu. Opinnäytetyön aiheena on ioninesteen kierrättäminen kuitulietteen esikäsittelyssä. Aihe on saanut alkunsa pohjoismaiseen Forest Refine -projektiin liittyneestä tutkimustyöstä, jossa selvitettiin ioninesteiden vaikutusta kuitulietteen esikäsittelyssä. Esikäsiteltyä kuitulietettä on tarkoitus käyttää biopolttoaineiden valmistuksessa. Forest Refine -projektin tavoitteina oli selvittää metsistä saatavien biomassojen uudenlaisia hyötykäyttömahdollisuuksia, joilla voidaan parantaa biomassojen hyötykäyttöastetta.

Opinnäytetyön tarkoituksena on selvittää ioninesteen kierrätysmahdollisuuksia kuitulietteen käsittelyprosessissa ja käsitellyn kuitulietteen talteenottomääriä kierrätetyllä ioninesteellä. Työhön liittyvät tutkimusongelmat olivat seuraavat:

- Kuinka monta kertaa voidaan ioninestettä kierrättää?
- Kuinka paljon saadaan otettua talteen kuitulietettä jokaisen käsittelyn jälkeen?

Aihe on erittäin ajankohtainen, koska biopohjaisten polttoaineiden tuottamiseksi on tarvetta uusille tekniikoille. Suomi on ilmastostrategiassaan määritellyt energiantuotannossa käytettävien uusiutuvien polttoaineiden osuudeksi 31,5 % ja liikennepolttoaineissa 5,75 % vuoteen 2020 mennessä. (Ilmasto.org 2013.) Vanhoilla tavoilla tuotettu etanoli kuluttaa ravintona käytettyjä varoja, mikä ei ole eettisesti oikein. Lisäksi ruoaksi kelpaavan materiaalin käytöllä polttoaineiden valmistuksessa on ollut nousujohteinen vaikutus ruoan kuluttajahintoihin. Viljeltävien, ei ravinnoksi tarkoitettujen raaka-aineiden, kuten ruokohelven ja pajun, käyttöä energiantuotannossa testataan, mutta nestemäisiä biopolttoaineita niistä ei ole toistaiseksi tehty. Tällä hetkellä uutisotsikoissa on ollut saha- ja selluteollisuudessa muodostuvien sivuvirtojen hyötykäyttöön otosta bioetanolin ja biodieselin valmistuksessa. Etanolin käyttö polttoaineissa on ollut paljon puheenaiheena esimerkiksi tämänhetkiseen autokantaan soveltuvuutensa puolesta. Esimerkiksi butanoli alkoholin on todettu olevan monella tavoin turvallisempi ja energiana tehokkaampi polttoaine kuin etanoli.

Ioninesteitä on tutkittu paljon viimeisen 20 vuoden aikana ja niiden ominaisuuksista on saatu paljon uutta, kiinnostavaa tietoa. Ioninesteitä pidetään ”vihreinä liuottimina”, koska

ne eivät muodosta höyrystyviä, orgaanisia sivutuotteita, jotka olisivat räjähdysalttiita. Tämä johtuu niiden erittäin matalasta höyrynpaineesta. Muita hyviä ominaisuuksia on niiden muokattavuus käyttötarkoitusta varten. Ioninesteet muodostuvat kahdesta eri varauksen omaavasta komponentista, positiivisesti varautuneesta orgaanisesta osasta ja negatiivisesti varautuneesta epäorgaanisesta tai orgaanisesta osasta. Vaihtamalla eri varauksellisia komponentteja ioninesteessä muuttuvat ioninesteen ominaisuudet ja kyky toimia halutussa prosessissa. (Holm & Lassi 2011.)

2 BIOMASSASIVUVIRTOJEN HYÖTYKÄYTTÖ

Teollisuuden eri alojen toiminnassa muodostuu sivuvirtoja, joiden hyötykäyttöä ei ole aiemmin mietitty. Monesti hyötykäyttöön ottaminen vaatisi suuri panostuksia ja suurta pääomasijoitusta, jonka takaisinmaksuaika on pitkä. Kaatopaikalle kuljettaminen on tullut aikaisemmin halvemmaksi kuin hyötykäytön kehittäminen. Muodostuneet biojätettä sisältäneet jakeet on kuljetettu pahimmassa tapauksessa kaatopaikalle. Vuonna 2011 jäteverotusta on muutettu, jolloin jätteiden käsittelykustannukset ovat nousseet. Vuonna 2012 uudistettu jätelaki antaa paremman mahdollisuuden sivuvirtojen hyötykäyttöön, koska sivuvirtaa ei tässä tapauksessa luokitella missään vaiheessa jätteeksi, jonka käsittely vaatisi erillisiä lupia. (Vuoristo 2012.)

Suomessa sellutehtaat ovat olleet ensimmäisten joukossa kehittämässä omien sivuvirtojensa hyötykäyttöä. Laitosten toiminnan ollessa erittäin suurta on muodostuvan jätteen määrä ja käytettävien raaka-aineiden menekki suurta. Hyödyksi käytettävän materiaalin talteenotto sivuvirroista on siten ollut kannattavaa. Sivuvirtojen hyötykäyttö on monesti vähentänyt yrityksen päästöjä ympäristöön. Hyötykäyttömuotoja ovat olleet prosessissa tarvittavien kemikaalien regenerointi ja sivuvirran käyttö lämpöenergiaksi sekä muodostuvien sivuvirtojen prosessointi tuotteiksi. Sulfaattisellun valmistuksessa muodostuvista sivuvirroista saatavia tuotteita ovat muun muassa mäntyöljy, tärpätti ja sitosteroli. Sulfiittisellun valmistuksessa muodostuvasta lignosulfonaatista saatavia tuotteita on käytetty hyvin monessa teollisuuden prosesseissa. Yksi tärkeimmistä tuotteista on vanilliini, jota käytetään aromina. Selluteollisuuden hiilihydraateista on tuotettu myös rehua esimerkiksi Pekilo-prosessia käyttäen. (Isotalo 2004, 112–114.) Uusimpia hankkeita sivuvirtojen hyödyntämisessä on Metsätalouden tutkimuskeskuksen, Metlan ja niiden yhteistyökumppaniensa kanssa tekemä tutkimus sellun tuotannossa syntyvän mustalipeän hemiselluloosan talteenotosta ennen mustalipeän polttamista. Talteenottomenetelmänä on tutkittu vesiuttoa, josta on saatu positiivisia kokemuksia hakkeelle tehdyissä vesiutoissa. Hemiselluloosasta voidaan valmistaa biopolttainetta, muovituotteita tai tekstiiliä. (Leppänen & Ilvesniemi 2010.)

Vuonna 2002 Euroopan parlamentin ja neuvoston hyväksymä sivutuoteasetus ja vuonna 2006 tullut muutos biohajoavan materiaalin sijoittamisesta kaatopaikalle on pakottanut

useita yrityksiä toimimaan yksin tai lähtemään mukaan toisen yrityksen biopolttoaineiden valmistukseen. (Valtion neuvoston päätös kaatopaikoista 4.9.1997/861) Sivutuoteasetuksen mukaan vaadittu liha- ja siihen verrattavien ainesosia sisältävät tuotteet, jotka joutuvat jätteeksi, tulee hygienisoida hyväksytyssä laitoksessa (biokaasu, kompostointi tai muu) eikä viedä kaatopaikalle. Monesti yrityksille on ollut helpompaa viedä kaikki biohajoavaksi kelpaava jäte asiaankuuluvalla laitoksella kuin erotella jakeita toisistaan. Tämä on lisännyt varsinkin biokaasun tuotantoa, joka on prosessina ollut paremmassa valossa julkisuudessa kuin kompostointi. (Maa- ja metsätalousministeriö 2012.)

Ilmaston muutoksen hidastamiseen pyrkivä kansainvälinen ilmastopöytäkirja ja siihen liittyvät EU:n ja Suomen oma ilmastostrategia ovat vaikuttaneet suuresti yritysten toimintaan ympäristöasioissa. Ilmastostrategiassa on määritetty biopohjaisten polttoaineiden käyttötaavoitteeksi 31,5 %:a yhdessä kansainvälisen päästökaupan kanssa on nostanut fossiilisten polttoaineilla tuotetun energian hintaa. (Ilmasto.org 2013) Hintojen nousun seurauksena korvaavien polttoaineiden kehittäminen on tullut kannattavaksi. Perinteisen puusta valmistetun polttoaineen, hakkeen ja pelletin käytöllä on korvattu esimerkiksi polttoöljyä ja kivihiiltä energiantuotannossa monissa kaupungeissa ja yrityksissä. Esimerkiksi Fortum on korvannut kaikista energiatuotantolaitoksissaan polttoöljyn ja kivihiilen hakkeella ja maakaasulla. (Fortum 2013)

Biopolttoaineita on kehitelty pitkään. Ensimmäiset biopolttoaineet on valmistettu käyttäen elintarvikkeisiin sopivia raaka-aineita. Esimerkiksi ruokaviljan käyttö liikennepolttoaineeksi tarkoitetun etanolin valmistaminen on ollut ensimmäisiä tuotantomenetelmiä. Tämä tuotanto on nostanut elintarvikkeiden hintoja. Biopolttoaineiden valmistus on kehittymässä suuresti. Selluloosapohjaisen biopolttoaineiden tuotantoa on kehitetty pitkään, ja varsinaisia valmistuslaitoksia alkaa nousta. Tästä hyvänä esimerkkinä on ST1:n ilmoitus rakentaa sahanpurusta bioetanolia valmistava laitos Kajaaniin. (ST1 2013) Puolestaan UPM on ilmoittanut rakentavansa Lappeenrannassa sijaitsevan sellutehtaan yhteyteen biodieseliä valmistavan laitoksen, joka käyttää raaka-aineenaan sellutehtaan prosessissa muodostuvaa raakamäntyöljyä. (UPM 2013) Fortumin Joensuun voimalaitoksen yhteyteen rakennetaan biomassasta bioöljyä valmistava laitos, joka käyttää omana energianaan voimalaitoksella syntyvää hukkaenergiaa. (Fortum 2013.)

3 BIOPOLTTOAINEIDEN VALMISTUS

Liikenteen biopolttoaineiden kehittäminen etenee kovalla tahdilla. Tarve biopohjaisille polttoaineille tulee EU:n ilmastostrategian pohjalta, jossa tavoitteena on lisätä uusiutuvan energian käyttöä 10 % liikenteen energian käytöstä vuoden 2005 tasosta vuoteen 2020 mennessä. Suomi on nostanut henkilökohtaiseksi tavoitteekseen 20 %. Tarvetta kehittämiselle luo myös tämänhetkinen autokanta, joka ei kokonaan toimi etanolilisätyllä polttoaineella. Lisäksi monet tuotantotavat vaikuttavat ruoan hintaan, koska etanolin tuotantoprosessi on suunniteltu ruoaksi kelpaavan raaka-aineen käyttämiseen. (Ilmasto-opas.fi 2012.)

3.1 Bioetanolin valmistus

Nykyisin eniten käytetty biopohjainen polttoaine, jota käytetään liikenteen polttoaineena, on bioetanol. Sitä ei käytetä yksinään polttoaineena vaan etanolia on lisätty polttoaineeseen (95E10-bensiinin) sekaan 10 % tai Flexifuel-mallisiin autoihin sopivaa 85 %:a bioetanolia sisältävää polttoainetta (RE85).

3.1.1 Etanolin valmistus yleisesti

Teollisessa tuotannossa käytettävät raaka-aineet vaativat aina esikäsittelyn, jotta hiiva kykenee käyttämään niitä ravintonaan. Esikäsittelyt vaihtelevat raaka-aineen mukaan. Esikäsittelyssä rikotaan rakenne aluksi liuottamalla (esimerkiksi kuuma vesi- tai happoliuote), jonka jälkeen liuotetut hiilihydraatit käsitellään entsyymien avulla. Entsyymit pilkkovat hiilihydraatit mikrobeille sopiviksi pieniksi sokereiksi, monosakkarideiksi, esimerkiksi glukooksi, mannoosiksi ja galaktoosiksi. Etanoli valmistetaan useimmiten hiivan (tunnetuin laji *Saccharomyces Sereviciae*) käymistuotteena. Muita tunnettuja etanolia tuottavia mikrobilajeja ovat *Zymomonas sp.*, *Escherichia Coli* ja *Candida sp.* Fermentoinnissa käytetty mikrobi hajottaa yksinkertaiset sokerit hapettomassa tilassa etanoliksi ja hiilidioksidiksi. Alkoholikäymisen kemiallinen reaktiokaava on esitetty seuraavaksi. (Arshadi & Sellstedt 2008, 152; Viikari & Alén 2011, 237.)



Etanolin valmistuksessa raaka-aineena voidaan käyttää kaikkea hiilihydraatteja sisältävää. Perinteiset etanolin valmistukseen käytetyt raaka-aineet tärkkelyspitoisia, kuten viljat (vehnä, ohra, ruis), peruna, sokeriruoko, melassi ja sokerijuurikas, joista on valmistettu myös juotavaksi tarkoitettut etanolipitoiset tuotteet. Tällä hetkellä Suomessa ST1 valmistaa kauppoihin jääneestä, vanhentuneesta, leivästä bioetanolia. (ST1 2012.)

3.1.2 Etanolin valmistus tärkkelyksestä

Viljasta ja perunasta on valmistettu etanolituotteita erittäin kauan, mutta pääasiallinen käyttö ei ole liittynyt liikennekäyttöön. Viljan käyttö liikennepolttoaineen valmistuksessa on saanut paljon huomioita, koska se on nostanut viljan hintaa, ja toisaalta ravintokäyttöön tarkoitettun raaka-aineen käyttöön polttoaineen valmistuksessa on todettu olevan eettisesti väärin. Suomessa polttoaineeksi etanolia valmistavia yrityksiä ei ST1:n lisäksi ole muita. Syynä on tuotantokustannusten suuruus polttoaineen myyntihintaan verrattuna. Tämä aiheuttaa sen, että suunnitteilla olevat bioetanolilaitokset ovat erittäin suuria tuotannon tekemiseksi kannattavaksi. Todellinen ongelma rakentamisen aloittamiseksi on tarvittavan rahoituksen saanti, joka ei ole helppoa pienessä maassa. (ST1 2012.)

Vilja ja peruna ovat runsaasti tärkkelystä sisältäviä raaka-aineita. Tärkkelys pystytään helposti hydrolysoimaan glukoosiksi, jota pääasiallisesti hiivan avulla on käytetty etanoliksi. Viljasta valmistettavan etanolin valmistusprosessi on monivaiheinen. Vastaanotettu vilja puhdistetaan ja jauhetaan. Jauho lietetään veteen. Muodostunut liete liisteröidään eli jyvän solut rikotaan, jotta tärkkelys saadaan vapaaksi. Liisteröinti tapahtuu kuumentamalla viljaliete 55–75 °C:seen. Kuumennettu liete jäädytetään ja siihen lisätään tärkkelysketjua pilkkovaa α -amylaasientsyymiä. Lietettä keitetään hieman alle 100 °C:n lämpötilassa. Tärkkelys hydrolysoituu entsyymien ja keittolämpötilan avulla pienemmiksi hiilihydraattiketjuiksi. (Pihkala & Salminen 1992, 8–88; Riistama, Laitinen & Vuori 2005, 236–237.)

Keitetylle lietteelle suoritetaan sokerointi, jossa amyloglukosidaasientsyymien avulla pienet hiilihydraattiketjut hydrolysoituvat glukoosiksi. Sokerointi tapahtuu noin 60 °C:ssa. Hydrolysoitu liete jäädytetään ja käytetään alkoholiksi hiivan avulla. Käyminen tapahtuu noin 30 °C:ssa. Käyminen jaetaan kolmeen eri osaan: alku-, pää- ja jälkikäymiseen. Alkukäymisessä hiivasolut lisääntyvät käyttäen vapaana olevan hapen. Alkukäymisessä muodostuu hiukan etanolia. Pääkäymisessä hiiva käyttää glukoosin ravintonaan ja tuottaa anaerobisessa tilassa etanolia ja hiilidioksidia. Vapaan ravinnon vähetessä etanolin muodostus hidastuu. Käyminen lopetetaan, kun sokeripitoisuus on alle prosentin. Käymisen tuotteena muodostunut mäski tislataan. Tislaus on yleensä kolmivaiheinen, jolloin etanolipitoisuus saadaan mahdollisimman korkeaksi. Raakatislauksessa saadaan etanoli erotettua mäskistä. Etanolin pitoisuus sen poistuessa mäskikolonnista on 30 %. Puhdistustislauksessa erotaan suurin osa vedestä, jota on haihtunut mäskistä etanolin mukana. Viimeisessä vaiheessa eli absolutoinnissa nostetaan etanolin pitoisuus 98 %:iin. (Pihkala & Salminen 1992, 84–88; Riistama, Laitinen & Vuori 2005, 236–237.)

3.1.3 Bioetanolia lignoselluloosasta

Toinen suuntaus on lignoselluloosasta valmistettava etanoli. Suomessa ST1 on ilmoittanut aloittavansa valmistamaan Kajaanissa. Tässä raaka-aineena käytetään sahalla sivutuotteeksi muodostuvaa sahanpurua, jota muodostuu vuosittain 80 000 m³. Laitoksen investointikustannukset ovat 30–40 miljoonaa euroa, ja sen kapasiteetti tulisi olemaan 10 miljoonaa litraa bioetanolia vuodessa (Kaleva 2013.)

Ruotsissa SEKAB:n Domsjön laitos Örnköldsvikissä käyttää havupuiden selluloosaa bioetanolin valmistuksessa. Muita selluloosan lähteitä ovat olleet olki ja bagassi. Laitos on pilotkokoluokkaan kuuluva, mutta se toimii jatkuvatoimisena, jolloin sen toiminnasta saadaan tuotannolliseen laitokseen mahdollisimman paljon käyttötietoa. Koelaitoksen prosessi alkaa raaka-aineen vastaanotosta, jossa se seulotaan ja puhalletaan varastosäiliöön. Raaka-aineen esikäsittely jatkuu höyrykuumenuksella, jonka tarkoitus on lämmityksen lisäksi poistaa happea raaka-aineesta. Samalla lisätään laimennettua rikkihappoa tai -hapoketta. Seuraavassa vaiheessa esikäsitellään hemiselluloosa. Hemiselluloosa liuotetaan matalassa pH:ssa ja yli 170 °C:n lämpötilassa. Tarvittaessa happoliuotusvaihe voi olla kaksiosainen,

jolloin selluloosa hydrolysoidaan toisessa reaktorissa, jossa lämpötila on nostettu yli 200 °C:n. Esikäsitellyssä muodostunut liete neutraloidaan. Samalla entsyymien ja mikrobien toimintaa inhiboivien aineiden vaikutusta voidaan heikentää. Neutraloitu liete hydrolysoidaan entsyymeillä, jos selluloosaa ei ole hydrolysoitu rikkihapon avulla. Hydrolysoitu liete fermentoidaan hiivan avulla. Hiiva voidaan kasvattaa omassa kolmivaiheisessa prosessissa. Hydrolysointi ja fermentointi voidaan suorittaa erikseen tai samanaikaisesti. Fermentoinnin tuotteena saadaan etanolipitoinen neste, jossa on pääasiassa prosessissa ligniinistä muodostuvaa kiintoainetta. Etanoli otetaan talteen tislamalla. Etanoli haihtuu keitetessä ja nousee kolonnin huippuun. Kolonnin tasoilla suurin osa vedestä kondensoituu ja valuu pohjalle. Huipulta etanoli ohjataan varastotankkiin. Tislauksessa etanolipitoisuus nousee noin 90 %:iin. Tislauksen pohjatuotteesta suodatetaan kalvosuodattimen avulla kiintoaines pois. Ligniiniä sisältävä kiintoaine käytetään osittain energiantuotannossa. Suodatettu pohjatuote ohjataan anaerobiseen jätevesien käsittelyyn. (SEKAB 2013.)

3.2 Biobutanolin valmistus

1-butanolin on todettu soveltuvan polttoaineeksi sellaisenaan polttomoottoreihin, sekoitettuna dieselmootoreihin ja turbiinimootoreihin. Hyvänä puolena voidaan pitää korkeampaa energiasisältöä verrattaessa etanoliin. Pieni haihtuvuus ja korkea leimahduspiste tekevät butanolista turvallisen polttoaineen käsitellä. Lisäksi butanoli ei aiheuta korroosiota, joten sen varastointi ja kuljetus voidaan tehdä muuttamatta perinteistä säiliökuljetuskalustoa. (Viikari & Alén 2011, 241; Scragg 2009 131–134.)

Butanolin valmistuksessa on käytetty prosessista riippumatta *Clostridia*-suvun bakteereja. Yksi ensimmäisistä teollisuusmittakaavassa toimivista fermentointiprosesseista oli ABE(Asetoni–Butanoli–Etanoli)-prosessi. Se oli etanolikäymisen jälkeen 1900-luvun alussa tärkeimpiä fermentointiprosesseja. Fermentoidun asetonin ja butanolin saanto oli kuitenkin niin pieni, että prosessi ei voinut taloudellisesti kilpailla 1960-luvulla öljystä valmistettujen butanolin ja asetonin kanssa. Fermentoinnilla saavutettu yhteinen maksimisaanto butanolille, asetonille ja etanolille oli 37 % käytetyn raaka-aineen painosta. Butanolifermentointia on tutkittu paljon, mutta suurimmaksi ongelmaksi saadaan muodostuneiden

happojen inhiboiva vaikutus. Parhaimpia tuloksia on saatu suorittamalla fermentointi ja talteenotto useasti peräkkäin. (Viikari & Alén 2011, 241; Scragg 2009, 131–134.)

3.3 Pyrolyysikaasun ja -öljyn valmistus

Raaka-aineen kuivatislausta kutsutaan pyrolyysiksi. Palaminen tapahtuu epätäydellisesti, ja käytettävästä polttoaineesta saadaan hyvän energiasisällön omaava polttoaine, joka sisältää hiilivetyjä, hiilimonoksidia ja tervaa. Kivihiilestä valmistettava koksi ja puusta tehty hiili ovat pyrolyysin tuotteita. Puhuttaessa biomassojen hyötykäytöstä voidaan tätä menetelmää periaatteessa hyödyntää samalla tavoin. (Arshadi & Sellstedt 2008, 163.)

Biomassaa voidaan pyrolysoida kolmella menetelmällä, hitaalla, nopealla ja flash-pyrolysointimenetelmillä. Matalassa pyrolyysissä prosessin lämpötila on matala ja poltettavan raaka-aineen viipymä uunissa pitkä. Nopeassa pyrolysoinnissa prosessin lämpötila on 500–700 °C ja kuumennusaika on lyhyt. Esimerkiksi mäntyhakkeen pyrolyysissä 550 °C:n lämpötilassa saadaan tuotteeksi mäntyöljyä. Flash on nimensä mukaisesti erittäin kuumassa tapahtuva ja muutaman sekunnin kestävä käsittelyprosessi. Biomassan orgaaninen aines hajoaa pienemmiksi rakenneosiksi, joten se voidaan ottaa talteen kaasuna tai öljynä. Kaasu ja öljy voidaan varastoida jatkokäsittelyä varten tai ohjata suoraan energiantuotantoon. (Arshadi & Sellstedt 2008, 163; Konttinen, Reinikainen, Oasmaa, Solantausta 2011.)

Fortum rakentaa Joensuuhun voimalaitoksen yhteyteen nopeaa pyrolyysitekniikkaa hyödyntävän bioöljytuotantoyksikön. Raaka-aineena käytetään metsähaketta ja muita biomassoja. Laitoksen kapasiteetti tulee olemaan 50 000 tonnia vuodessa. (Fortum 2013.)

Biomassan pyrolysoinnin tuotteena saatava öljy voidaan jalostaa biodieseliksi. Biomassan ollessa mäntyä saadaan pyrolyysin tuotteena samaa mäntyöljyksi kutsuttua tuotetta, joka on selluteollisuuden sivutuote. UPM ilmoitti vuonna 2012, että se perustaa biodieseliä valmistavan jalostamon Lappeenrantaan oman sellutehtaan viereen. Tuotannon on tarkoitus alkaa 2014. Prosessin raaka-aineena on sellutehtaan prosessissa muodostuva raakamäntyöljy. Raakamäntyöljystä erotetaan epäpuhtauksia dekantoinnilla. Dekantoitu raaka-

mäntyöljy käsitellään vetykäsittelyllä. Prosessissa muodostuneet eri polttoainejakeet erotetaan tislaamalla. (UPM 2012.)

3.4 Kaasutetusta biomassasta valmistetut polttoaineet

Epätäydellisellä palamisella voidaan valmistaa synteetikaasua, jota voidaan käyttää polttoaineena sellaisenaan tai se voidaan jalostaa polttoaineeksi. Suomessa kaasutuksessa syntynyttä kaasua on käytetty liikennepolttoaineena fossiilisten polttoaineiden vähyysden takia. Häkäpönttöautoina tutuksi tulleet julkiset ja yksityiset kulkuneuvot liikkuvat puuta polttava kattila integroituna runkoon. Nykyään kaasutusta käytetään jätteiden käsittelyssä. Jäte poltetaan epätäydellisesti leijupetikattilassa ja muodostunut prosessikaasu poltetaan erillisellä polttimella.

Lahti Energian Kymijärvi II -voimalaitos, joka valmistui 2012, on kaasutustekniikalla toimiva energiantuotantolaitos. Se käyttää polttoaineenaan kierrätykseen kelpaamatonta energian tuotantoon kelpaavaa energiajajetta, josta valmistetaan kierrätyspolttoainetta, REF:a. Laitos käyttää kierrätyspolttoainetta 250 000 tonnia vuodessa. Laitos tuottaa 50 MW sähköä ja 90 MW lämpöä. (Lahti Energia 2013.)

3.4.1 Synteetikaasusta alkoholiksi

Anaerobisten bakteerien avulla voidaan hiilimonoksidi, hiilidioksidi ja vety muuntaa etanoliksi, butanoliksi ja etikkahapoksi. Vedyllä ja hiilimonoksidilla kasvavia bakteereita ovat *Clostridium autoethanogenum*, *Eubacterium methylothropicum*, *Moorella thermoacetica*, *Archaea* ja *Methanosarcina acetivorans*. Reaktiopolkku on monimutkainen. (Scragg 2009, 128–131.)

Yhdysvaltalainen yritys Coskata inc. valmistaa etanolia synteetikaasusta. Raaka-aineena käytetään myös biomassaa. Käytetty raaka-aine kaasutetaan eli poltetaan vähähappisessa tilassa, jolloin muodostunut synteetikaasu koostuu pääosin hiilimonoksidista, vedystä ja hiilidioksidista. Kaasusta puhdistetaan epäpuhtaudet ja jäädytetään noin 37 °C:seen ennen

fermentointia. Fermentoinnilla valmistettava tuote on alkoholi, jonka muoto vaihtelee käytettävä mikrobin mukaan. Etanoli erotetaan tislaamalla etanoli-vesiliuos. (Coscata Inc. 2013.)

3.4.2 Fischer-Tropsch-synteesi

1900-luvun alussa kehitetty menetelmä, jossa hiilimonoksidi ja vety muodostavat hiiliveytyjä katalyytin läsnä ollessa korkeassa paineessa (10–40 bar) ja matalassa lämpötilassa (200–240 °C). Käytettyjä katalyyttejä ovat rauta, koboltti, rutenium, rodium ja nikkeli. Synteesissä käytetty katalyytti vaikuttaa prosessissa käytettävään lämpötilaan ja paineeseen sekä viipymään. Prosessiin tuotava hiilimonoksidi tuotetaan kaasuttamalla eli polttamalla epäpuhtaasti polttoaine, jolloin muodostuu hiilimonoksidia. (Konttinen, Reinikainen, Oasmaa, Solantausta 2011.) Polttoaineena kaasutuksessa on alun perin käytetty ruskohiiltä, joka oli lamasta kärsivässä 1930-luvun Saksassa omavarainen raaka-aine. Myöhemmin ovat tulleet hiili ja maakaasu. Biopolttaineiden kehittelyn myötä biomassan käyttö polttoaineena on nostanut vanhan polttoaineen valmistusmenetelmän käyttöön. (Arshadi & Sellstedt 2008, 161–162.)

Suomeen on ollut suunnitteilla kahden tahon toimesta rakentaa Fischer-Tropsch-synteesillä biodieseliä puubiomassasta tuottavia laitoksia, mutta niiden jatko on pysähtynyt rahoituksen puutteeseen. Laitoksien prosessista käytetään termiä BtL-prosessi eli Biomass to Liquid. Neste Oilin ja Stora Enson yhteinen hanke biodieselin valmistuksesta päättyi EU:n hylättyä tukihakemuksen. Koelaitos, joka sijaitsi Varkaudessa, toimi yhtiöiden mielestä teknisesti erinomaisesti. Hankkeessa oli aikomus rakentaa kaksi laitosta tuotantoa varten. (STT 2012.) Vapon omistaman Forest BtL Oy:n on tarkoitus rakentaa biodieseliä tuottava pilottityyppinen laitos Kemin Ajokseen. Lisäksi yritys on ilmoittanut aikovansa rakentaa myös toisen laitoksen. (Raunio 2013.) Tällä hetkellä Neste Oil valmistaa NexBtL-dieseliä Fischer-Tropsch-synteesillä käyttäen raaka-aineena kasviöljyjä ja jäterasvoja. Neste Oilin tuotantoa on Suomessa Porvoossa, Hollannissa Rotterdamissa ja Singaporessa. (Neste Oil 2013.)

3.5 Biokaasun valmistus

Energian tuotannossa metaania on käytetty jo kauan. Sitä käytetään nykyisin myös liikenteen polttoaineena lähinnä Etelä-Suomessa, jossa tällä hetkellä on perustettu 16 tankkausasemaa. Metaania sisältäviä tuotteita ovat maakaasu ja biokaasu, joita kumpaakin myydään liikennepolttoaineena. (Gasum 2013.)

Biokaasun valmistaminen perustuu jokapäiväiseen ilmiöön, mätänemiseen. Joissakin tapauksissa mätänemistä pidetään haitallisena tapahtumana. Tämä bakteerien hapettomassa tilassa tekemä orgaanisen aineksen hajotustyö tuottaa lopputuotteeksi pääasiassa metaania, hiilidioksidia ja vettä sekä mädätettä, jossa on hajoamaton osuus syötteestä sekä mikrobimassaa. Muiden hajoamistuotteiden määrä kaasussa ja mädätteessä riippuu epäpuhtauksista raaka-aineesta sekä prosessin tasapainosta.

3.5.1 Mädätykseen soveltuvat raaka-aineet

Käytettävät raaka-aineet ovat alusta lähtien olleet jätteitä, esimerkkinä lehmän lanta. Nykyisin mädätystä käytetään elintarviketeollisuuden ja yhdyskuntabiojätteiden, puhdistamolietteiden käsittelyssä, koska se on lain mukaisesti hyväksytty jätteiden käsittelymenetelmä. Elintarviketeollisuuden ja yhdyskuntabiojätteen käsittely biokaasuttamalla on biokaasun tuotannon kannalta kannattavaa, koska niiden sisältämän orgaanisen kiintoaineen osuus jätteessä on suuri. Orgaanisen eli haihtuvan kiintoaineen (volatile solids) määrästä voidaan määrittää metaanin saanto prosessissa. Paras mahdollinen biokaasun tuotanto saadaan sekoittamalla eri jätejakeista varsinainen reaktorin syöte. (Wellinger, Griffith & Ford-Robertson. 2005, 3–12.)

3.5.2 Biokaasun tuotantoprosessi

Biokaasun tuotantoprosessi lähtee raaka-aineen esikäsittelystä. Yleensä erilliskerätyssä biojätteessä on paljon muutakin kuin biohajoavaa materiaalia, joten ne joudutaan poistamaan. Esikäsittelyn vaiheita ovat murskaus, seulonta, metallin erotus, lietto ja lietteen

lämmitys. Raaka-aineen murskaus ja seulonta voivat muodostua useasta eri vaiheesta. Puhdistamolietteet lietetään ja lämmitetään ennen reaktoriin pumppausta. Varsinainen mädätys toteutetaan yleisesti jatkuvatoimisena, jolloin viivettä mikrobien toiminnalle ei synny. Toiminta lämpötila voi olla termofiilisellä tai mesofiilisellä alueella, mutta Suomessa olevat biokaasulaitokset toimivat pääsääntöisesti mesofiilisellä alueella. Reaktorin käyttölämpötila on mesofiilisessä prosessissa noin 37 °C ja termofiilisessä prosessissa 50–55 °C. Orgaanisen aineen anaerobisessa hajoamisessa tapahtuu useita reaktioita, joihin osallistuu useita erilaisia mikrobeja. Reaktoriin pumpattava syöte on lämmitetty lähellä prosessilämpötilaa, jolloin reaktoria ei tarvitse muutoin lämmittää. Tämä on huomioitava erityisesti talviolosuhteissa. Prosessissa oleva ja lisääntyvä bioliete on useamman mikrobilajin systeemi, jossa ne elävät symbioosissa. Muodostuva kaasu nousee reaktorin yläosaan, josta se otetaan talteen kaasukelloon. (Wellinger, Griffith & Ford-Robertson 2005, 3–12; Valtion ympäristöhallinto 2011.)

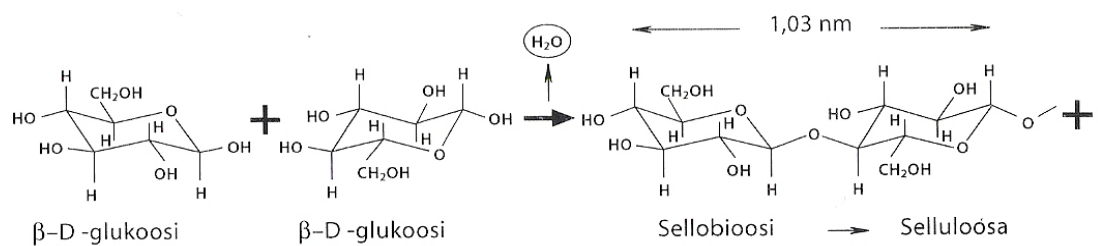
Tuotteena käsittelystä saatu biokaasu voidaan hyödyntää oman energiatarpeen tyydyttämisen lisäksi myymällä se läheisille yrityksille kaasuna tai kansalliseen verkkoon sähköksi muutettuna. Biokaasun myynti maakaasuverkkoon on tuottanut huolenaiheita puhtauden ja paineistuksen osalta. Kouvolan Mäkikylän ja Espoon Suomenojan biokaasulaitokset syöttävät biokaasua kaasuverkkoon. (Gasum 2012.)

4 PUUPOHJAINEN SELLULOOSA

Lignoselluloosa on rakenteeltaan monimutkainen ja sen rakenteen tunteminen on tärkeää biomassan monipuolista hyötykäyttöä varten. Tässä luvussa selvitetään puussa esiintyvien kemiallisten komponenttien ja soluseinän rakennetta ja ilmentymistä.

4.1 Selluloosan kemiallinen rakenne

Kemialliselta rakenteeltaan selluloosa on polysakkaridi eli useasta ketjuun liittyneestä yksiköstä muodostunut hiilihydraatti. Selluloosan rakennusyksikkö on glukoosianhydridi, joka on liittynyt toiseen glukoosianhydridiin 1,4-glykosididoksella. Näin on muodostunut sellubioosiyksikkö (KUVIO 1). Selluloosamolekyyli rakentuu usean sellubioosiyksikön liittyessä toisiinsa. Verrattaessa tärkkelystä rakenteeseen, jonka rakennusyksikkö on sama glukoosianhydridi, eroaa selluloosan rakenne siitä niin, että toisen glukoosianhydridin on kiertynyt 180 astetta. Tämä muoto aiheuttaa sen, että selluloosa hydrolysoituu vaikeammin kuin tärkkelys. (Isotalo 2004, 41–43.)

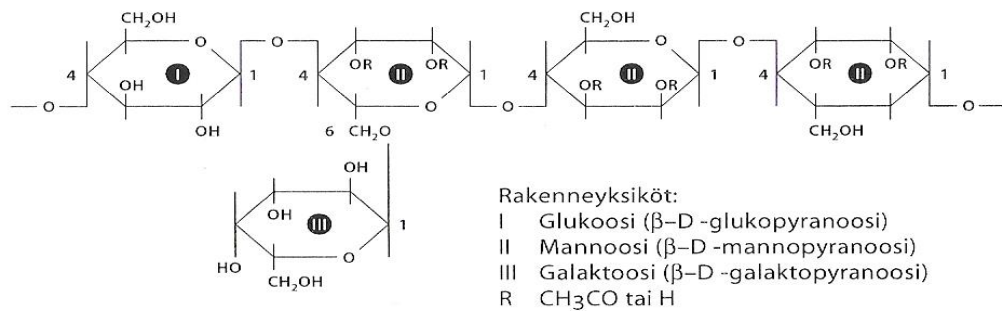


KUVIO 1. Selluloosan kemiallinen rakenne (Isotalo 2004, 41)

4.2 Hemiselluloosan kemiallinen rakenne

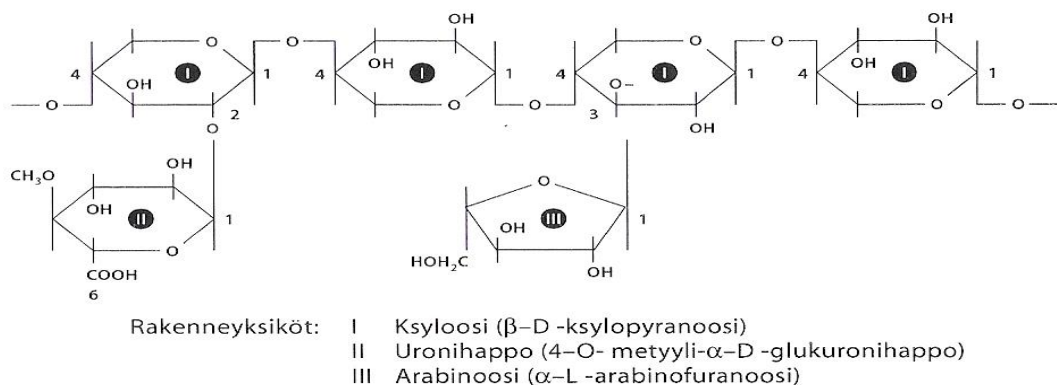
Selluloosan tavoin hemiselluloosa rakentuu monosakkarideista, tosin hemiselluloosa rakentuu ainakin kahdesta eri monosakkaridista. Tavallisimpia hemiselluloosassa esiintyviä monosakkarideja ovat glukoosi, mannoosi, galaktoosi, ksyloosi, arabinoosi ja uronihappo. (Alén 2011, 39–40; Isotalo. 2004, 46.)

Hemiselluloosien määrät ja rakenne vaihtelevat puun lajityypin mukaan. Suurin ero voidaan huomata havu- ja lehtipuiden välillä. Havupuun tyypillisimmät hemiselluloosat ovat galaktoglukomannaani, arabinoglukoroniksyylaani ja arabinogalaktaani. Galaktoglukomannaanin perusketju rakentuu glukoosista ja mannoosista, jotka ovat sitoutuneet toisiinsa 1–4 glykosidisiin sidoksin. Galaktoosi on liittynyt glukomannaaniketjuun haarana (KUVIO 2). (Alén 2011, 39–40; Isotalo. 2004, 46.)



KUVIO 2. Galaktoglukomannaanin rakenne (Isotalo 2004, 46)

Arabinoglukoroniksyylaanin pääketju rakentuu ksylooseista, jotka ovat sitoutuneet 1–4 glykosidisiin sidoksin. Pääketjuun haarautuvasti liittyvät arabinoosi- ja uronihappoyksiköt muodostamalla 1–2 glykosidisen sidoksen ksyloosin kanssa (KUVIO 3). Arabinogalaktaani on erittäin haarautunut hemiselluloosa, jossa sivuryhmänä on arabinoosi ja pääryhmä rakentuu galaktoosista. (Alén 2011, 39–40; Isotalo. 2004, 46.)

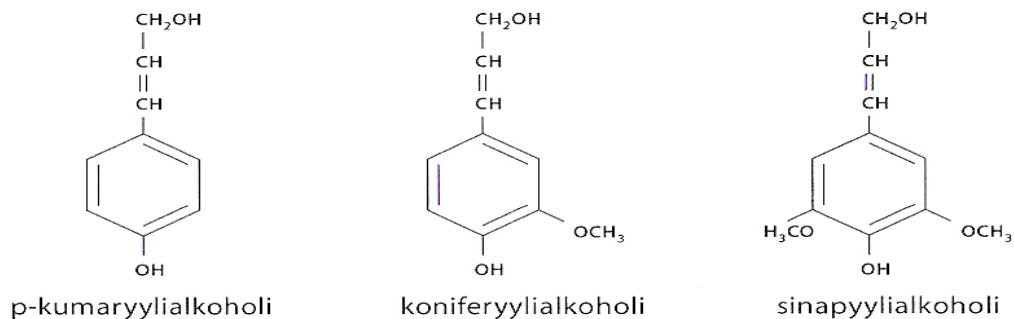


KUVIO 3. Arabinoglukoroniksyylaanin rakenne (Isotalo 2004, 46)

Lehtipuilla glukuroniksytaanit ja glukomannaanit ovat yleisimmät hemiselluloosat. Glukoriniksytaanissa pääketjun muodostavat ksyloosit 1–4 glykosidisin sidoksin, ja siihen on liittynyt uronihapporyhmä haaraksi. Glukomannaanin muodostavat glukoosi ja mannoosi 1–4 glykosidisin sidoksin. (Alén 2011, 39–42; Isotalo 2004, 46–49.)

4.3 Ligniinin kemiallinen rakenne

Ligniini poikkeaa rakenteeltaan huomattavasti selluloosasta ja hemiselluloosasta. Se muodostuu fenyylipropaaniyksiköistä, jotka eivät ole sitoutuneet toisiinsa säännöllisesti. Fenyylipropaaniyksiköitä on kolme, p-kumaryylialkoholi, koniferyylialkoholi ja sinapyylialkoholi (KUVIO 4). Yksiköille on annettu aromaattisten rakenneyksiköiden mukaan triviaalinimet p-hydroksifenyyliryhmä, guajasyyliryhmä ja syringyyliryhmä. Ligniinin rakenne havu- ja lehtipuussa on erilainen. Havupuilla ligniini on rakenteeltaan guajasyyliä, ja lehtipuilla rakenne on puolestaan guajasyylisyringyyliä. (Alén 2011, 43–45; Isotalo 2004, 50–51.)

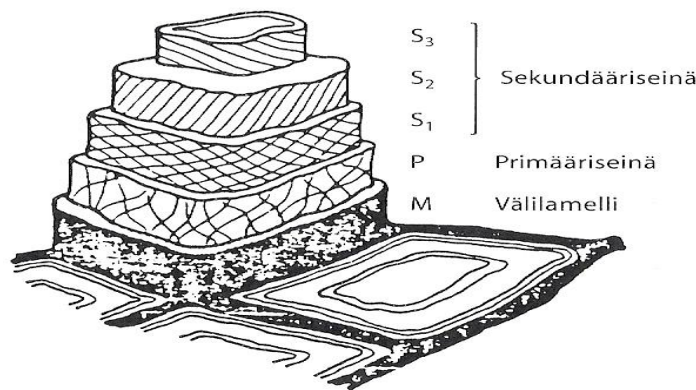


KUVIO 4. Ligniinin rakennusosat (Isotalo 2004, 50)

4.4 Puukuidun hienorakenne

Puun solujen soluseinät rakentuvat selluloosasta, hemiselluloosasta ja ligniinistä. Soluseinä jaetaan kolmeen eri osaan, sekundääriseinä, primääriseinä ja välilamelli (KUVIO 5). Sekundääriseinän eri osat muodostuvat selluloosarungosta ja sitä ympäröivistä hemiselluloosa- ja ligniinirakenteesta. Selluloosan ketjumainen, järjestynyt rakenne aiheuttaa kitei-

sen rakenteen, joka vaihtelee amorfisen eli järjestäytymättömän rakenteen kanssa. Amorfisen alue voi rakentua hemiselluloosasta, ligniinistä ja myös järjestäytymättömästä selluloosasta. Pienintä selluloosarungon rakennetta kutsutaan alkeisfibrilliksi, jossa on 40 samansuuntaista selluloosamolekyylä. Useamman alkeisfibrillin yhtyessä muodostuu mikrofibrilli, jonka liittyessä toisiin mikrofibrilleihin rakentuu fibrilli. Fibrillit muodostavat lamelleja. Sekundääriseinä jakautuu kolmeen eri osaan, S₁, S₂ ja S₃. S₁- ja S₃-kerrokset ovat ohuita, ja niissä on vain muutamia lamelleja. Lamellien mikrofibrillit kulkevat vuorotellen ristikkäisiin suuntiin. Tuotannollisesti tärkein osa kuidusta on sekundääriseinä S₂, jossa on suurin osa selluloosasta. S₂-kerroksessa on 30–150 lamellia, joissa mikrofibrillit ovat 10–30 asteen kulmassa kuidun pituussuunnassa. Rakenteen vaikutuksesta kuitu on kestävä vetämisestä. (Alén 2011, 27 – 28; Isotalo 2004, 31 – 34.)



KUVIO 5. Soluseinän rakenne (Isotalo 2004, 31)

Sekundääriseinää tukevat rakenteet ovat primääriseinä ja välilamelli (KUVIO 5). Primääriseinä on erittäin ohut, ja se muodostuu hemiselluloosasta, ligniinistä, selluloosasta, pektiinistä ja proteiineista. Primääriseinän rakenne on ohutta sisäreunaosiota lukuun ottamatta amorfinen, ja se on ohut mikrofibrillien muodostama sekä lähes pystysuora. Välilamellin tarkoitus on sitoa vierekkäisiä kuituja toisiinsa. Välilamelli rakentuu pektiinistä, joka muuttuu puun vanhetessa ligniiniksi. (Alén 2011, 28; Isotalo 2004, 31–34.)

Soluseinän sisäpinnalla on amorfinen kalvo, jonka kemiallista koostumusta ei tarkasti tunneta. Tätä kalvoa kutsutaan kyhmykerrokseksi, koska siinä on paljon pieniä kyhmyjä. Kyhmykerros esiintyy varsinkin havupuulajeilla, joilla jokaisella se on erilainen. (Alén 2011, 28.)

5 LIGNOSELLULOOSAN ESIKÄSITTELYMENETELMÄT

Lignoselluloosan kemiallinen rakenne on erittäin monimutkainen ja sen esikäsitleminen ennen alkoholikäymisprosessia on välttämätöntä, koska mikrobit eivät kykene hajottamaan rakennetta tehokkaasti. Esikäsittelymenetelmiksi sopivien mahdollisuuksien valikoima perustuu sellu- ja paperiteollisuuden käyttämiin selluloosan liuotusmenetelmiin ja ligniinin poistomenetelmiin (paperin valkaisu).

Tässä luvussa on esitelty muutamia erilaisia kuitulietteen esikäsittelyyn sopivia menetelmiä, joita käytetään myös yhdistelminä. On kuitenkin huomioitava, että kuituliete on puhdasta selluloosaa sisältävä vesiliete. Sen käsittely on siis hiukan helpompaa, koska ligniini on saatu lähes kokonaan pois sellun valmistuksen yhteydessä.

5.1 Happo- ja emäskäsittely

Selluteollisuudessa käytettävät sulfaatti- ja sulfiittikeitot ovat rikkihappo- ja suolahappokäsittelyn lisäksi kuitulietteen hydrolysointiin soveltuvia menetelmiä. Hapolla ja emäksellä tehtyjen hydrolysointien tarkoitus on uuttaa ligniini ja hemiselluloosa ja avata selluloosan rakennetta.

Emäksellä tehty selluloosan hydrolyysi tapahtuu hydroksyyliiryhmän ionisoituessa, joka aiheuttaa glukoosiyksiköiden välisen happisillan (glykosidinen sidos) katkeamisen. Katkeen sidoksen tilalle tulee hydroksiryhmä. Emäskäsittelyn ongelmana on selluloosan päätepistekatkeaminen, joka aiheuttaa saantokatoa. Hapolla tehdyssä hydrolyysissä selluloosa katkeaa β -D-glukoosiyksiköiden muodostamasta glykosidisidoksesta, jossa happisilta yksiköiden välillä katkeaa. Molempien glukoosiyksiköiden sidospäähän muodostuu hydroksidiryhmä. Alkaliseen lignoselluloosan hydrolysointiin perustuu sulfaattisellun valmistus. (Isotalo 2004, 44–45.)

Vahvan hapon käyttö lignoselluloosan esikäsittelyssä on liuottanut suuren osan hemiselluloosasta, joten sitä ei ole saatu raaka-aineeksi entsyymien käsittelyyn. Vahvan rikkihapon

käyttö liuottimena on todettu aiheuttavan hemiselluloosan hajotessa muodostuvia furfuraalisia hajoamistuotteita, jotka inhiboivat mikrobien toimintaa. Lisäksi voimakkaasti happaman hydrolysoijan käyttö vaatii käsitellyn liuoksen neutralointia ennen entsyymihydrolysointia ja laitteiston korroosion kestävyyttä. (Arshadi & Sellstedt 2008, 173; Viikari & Alèn 2011, 228–232.)

Yksi rikkihappoa kuidun pilkkomisessa käytävä prosessi hydrolysoi höyryllä, laimealla rikkihapolla ja rikkioksidilla noin 200 °C:n lämpötilassa ja korkeassa paineessa (8–25 bar). Näin suoritetaan lignoselluloosan esihydrolysointi ennen selluloosan entsyymihydrolysointia ja fermentointia. Tällaista prosessia käyttää esimerkiksi SEKAB:n Domsjön laitos Örnsköldsvikissä. Selluloosasta bioetanolia valmistava laitos on pilottityyppinen eli siis suurempaan tutkimuskäyttöön tarkoitettu. (Arshadi & Sellstedt 2008, 173; SEKAB 2013.)

Suolahappoa käyttävässä prosessissa käsitellään aluksi vahvalla suolahapolla matalassa lämpötilassa käsiteltävä runsaasti selluloosaa sisältävä raaka-aine, jonka jälkeen suoritetaan fermentointi. Suolahapon käyttö hydrolysoijana aiheuttaa helposti korroosiota. (Arshadi & Sellstedt 2008, 172.)

5.2 Organosolv-esikäsitely

Organosolv-esikäsitely on sellun valmistusta varten paljon tutkittu keittomenetelmä, jossa orgaanisella hapolla tai liuottimella saadaan selluloosa erotettua muusta puuaineksesta. Käytettäessä orgaanisia keittoliuoksia saadaan rikkivapaita sivutuotteita, kuten ligniiniä ja sokereita. Organosolvkeittoprosesseja on kehitetty useita, esimerkiksi Suomessa on kehitetty Milox, jossa keittokemikaalina voivat olla peretikkahappo ja permuurahaishappo. Tässä sellunkeittoprosessissa keitto-olosuhteet ovat 80–100 °C:n lämpötila ja normaali ilmanpaine. (Isotalo 2004, 80; Sundquist 2011.)

5.3 Entsymaattinen käsittely

Ympäristöä säästävänä hydrolyysimenetelmänä pidetty entsyymien käyttö teollisuudessa on paljon tutkittu ja käytetty menetelmä. Entsyymien avulla pilkotaan pitkät hiilihydraatit pieniksi sokereiksi, kuten heksooseiksi ja pentooseiksi. Näitä pieniä sokereita voivat alkoholikäymisessä käytetyt mikrobit käyttää ravintonaan.

Entsyymit ovat alun perin löytyneet luonnosta, jossa jonkin mikro-organismien on huomattu tuottavan monimutkaista hiilihydraattiketjua pilkkovaa entsyymiä tai entsyymejä. Entsyymejä voidaan valmistaa keinotekoisesti, kun tunnetaan entsyymin rakenne tai kasvattamalla mikro-organismia. Mikro-organismi tuottaa entsyymiä kasvuliukseen, josta se voidaan eristää.

5.3.1 Sellulaasientsyymit lignoselluloosan käsittelyssä

Entsyymit ovat usein sidosspesifisiä, eli niiden vaikutus hydrolyysissä perustuu yhden tyyppisen sidoksen hajottamiseen. Selluloosan hydrolysoimiseksi tarvitaan kolme erityyppistä entsyymiä: endoglukosidaasi, eksoglukosidaasi ja β -glukosidaasi. Endoglukosidaasi aiheuttaa selluloosassa sisäsidosten pilkkoutumiseen. Eksoglukosidaasi katkoo selluloosaketjun päätyjä sellubioosiyksiköiksi. Eksoglukosidaasi pystyy hydrolysoimaan kiteistä selluloosaa. β -glukosidaasi hydrolysoi sellubioosit ja kolmesta viiteen glukoosia sisältävää ketjua glukoosiksi. (Viikari & Alén 2011, 232–235.)

5.3.2 Hemisellulaasientsyymit lignoselluloosan käsittelyssä

Hemiselluloosalle on omat entsyyminsä, jotka kykenevät pilkkomaan tietyn tyyppistä hemiselluloosaa. Ksylaanit ja glukomannaanit ovat yleisimmät hemiselluloosaryhmät havu- ja lehtipuissa. Ksylaanien hydrolyysiin käytetään endoksylanaasia, joka vaikuttaa ksylaanien β -D-ksylosididoksen hydrolysoitumiseen. Hydrolyysissä muodostuu kahdesta viiteen ksylaanin rakenneyksikköä muodostavia rakenteita. Vastaavasti glukomannaanien hydrolysoinnissa käytetään endomannanaasia, joka aiheuttaa D-mannapyranosyyliidoksen

katkeamisen. Näitä sidoksia esiintyy glukomaanien pääketjussa, ja osa mannaaneista rakentuu pelkästään näillä sidoksilla. Ksylaanien ja glukomaanien sivuryhmät ja ketjusta hydrolysoituneet pienemmät rakenteet hydrolysoidaan niihin erikoistuneilla entsyymeillä, joita ovat α -glukuronidaasi, α -arabinosidaasi, α -galaktosidaasi, β -klylosidaasi, β -mannosidaasi ja β -glukosidaasi. (Viikari & Alén 2011, 233–235.)

5.4 Ioninestekäsittely

Ioninesteen käyttöä lignoselluloosan käsittelyssä on tutkittu puun kuoren, sahan purun ja kuitulietteen esikäsittelyssä. On todettu, että ioninesteellä tehty esihydrolysointi parantaa entsyymien toimintaa antamalla niille enemmän reaktiopinta-alaa avaamalla kuidun kiderakenteen. Toiminnan parantuminen on lisännyt selluloosasta pilkkoutuneiden monosakkaridien saantoa. Lisäksi ioninesteen käyttö ei ole vähentänyt hemiselluloosan määrää, jolloin tarvittu hiilihydraatin määrä fermentoinnissa on lisääntynyt. Ioninesteestä ei aiheudu happon tai emäksen kaltaisia pH:n muutoksia, mikä poistaa neutralointitarpeen ennen entsyymikäsittelyä. Tutkitut ioninesteet ovat kuitenkin haitallisia entsyymien toiminnalle, joten käsitelystä kuituliete on pestävä huolellisesti puhtaaksi ioninesteestä ennen seuraavaa vaihetta. (Holm & Lassi 2011, 546–548; Xie & Zhao 2012, 62–65.)

Ioninesteen toiminta selluloosan vapauttamiseksi ligniinistä ja hemiselluloosasta sekä selluloosan kiteisen muodon avaaminen perustuvat ioninesteen kykyyn reagoida selluloosamolekyylien välisien hydroksyylihidoksin (glukoosiyksiköiden välinen 1–4 glykosidinen sidos) kanssa. Selluloosan liukenemiseen vaikuttava osa ioninesteessä on anioni. Muun muassa halidien, karboksylaattien ja fosfaattien on todettu vaikuttavan tehokkaasti selluloosan sisäisten vetysidosten katkeamiseen. Ioninesteen kationi ja anioni korvaavat hydroksyylihidoksen, jolloin selluloosamolekyylit eroavat toisistaan. Selluloosa palautetaan erilaiseen muotoon lisäämällä antiliuotinta, johon ionineste liukenee. Tällaisia antiliuottimia ovat etanoli ja kiehuva, tislattu vesi. Selluloosamolekyylit vapautuvat ja muodostavat kiteisen rakenteen sijaan amorfisen muodon, jota voidaan helpommin käsitellä entsyymeillä, sellulaaseilla. Käsitelty selluloosa saadaan erotettua suodattamalla tai sentrifugoimalla. Ionineste-vesiseos tislataan tai haihdutetaan ja konsentroidu ionineste palautetaan prosessiin. (Holm & Lassi 2011, 553–555; Xie & Zhao 2012, 62–65.)

6 IONINESTEET

Ryhmää orgaanisia suoloja, jotka esiintyvät nestemäisessä olomuodossa 100 °C:n lämpötilassa, kutsutaan ioninesteiksi, Ionic Liquids, ILs. Tutkituimpien ioninesteiden yhteisenä ominaisuutena on nestemäinen olomuoto huoneen lämpötilassa (25 °C), ja sille on ammattikielessä englanninkielinen lyhenne RTILs eli Room Temperature Ionic Liquids. Tällä hetkellä tunnetaan noin 200 erilaista ioninesteeksi kutsuttavaa yhdistettä. Yksikertaisia ioniyhdistelmistä muodostuvia ionisia nesteitä arvioidaan olevan satoja tuhansia ja mahdollisia ioninesteitä 10^{18} erilaista. (Kobrak 2008, 87–89; Holm & Lassi 2011, 548–549.)

6.1 Rakenne

Ioninesteet muodostuvat positiivisen varauksen omaavasta orgaanisestaionista ja negatiivisen varauksen omaavasta epäorgaanisesta tai orgaanisesta ionista. Orgaaninen kationi on yleensä typpi- tai fosforipohjainen. Tunnettuja orgaanisia komponentteja ovat imidatsolium, pyridium, pyratsolium, ammonium, pyrrolidium ja tetra-alkyylylivosfori, joihin on kiinnittynyt yksi tai useampi alifaattinen tai aromaattinen ryhmä. (Holm & Lassi 2011, 548–549; Kerton 2008, 58–59.) Esimerkkejä alifaattisista ryhmistä ovat butaani ja metaani. Epäorgaanisia komponentteja ioninesteissä voivat olla orgaanisten tai epäorgaanisten happojen suolat ionimuodossa, halidi- tai halogeeniryhmän alkuaineiden ionimuodot ja niiden suolojen ionimuodot, esimerkiksi NO_3^- , HSO_4^- , Cl^- , Br^- ja CuCl_2^- . Orgaanisia anioneja ovat esimerkiksi asetaatti-, alkyylisulfonaatti-, tosylatti- ja metaanisulfonaatti-ioni. Ioninesteen kationilla ja anionilla on oma vaikutuksensa ioninesteen ominaisuuksiin. (Kobrak 2008, 87–90; Sigma-Aldrich 2005.)

6.2 Ominaisuudet

Ioninesteen ominaisuudet vaihtelevat sen rakenteen mukaan. Yhteisenä ominaisuutena kuitenkin kaikille on ioninesteen ionien välisten sidosvoimien voimakkuus, joka aiheuttaa ioninesteiden lähes olemattoman höyryn paineen. Tämän ansiosta ilmaan ei vapaudu haih-

tuvia orgaanisia yhdisteitä ioninesteitä käytettäessä. Muita yhteisiä ominaisuuksia ovat niiden palamis- ja räjähdysepäherkkyys, jotka ovat tärkeitä ominaisuuksia varsinkin hienokemikaaliteollisuudessa. Suuret, joustavat kationirakenteet aiheuttavat suuremman viskoosisuuden kuin pienet ja jäykät rakenteet verrattaessa samalla anionilla. Anionin symmetrisyyden noustessa lisääntyy viskoosisuus. (Kobrak 2008, 87–90.)

Ioninesteiden ominaisuuksia tutkittaessa on verrattu esimerkiksi eri ioninesteiden ominaisuuksia veden läsnä ollessa. Rakenteen mukaan osan viskoosisuus pienenee ja niiden tiettyyn reaktioon vaikuttava ominaisuus heikkenee. Veden osuuden lisääntyessä ioninesteiden konduktiivisuus kasvoi. (Grishina, Ramenskaya, Gruzdev & Kraeva 2013, 267–272.)

Veteen liukenevuus on vaikuttanut ioninesteiden toksisuuden määrittämiseen. Alkyyli-imi-datsolium-kationisille ioninesteille on tehty biohajoavuus- ja toksisuustutkimuksia. Biohajoavuutta määritettiin BOD 5 -arvoon liittyvän menetelmän avulla. Toksisuutta on tutkittu muun muassa *P. phosphoreum* -bakteerilla, joka tuottaa valoa eläessään. Mittaamalla valon määrä ennen ja tietyn ajan kuluttua voidaan selvittää ioninesteen myrkyllisyys bakteereille. Tulokseksi saatiin huono biohajoavuus ja se, että osa ioninesteistä todettiin erittäin myrkylliseksi. Toksisuus lisääntyi kationin alkyyli-ryhmän pidentyessä. Anionin vaikutus toksisuuteen oli pieni. (Romeroa, Santos, Tojob & Rodr'iguez. 2008, 268–273.)

6.3 Sovelluskohteita

Ioninesteillä on huomattu olevan paljon erilaisia käyttökohdemahdollisuuksia niiden perusominaisuuksien ja muokattavuuden ansioista. Ioninesteiden ominaisuutena on yleisesti pieni höyryn paine, ja siten haihtuvien orgaanisten yhdisteiden muodostumattomuus. Nämä tekevät ioninesteiden käytöstä katalyytteinä hienokemikaalien valmistuksesta turvallisen ja siten niiden käyttöä katalyyttinä on tutkittu paljon erilaisten kemiallisten rakenteiden muodostamisessa.

Ioninesteiden käyttöä selluloosan esikäsittelyssä biopolttoaineiden valmistusta varten tutkitaan nykyään paljon. Ioninesteiden käytön tutkimus lignoselluloosan esikäsittelyssä on lisääntynyt, koska se toimii entsyymeillä toteutetun hydrolyysin kanssa paremmin kuin

happo. Poikkeuksena hapoilla tehtyyn esikäsitteilyyn, saadaan ionineste helpommin otettua talteen esikäsitteilyn jälkeen. (Holm & Lassi 2011, 555–557; Xie & Zhao 2012, 65–66.)

Erotusmenetelmissä, kuten uutossa ja tislauksessa, voidaan ioninesteen avulla toteuttaa parempi erottuminen. Tislauksessa atseotrooppisten liuosten höyry-neste tasapaino saadaan muutettu ioninestettä käyttämällä, jolloin erotus tapahtuu helpommin ja suuremmalla puhtausasteella. Esimerkiksi etanoli-vesiliuos on tunnettu atseotrooppi. (BASF 1 2013.)

BASF on kehittänyt Basil-prosessin, jossa kemiallisissa reaktioissa muodostuva suolahappo neutraloidaan natriumhydroksidin sijaan metyyliimidatsoliumkationia käyttämällä. Emästä käytettäessä muodostuisi kiinteä suola, joka on hankala poistaa ja se vaikeuttaa prosessia. Imidatsolium muodostaa ioninesteen kloridin kanssa. Ionineste muodostaa oman faasin liuoksessa, joka on helppo erottaa tuotteesta. (BASF 1 2013.) Ioninesteitä voidaan käyttää monissa sovelluksissa öljyn sijasta esimerkiksi hydraulisena nesteinä pumpussa ja kompressoreissa sekä voiteluaineena. BASF myy etyyli-metyyliimidatsoliumkationista rakentuvia ioninesteitä, joilla on matala kasaan puristuvuus ja heikko viskoosisuus. Kaasut liukenevat niihin vähän ja niillä on voitelukyky sekä lämmön ja kemikaalien kestävyys. (BASF 2 2013.)

Metallien pinnoittaminen sähkökemiallisesti voidaan toteuttaa ioninesteiden toimiessa elektrolyyttiliuoksena. Tämä mahdollistaa epäjalompien metallien käyttö pinnoitemateriaalina sähkökemiallista pinnoitusta käytettäessä. Esimerkiksi teräs voidaan pinnoittaa alumiinilla ja teräksen tai muun metallin pinta voidaan puhdistaa ionineste elektrolyyttiä käytettäessä. Ioninesteiden elektrolyytiksi sopivaa ominaisuutta on tutkittu myös litium-ioni paristoissa. Anodina on käytetty grafiittia ja katodina LiCoO_2 . Ioninesteessä on imidatsoliumkationi ja orgaaninen anioni. Saksassa aurinkopaneeliteknologiaa on tutkittu ColorSol-projektissa, jossa väriherkän aurinkokennon eli Grätzel-kennon elektrolyytinä käytetään ioninestettä. Grätzel-kennon etuna perinteiseen piistä tehtyyn aurinkokennoon on sen hinta ja korkea tehokkuus vähäisessä auringonpaisteessa. Laboratoriotesteissä tehokkuudeksi on saatu yli 10 %. Käytetyt ioninesteet ovat rakennettu jodidianionista ja imidatsolium- tai pyrrolidinium-kationista. (IoLiTec GmbH 2010; BASF 3 2013.)

7 IONINESTEEN KIERRÄTYS KUITULIETTEEN ESIKÄSITTELYSSÄ

7.1 Työn tavoitteet

Opinnäytetyön kokeellisessa osuudessa oli tarkoitus tutkia kuitulietteen esikäsittelyssä käytettävän ioninesteen talteenottoa ja uudelleen käyttöä käsittelyprosessissa. Lisäksi oli tarkoitus määrittää käsitellyn kuitulietteen talteenottomääriä.

Työtä avaavat tutkimusongelmat olivat seuraavat:

- Kuinka monta kertaa voidaan ioninestettä kierrättää?
- Kuinka paljon kuitulietettä saadaan talteenotettua jokaisen esikäsittelyn jälkeen?

Kokeellinen osio suoritettiin tammi–helmikuun välisenä aikana, jonka jälkeen tutkimuksesta saatuja tuloksia alettiin käsitellä.

7.2 Kuitulietteen hyötykäyttöprosessin kuvaus

Kuitulietteen esikäsittely ioninesteen avulla on vasta laboratoriomittakaavan käyttötasolla, joten prosessikuvaus vastaa laboratoriossa suoritettua panoskoetta. Tätä koemenetelmää on käytetty tutkittaessa kahden eri ioninesteen vaikutusta kuitulietteen esikäsittelyssä. Paremman kokonaiskuvan antamiseksi prosessikuvauksessa esitellään lyhyesti koko kuitulietteen hyötykäyttöprosessi.

Ilmakuivattua ja hienonnettua kuitulietettä punnitaan tislaukolviin, johon punnitaan myös ionineste. Ioninesteessä likoavaa kuitulietettä lämmitetään 100-celssiusasteisessa öljyhauhteessa 30 minuuttia, joka on todettu optimiajaksi ioninesteen toimimiselle. Hauhteessa oleva seos sekoittuu magneettisekoittimen avulla. Kiehuva, tislattua vettä lisätään haudutettuun ionineste-kuitulieteliuokseen ja sen annetaan reagoida 15 minuuttia. Muodostunut kiintoaine (selluloosa) suodatetaan paperisuodattimella. Suodosta huuhdellaan tislattulla vedellä ioninestejäämien poistamiseksi. Suodatettu liuos sisältää ioninestettä ja vettä, ja liuoksesta haihdutetaan vettä käyttämällä rotaevaporaattoria. Konsentroitua ioninesteä käytetään uudelle

kuitulietepanokselle. (Holm, J., Lassi, U., Romar, H., Lahti, R. Kärkkäinen, J. & Lajunen, M. 2012.)

Talteenotettu suodoskakku, joka sisältää amorfista selluloosaa, käsitellään entsyymien, sellulaasien avulla. Entsyymien avulla käsitelty liuos suodatetaan. Suodatettu, entsyymikäsitellyssä pilkkoutunut kuituliete on pieniä sokereita sisältävässä liuosmuodossa, joka voidaan nyt mikrobien avulla fermentoida alkoholiksi. Suodatettu kiitoaine sisältää entsyymeillä hajoamattomia ainesosia, kuten ligniiniä. Se käytetään energian tuotantoon. (Holm, J., Lassi, U., Romar, H., Lahti, R. Kärkkäinen, J. & Lajunen, M. 2012.)

7.3 Materiaalit ja menetelmät

7.3.1 Kuituliete

Kokeissa käytetty kuituliete on sellun valmistuksessa muodostuva sivuvirtatuote, joka on aiemmin poltettu lämpöenergiaksi. Kuituliete on puhdasta selluloosaa runsaasti sisältävä vesipohjainen liete. Kuituliete on esikäsitelty mekaanisesti ennen suoritettuja kokeita ilmakuivattamalla ja hienontamalla kuulamylyssä.

7.3.2 Ionineste

Ioninesteenä käytettiin alkyyli-metyyli-imidatsoliumkloridia([AMIM]Cl), jonka vaikutusta kuitulietteen käsittelyssä on selvitetty aikaisemmassa tutkimuksessa yhdessä butyyli-metyyli-imidatsoliumkloridin([BMIM]Cl) kanssa. [AMIM]Cl on hydrofiilinen neste, jonka toiminta heikkenee veden sitoutuessa siihen. Vesipitoisen ioninesteen viskositeetti on huomattavasti pienempi kuin puhtaan ioninesteen.

7.3.3 Koejärjestely

Kuitulietettä punnittiin tislaukolviin noin 2,5 mg. Samaan kolviin punnittiin noin 2,5 g ioninestettä. Tarkat punnitustulokset kirjattiin. Kolvi kiinnitettiin haudelaitteistossa olevaan jäädytysputkeen (KUVIO 6) ja tarkistettiin magneettisekoittimen tasainen pyöriminen kolvissa. Kolvin tuli olla öljypinnan alapuolella niin, että kolvissa oleva materiaali oli myös pinnan alla. Öljyhaude oli aiemmin laitettu lämpiämään. Haluttu lämpötila oli 100 °C. Kuitulietteen ja ioninesteen seoksen annettiin olla öljyhauteessa 30 minuuttia. Tislattua vettä lämmitettiin mikrossa kiehuvaaksi ja sitä pipetoitiin 20 ml hauteesta pois otettuun kolviin. Tislattun veden annettiin reagoida ioninesteeseen 15 minuutin ajan. Liuosta sekoitettiin koko reagointiajan.



KUVIO 6. Kuitulietteen ioninestekäsittely öljyhauteessa

Ioninesteessä käsitelty kuituliete erotettiin nesteestä suodattamalla (KUVIO 7). Suodatus tapahtui laboratorion perusanalyysiin tarkoitetulla suodatinpaperilla (Whatman nro 1). Liuos kaadettiin suodattimeen, jolloin selluloosasakkaa jäi paperille. Neste suodattui suodattimen läpi taarattuun kolviin. Suodatinperin ja siinä olleen sakan annettiin kuivua. Muodostunut sakka otettiin talteen paperilta spaattelin avulla ja sen massa punnittiin.



KUVIO 7. Kuitulietteen suodatus

Suodatinpaperin läpi kulkeutuneesta ionineste-vesiliuoksesta voitiin nyt erottaa vesi. Ennen erotusta kolvin paino punnittiin ja tulos kirjattiin. Ionineste-vesiliuos konsentroidaan käyttäen alipainetta, koska liuoksen kiehumislämpötila on normaali ilmanpaineessa erittäin korkea ja se vahingoittasi ioninesteen orgaanista rakennetta. Konsentroidi suoritettiin Heidolph-rotavaporaattorilla (KUVIO 8).



KUVIO 8. Heidolph-rotavaporaattori

Näytettä kuumennettiin vesihauteessa, jonka lämpötila oli 95 °C. Veden ominaishöyrinpaine on suurempi kuin ioninesteen, ja siksi se höyrystyi liuoksen kiehuessa. Höyrystynyt vesi nousi laitteistossa imun mukaisesti, ja se jäähdytettiin nestemäiseksi vesijäähdytyksellä talteenottoastiaan. Kolviin jäänyt neste oli konsentroitunutta ioninestettä. Jäljelle jääneen ioninesteen määrä punnittiin ja tulos kirjattiin.

Ioninesteen konsentroidun jälkeen aloitettiin uusi kuitulietteen käsittely talteenotetun ioninesteen avulla. Kuitulietettä punnittiin saman verran kuin ensimmäisellä kerralla ja tarkka tulos kirjattiin ylös. Kuitulietteen joukkoon pipetoitiin talteenotettu ionineste. Pipetoidun ioninesteen massa punnittiin ja kirjattiin. Vaikka määrä oli pienempi kuin alussa, ei ioninesteen määrää lisätty. Kolviin pipetoitu ioninesteen määrä oli todellinen talteenotetun ioninesteen talteenottomäärä, jota on myös käytetty tuloksissa. Esikäsittelyprosessi suoritettiin uudestaan ja tästä suodatetulla ja konsentroidulla ioninesteellä aloitettiin kuitulietteen käsittely kolmannen kerran.

Samalla ioninesteellä tehty kuitulietteen käsittely päätettiin pisteeseen, jossa ioninesteen määrä jäi niin pieneksi, että se ei kunnolla ollut kontaktissa koko kuituliettemäärän kanssa. Koejärjestelyt toteutettiin neljällä puhtaalla ioninesteellä.

7.3.4 Vakuumikuivaus

Rotaevaporaattorin lämpöhauteessa käytetty lämpötila oli määritetty tislaamalla aikaisemmissa tutkimuksista jätteeksi jääneitä ionineste-vesiliuoksia. Tislatut näytteet käsiteltiin vakuumikuivaimella. Jokaista tislausnäytettä pipetoitiin taarattuun painepulloon ja kirjattiin painot. Näytteet olivat vakuumikuivatuksessa 80 mbar:ssa ja 70 °C:ssa 24 tuntia. Näytteet punnittiin uudelleen ja tulosten perusteella saatiin määritettyä tislauksen jälkeinen vesipitoisuus. Koska vesipitoisuuden halutaan ioninesteessä olevan mahdollisimman pieni, otettiin tislauslämpötilaksi se, jossa vesipitoisuuden havaittiin olevan pienin.

Viimeisen puhtaan ioninesteen neljännen käsittelyn jälkeen konsentroidun ioninesteen vesipitoisuus tutkittiin kuivattamalla näytteet vaakumikuivausuunilla. Näytteitä varten olevat

painepullot taarattiin ja pipetoitiin ioninestenäytteet. Ioninesteiden määrät kirjattiin. Paine-pullot laitettiin vakuumikuivausuuniin, jossa näytteet olivat 80 mbar:ssa ja 70 °C:ssa 24 tuntia. Pullot jäähdytettiin eksikaattorissa ja punnittiin. Tulosten avulla voitiin havainnoida, mikä vesipitoisuus konsentroidussa ioninesteessä olisi neljännes kerran talteenoton jäl-keen.

7.3.5 Kuivapaino

Suodatuksesta talteenotetuista ioninestekäsitellyistä kuitulietteistä määritettiin kuivapaino ilmakeivana. Talteenotetun kuitulietteen määrää pystyttiin vertaamaan esikäsitelyyn otet-tuun kuitulietteen määrään, koska molemmat olivat siten ilmakeivattuja.

7.3.6 Aineiston luotettavuus

Analyysitulosten luotettavuus tarkistettiin Q-testin avulla. Q-testi on suunniteltu pienten arvojoukkojen luotettavuuden käsittelyyn. Arvojoukon koon tulee olla kolmen ja 10:n vä-lillä. Luotettavuustasoksi valittiin 90 %:a, jolla testin suoritusohjeiden mukaan tutkittavista tuloksista saadaan rajattua merkittävästi poikkeavat tulokset. Analyysitulokset järjestetään isoimmasta pienimpään. Aluksi määritetään pienimmän arvon poikkeavuus (q_1), joka mää-ritetään vertaamalla pienemmän (n_1) ja sitä seuraavan arvon (n_2) eroa suhteessa isoimman (n_n) ja pienimmän (n_1) arvon eroon. (Goodson 2011, 124–126.)

$$q_1 = (n_2 - n_1) / (n_n - n_1)$$

, jossa n_1 = pienin arvo
 n_2 = toiseksi pienin arvo
 n_n = suurin arvo

Saatu arvo verrataan taulukon arvoon, joka on annettu tietylle määrälle arvopisteitä ja tietyllä todennäköisyydellä. Jos saatu tulos on isompi tai yhtä suuri, hylätään arvo. Tällöin pienimmäksi arvoksi jää toiseksi pienin arvo, jota käytetään jatkossa. Seuraavaksi määri-tetään isoimman arvon poikkeama (q_n). Se tehdään vertaamalla isoimman (n_n) ja toiseksi

isoimman arvon (n_{n-1}) eroa suhteessa suurimman (n_n) ja pienimmän (n_1) arvon eroon. (Goodson 2011, 124–126.)

$$q_n = (n_n - n_{n-1}) / (n_n - n_1) \quad , \text{ jossa } n_1 = \text{pienin arvo}$$

$$n_{n-1} = \text{toiseksi suurin arvo}$$

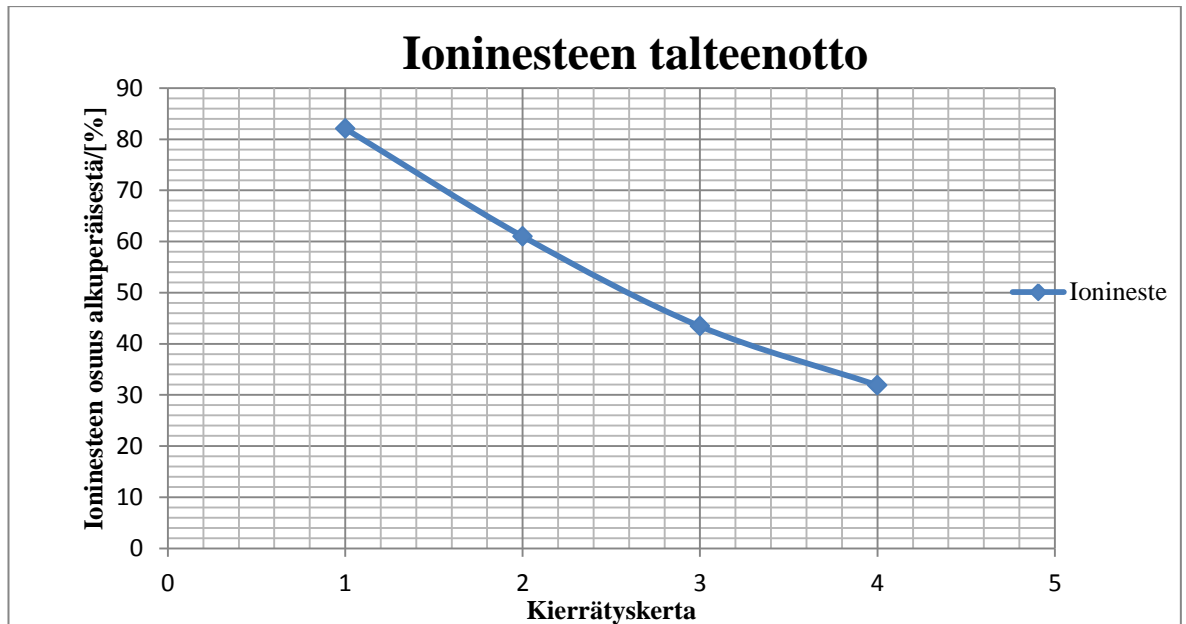
$$n_n = \text{suurin arvo}$$

Saatua tulosta verrataan taulukon arvoon. Jos tulos on suurempi tai yhtä suuri kuin taulukon arvo, tulos hylätään. Tässä tapauksessa tehdään uudelle pienimmälle arvolle poikkeavuustesti. Poikkeavuutta määritetään niin kauan, kunnes isoin ja pienin arvo ovat taulukon tulosta pienempiä. (Goodson 2011, 124–126.)

Q-testi suoritettiin käsiteltäville kuitulietenäytteille, talteen otetuille kuitulietenäytteille, ioninestemäärille alussa ja jokaisen talteenoton jälkeiselle määrälle. Ioninesteen haihdutuksen jälkeiset vesipitoisuustulokset käsiteltiin myös Q-testin avulla.

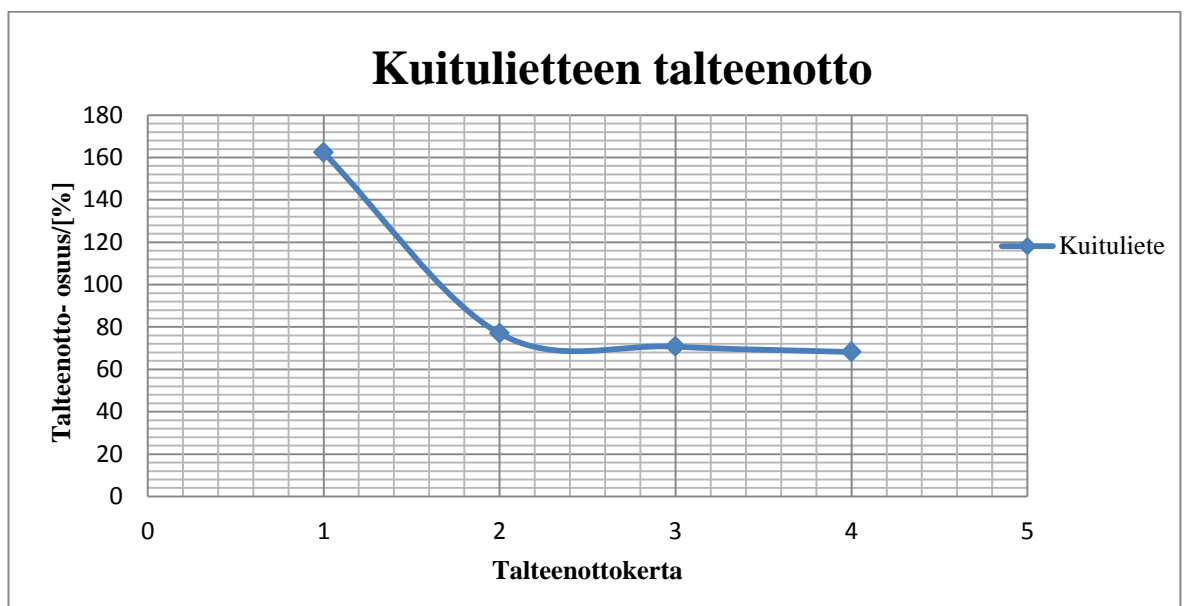
7.4 Tulokset

Punnitustulokset ioninesteen ja kuitulietteen talteenoton osilta on esitetty tarkemmin taulukoituna liitteessä 1. Kuvioissa 9 ja 10 on esitetty talteenoton osuudet ioninesteelle ja kuituliettele. Kuviosta 9 voidaan huomata, että ioninesteen määrä kierrätyskertojen lisääntyessä pienenee aluksi noin 20 %:a talteenottokertaa kohden. Ensimmäisellä talteenottokerralla saadaan 82 %:a ioninesteestä uudelleen käytettäväksi. Ioninesteestä saadaan toisella talteenottokerralla 61 %:a alkuperäisestä määrästä talteen. Kolmannella talteenottokerralla saadun ioninesteen määrä on enää 43 %:a alkuperäisestä ioninesteen määrästä. Neljäs talteenottokerta antaa ioninestettä 32 %:a alkuperäismäärästä. Talteenotettujen ioninesteiden vesipitoisuutta ei ensimmäisistä kerroista ole tiedossa. Neljännestä ioninesteen talteenotto-kerrasta määritettiin ioninesteen vesipitoisuus, joka oli keskimäärin 32 %:a.



KUVIO 9. Ioninesteen talteenotto

Kuviosta 10 voidaan huomata, että puhtaalla ioninesteellä käsitellyn kuitulietteen talteenottomäärä on yli puolitoistakertainen käsiteltävään kuitulietemäärään nähden. Tuloksista voidaan todeta, että kuitulietteeeseen on jäänyt runsaasti ioninestettä, koska huuhtelua ei suodatuksen aikana tehty. Uudelleen käytettävällä ioninesteellä kuitulietteen talteenottoaste jää ensimmäisellä kerralla alle 80 %:n ja kahdella seuraavalla talteenottoaste jää noin 70 %:iin.



KUVIO 10. Kuitulietteen talteenotto

7.5 Johtopäätökset

Ioninesteen määrä pienenee nopeasti, ja sen tarkkaa määrää uudelleen käytön eri vaiheissa ei näiden tulosten pohjalta voida sanoa. Kokeen aikana jo kolmannella ioninesteen uudelleenkäyttökerralla voitiin tehdä silmämääräisiä havaintoja ioninestekäsittelyssä osasta massaa, joka ei reagoinut hajoamalla, kuten muu massa. Ioninesteen määrä kolmannella kuitulietteen käsittelykerralla oli juuri sen verran riittävä, että kuituliete pysyi nesteessä koko käsittelyn ajan. Puolestaan ioninestettä oli neljännellä käyttökerralla jo niin vähän, että sen ja kuitulietteen välinen kontakti haudutuksen aikana ei ollut kokoaikaista. On todennäköistä, että vesipitoisuus ioninesteessä lisääntyy talteenottokertojen myötä. Ioninesteen pientyvää määrää on aina vaikeampi saada täysin puhtaaksi. Näiden havaintojen pohjalta voidaan todeta, että ioninestettä kannattaa kierrättää kerran, jolloin kuitulietteen talteenottoasteeksi saadaan koko ajan vähintään 77 %.

7.6 Pohdinta

Kuitulietteen talteenotossa virheitä syntyi kuidun poistamisessa suodatinpaperista. Suodatinpaperiin jäi kuituja, joita ei voinut saada irti irrottamatta suodatinpaperia mukaan. Suodatusta olisi voitu parantaa myös käyttämällä Büchner-suppiloa, jolla voidaan suodattaa käyttäen läpivirtaavan veden imua. Toisaalta suodattamalla pelkällä painovoimalla saatiin kaikki neste rotaevaporaattoriin sopivaan tislaukolviin, jolloin jäi yksi välikeräysastia pois prosessista.

Merkittäviä virheitä tuloksiin syntyi ensimmäisen kuitulietteen talteenotossa, koska suodatettua kuitulietettä ei huuhdeltu kuumalla tislattulla vedellä. Kuitulietteeeseen jäi runsaasti ioninestettä, joka näkyy selvästi punnitustuloksissa. Jos ioninestettä olisi haluttu ottaa talteen huuhteluedestä, olisi aikaa kulunut turhan paljon yhteen vaiheeseen. Huuhteluvesi olisi pitänyt käsitellä sekä rotaevaporaattorilla että vakuumihaihdutuksella ioninesteen talteenoton kannattavuuden takia. Tämä toimenpide olisi pitänyt tehdä neljän rinnakkaisnäytteen kokoomavesille, että ioninestettä olisi saatu riittävästi talteen ja aikaa säästäen.

Ioninesteen talteenotossa ilmeni vaikeuksia, jotka johtuivat ioninesteen viskoosisuudesta. Verrattaessa punnitustuloksia haihdutetun ioninestettä sisältäneen tislaukolvin sisällön ja kolvista pipetoidun ioninesteen painon välillä voitiin huomata osan nesteestä jääneen kolviin.

Tuloksiin vaikutti sekä rotaevaporaattorissa käytetty vesihauteen lämpötila että käyttökokemukset rotaevaporaattorista. Lämpötilan suurentamiseksi olisi tarvittu öljyhaude. Öljyhauteen käyttö olisi toisaalta haitannut kolvin punnitusta, koska öljy olisi tarttunut kolvin pinnoille lisäten astian painoa. Koska käyttökokemukset laitteesta olivat vähäiset, haihdutuksessa jäi eri määriä vettä ioninesteeseen. Ioninesteen tarkkaa konsentrointia varten olisi pitänyt kellottaa haihdutusajat ja määrittää vesipitoisuus näytteestä. Työssä ioninestenäytteen haihdutus kesti noin puolituntia ja se päätettiin aina siihen, että tislaukolvissa ollut neste ei enää kiehunut. Ioninesteen puhtaus uudelleen käyttömäärien lisääntyessä väheni, koska nestemäärä oli erittäin vähäinen. Kolviin tippui pisaroita vettä, joita ei saanut haihdutettua pois, jotka aiheuttivat pieneen ioninestemäärään suuren vesipitoisuuden. Todellisia vesipitoisuuksia määrittämiseksi varten olisi konsentroidu ionineste pitänyt tutkia Karl Fischer - titrausmenetelmällä, jota on käytetty vesipitoisuuden määrittämisessä valmistettaessa ioninestettä.

Työssä ioninesteen kierrätystä tehtiin neljä kertaa. Ensimmäisellä kerralla suodatusaika jäi liian pieneksi ja lähes kaikki kuitulietteen talteenottomäärät ylittivät käsittelyyn laitetun kuitulietteen määrän. Lisäksi ioninesteen uuttamisessa käytetyn tislattun veden lämpötila ei ollut ensimmäisellä kerralla riittävä jokaiselle näytteelle. Tislattun veden piti olla lähes kiehuva lisättäessä se ionineste-kuitulieteseokseen. Tämä aiheutti ioninesteen hyytelöitymisen kuitulietteeeseen, mikä voitiin huomata suodatusvaiheessa. Siksi tulokset jätettiin pois lopullisista tuloksista.

7.7 Ehdotus jatkotoimenpiteistä

Käytetyn ioninesteen konsentroidin tutkiminen ja tasaisen laadun aikaansaaminen ovat tärkeitä aiheita käsittelyn toimimiseksi. Ioninesteen konsentroidu rotaevaporaattorilla oli tasaisen laadun saamiseksi vaikeaa. Tämän voi nähdä mittauksista, jotka tehtiin neljännen talteenottokerran ioninesteelle.

Ioninesteen kierrätystä voidaan tutkia suorittamalla koe, jossa kuitulietettä esikäsitellään talteenotetulla ioninesteellä, johon on lisätty puhdasta ioninestettä aikaisemmassa käsittelyssä hävinneen ioninestemäärän verran. Käsittelyä tehtäisiin neljä kertaa ja verrattaisiin tuloksia pelkästään puhtaalla ioninesteellä tehtyyn. Tästä saataisiin selville, kuinka kannattavaa olisi uudelleen käyttää ioninestettä todellisemman prosessikuvan antavassa uudelleen käytössä. Kokeessa olisi hyvä suorittaa suodatetun kuitulietteen huuhtelu, jota tässä työssä ei tehty.

Ympäristönäkökulmasta ajatellen on hyvä selvittää kuitulietteen huuhteluvesien sisältämän ioninesteen talteenottoa ja hyötykäyttömahdollisuuksia myös muualla kuin tässä osassa prosessia, jossa ioninestettä on tämän työn aikana käytetty. Lisäksi voidaan miettiä, mitä laimeille ioninesteväesille tehdään, jos niitä ei voida hyötykäyttää.

LÄHTEET

Alén, R. 2011. Structure and Chemical Composition of Biomass Feedstocks. Toimittanut. Alén, R. Biorefining of Forest Resources. Papermaking Science and Technology. Paper Engineer's Association/Paperi ja Puu Oy. s. 27–46.

Arshadi, M. & Sellstedt, A. 2008. Production of Energy From Biomass. Toimittanut Clark, J. & Deswarte, F. Introduction to Chemicals from Biomass. Wiley & Sons. s. 149–174.

BASF 1.2013. Ioninesteiden sovelluskohteita.

Saatavissa: <http://www.intermediates.basf.com/chemicals/web/en/content/products-and-industries/ionic-liquids/applications/index>. Luettu 24.3.2013.

BASF 2.2013. Ionic Liquid as Engineering Fluids. Saatavissa:

http://www.intermediates.basf.com/chemicals/web/en/function/conversions:/publish/content/news-and-publications/brochures/download/BASF_Ionic_Liquids_Engineering_Fluids.pdf. Luettu 26.3.2013.

BASF 3.2013. Ionic Liquid as Electrolytes. Saatavissa:

http://www.intermediates.basf.com/chemicals/web/en/function/conversions:/publish/content/news-and-publications/brochures/download/BASF_Ionic_Liquids_Electrolytes.pdf. Luettu 26.3.2013.

Coscata Inc.2013. Etanolin valmistus synteetisikaasusta.

<http://www.coscata.com/process/index.asp?source=7E352957-657F-44D4-8CEC-3FCA8BBB2D7C>. Luettu 28.2.2013.

Fortum. 2013 Yhteistuotantolaitokset Suomessa.

<http://www.fortum.com/fi/energiantuotanto/s%C3%A4hk%C3%B6n-ja-l%C3%A4mm%C3%B6n-yhteistuotanto/suomessa/pages/default.aspx>. Muokattu 2013. Luettu 18.3.2013.

Gasum. 2013. Biokaasu liikenteessä.

<http://www.gasum.fi/liikenne/gasumbiokaasu/Sivut/default.aspx>. Luettu 13.2.2013.

Goodson, D. 2011. Mathematical Methods for Physical and Analytical Chemistry. Wiley. NJ. USA.

Grishina, E.P., Ramenskaya, L.M., Gruzdev, M.S. & Kraeva, O.V. 2013. Water effect on physico-chemical properties of 1-butyl-3-methylimidazolium based ionic liquids with inorganic anions. Journal of Molecular Liquids. Volume 177. Elsevier. s. 267–272.

Holm, J. & Lassi, U. 2011. Ionic Liquids in the Pretreatment of Lignocellulosic Biomass. Toimittanut Kokorin, A. Ionic Liquids – Applications and Perspectives. Intech. Kroatia. S. 545–557.

Holm, J., Lassi, U., Romar, H., Lahti, R. Kärkkäinen, J. & Lajunen, M. 2012. Pretreatment of fibre sludge in ionic liquids followed by enzyme and acid catalyzed hydrolysis. 2012. *Catalysis Today*. Volume 196. Elsevier. s. 11–15.

Ilmasto.org. 2013. <http://ilmasto.org/ilmastonmuutos/ilmastopolitiikka/suomen-ilmastopolitiikka>. Luettu 9.2.2013.

Ilmasto-opas.fi.2012. Euroopan Unionin ilmastopolitiikka. <http://ilmasto-opas.fi/fi/ilmastonmuutos/hillinta/-/artikkeli/b82589fa-efc6-41c0-b7fd-0f1233b76c86/euroopan-unionin-ilmastopolitiikka.html>. Muokattu 2012. Luettu 9.2.2013.

IoLiTec GbmH.2010. Electrolytes for dye –sensitized solar cells. Saatavissa: www.iolitec.de/en/Download-document/2-AS-20DSSC.html . Luettu 26.3.2013.

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

Kaleva.2013. ST1 rakentaa bioetanolilaitoksen Kajaaniin. <http://www.kaleva.fi/uutiset/pohjois-suomi/st1-haluaa-kajaanin-sahanpuruista-bioetanolia/620450/>. Luotu 6.2.2013. Luettu 12.3.2013.

Kerton, F. M. 2008. *Green Chemical Technologies*. Toimittanut Clark, J. & Deswarte, F. *Introduction to Chemicals from Biomass*. Wiley & Sons. s. 58–59.

Kobrak, M. N. 2008. *The Chemical Environment of Ionic Liquids: Links Between Liquid Structure, Dynamics and Solvation*. Toimittanut Rice, Stuart A. *Advances in Chemical Physics*, Volume 139. John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, NJ, USA.

Konttinen, J., Reinikainen, M., Oasmaa, A. & Solantausta, Y. 2011. Thermochemical Conversion of Forest Biomass. Toimittanut Raimo Alén. *Biorefining of Forest Resources. Papermaking Science and Technology*. Paper Engineer’s Association/Paperi ja Puu Oy. s. 264–298.

Lahti Energia. 2013. Kymijärvi II – laitoksen tekninen kuvaus. <http://www.lahtienergia.fi/lahti-energia/energian-tuotanto/kymijaarvi-ii-voimalaitos/tekniikka>. Luettu 18.3.2013.

Leppänen, K. & Ilvesniemi, H. 2010. Biomassojen hemiselluloosat – uusi raaka-aine kemikaalien ja materiaalien tuotannossa. *Bioenergiatieto*. Saatavilla: http://www.bioenergiatieto.fi/default/www/etusivu/ajankohtaista/uutiset/metlan_tutkimus__biomassojen_hemiselluloosat__uusi_raaka_aine_kemikaalien_ja_materiaalien_tuotannossa/. Luettu 11.2.2013.

Maa- ja metsätalousministeriö. 2013. Sivutuoteasetus. <http://wwwb.mmm.fi/el/art/sivutuote/kasittely.html>. Luettu 7.3.2013.

Neste Oil. 2013. Kysymyksiä uusiutuvista polttoaineista. <http://www.nesteoil.fi/default.asp?path=35,52,11990,11993,12279>. Luettu 25.3.2013.

- Pihkala J. & Salminen, R. 1992. Prosessitekniikan kokonaisprosessit. Opetushallitus. Helsinki.
- Raunio, H. 2013. Suomeen suunnitteilla jo toinen Vapon biodiesellaitos. Tekniikka & Talous.
<http://www.tekniikkatalous.fi/energia/suomeen+suunnitteilla+jo+toinen+vapon+biodiesellaitos/a879694>. Luettu 24.3.2013.
- Riistama, K., Laitinen, J. & Vuori, M. 2005. Suomen kemianteollisuus. Tammer-paino Oy. Tampere.
- Romero, A., Santos A., Tojo, J. & Rodr'iguez, A. 2008. Toxicity and biodegradability of imidazolium ionic liquids. Journal of Hazardous Materials. Volume 151. Elsevier. s. 268–273.
- Scragg, A. 2009. Biofuels: Production, Application and Development. CABI Publishing. Wallingford, Oxon, GBR.
 SEKAB. Koelaitos. <http://www.sekab.com/biorefinery>. Luettu 11.2.2013.
- Sigma-Aldrich. 2005. Chem Files: Enabling Tecnologies, Ionic Liquids. Vol 5. No. 6. Saatavissa:
http://www.sigmaaldrich.com/etc/medialib/docs/Aldrich/Brochure/al_chemfile_v5_n6.Par.0001.File.tmp/al_chemfile_v5_n6.pdf. Luettu 27.3.2013.
- ST1.2013. Lehdistötiedote. <http://www.st1.fi/index.php?id=12323>. Luettu 11.2.2013.
- STT. 2012. Stora Enso ja Neste Oil lopettavat Biodieselhankkeen. Helsingin Sanomat.
<http://www.hs.fi/talous/Stora+Enso+ja+Neste+Oil+lopettavat+biodieselhankkeen/a1305593365428>. Luettu 23.3.2013.
- UPM .2013. Biodiesellaitoksen prosessikuvaus. Saatavissa:<http://www.upm.com/FI/UPM/Liiketoiminnot/Biopolttoaineet/biojalostamoinvestointi/raaka-aine-ja-prosessi/Pages/default.aspx>. Luettu 9.2.2013.
- Valtionneuvoston päätös kaatopaikoista 4.9.1997/861.
[http://www.finlex.fi/fi/laki/ajantasa/1997/19970861?search\[type\]=pika&search\[pika\]=kaatopaikka](http://www.finlex.fi/fi/laki/ajantasa/1997/19970861?search[type]=pika&search[pika]=kaatopaikka). Luettu 18.3.2013.
- Valtion ympäristöhallinto.2011. Lietteenmädätys.
<http://www.ymparisto.fi/default.asp?node=6604&lan=fi>. Muokattu 2011. Luettu 28.2.2013.
- Viikari, L. & Alén, R. 2011. Biochemical and Chemical Conversion of Forest Biomass. Toimittanut Alén, R. Biorefining of Forest Resources. Papermaking Science and Technology. Paper Engineer's Association/Paperi ja Puu Oy. s. 226–241.
- Vuoristo, T. 2012. Metsäteollisuudesta jätteitä yhä vähemmän.
<http://www.metsateollisuus.fi/Infokortit/jateveroeioletoimivakeinovahentaametsateollisuudenjatteita/Sivut/default.aspx>. Muokattu 2012. Luettu 18.3.2013.

Wellinger, A., Griffith, J. & Ford-Robertson, J. 2005. Biogas Production and Utilisation. IEA Bioenergy Task 37. s. 3-14. Saatavissa:
<http://www.ieabioenergy.com/MediaItem.aspx?id=56>. Luettu 13.2.2013.

Xie, H. & Zhao, Z. K. 2011. Selective Breakdown of (Ligno) cellulose in Ionic Liquids. Toimittaja Alexander Kokorin. Ionic Liquids – Applications and Perspectives. Intech. Kroatia. S. 62–65.

LIITTEET

LIITE 1/1 Tulokset

Aloitus ionineste	Q-testi/0,90	Talteenotetun ioninesteen ka.
2,5321	0,082923401	2,51875
2,5315	0,019676739	
2,5280		
2,5275		
2,5212		
2,5202		
2,5108		
2,5065		
2,5060		
2,5036		

Talteenotettu ionineste/ 1. kierros	Q-testi/0,90	Talteenotetun ioninesteen ka.
2,1798	0,241849569	2,067375
2,1468	0,092032239	Prosentuaalinen osuus alusta
2,12117		82,07940447
2,1087		
2,10846		
2,1058		
2,0974		
2,07644		
1,90795		
1,82123		

Talteenotettu ionineste/2. kierros	Q-testi/0,90	Talteenotetun ioninesteen ka.
1,745	0,128439615	1,536328889
1,7295	0,031781833	Prosentuaalinen osuus alusta
1,7125		60,9956879
1,6633		
1,5065		
1,4594		
1,43352		
1,31994		
1,2573		

LIITE 1/ 2 Tulokset

Talteenotettu ionineste/3.		Talteenotetun ioninesteen ka.
kierros	Q-testi/0,90	
1,3826	0,029101778	1,093766667
1,3528	0,046877458	Prosentuaalinen osuus alusta
1,3272		43,42497932
1,3177		
1,1841		
0,9276		
0,8396		
0,7654		
0,7469		

Talteenotettu ionineste/4.		Talteenotetun ioninesteen ka.
kierros	Q-testi/0,90	
0,9492	0,551774077	0,80335
0,943	0,014965001	Prosentuaalinen osuus alusta
0,8558		31,89478908
0,7737		
0,7635		
0,5349		

Aloituskuituliete/1.		Talteenotettu kuituliete/1.		Talteenotetun kuitulietteen ka.
kierros	Q-testi/0,90	kierros	Q-testi/0,90	
0,02644	0,010752688	0,0813	0,14286	0,040741
0,02605	0,209677419	0,0591	0,37	Prosentuaalinen osuus
0,0251	ka.	0,0445		162,3470811
0,025	0,025095	0,0438		
0,0249		0,03631		
0,0248		0,0341		
0,02478		0,0313		
0,0247		0,029		
0,0246		0,0267		
0,02458		0,0213		

LIITE 1/3 Tulokset

Kuituliete/2. kierros	Q-testi/0,90	Talteenotettu kuitu- liete/2. kierros	Q- testi/0,90	Talteenotetun kuitu- lietteen ka.
0,02626	0,155913978	0,0233	0,22619	0,01934
0,0256	0,35483871	0,023	0,03571	Prosentuaalinen osuus
0,0253	ka.	0,0223		76,93837769
0,0251	0,025137	0,022		
0,0251		0,0218		
0,02502		0,018		
0,025		0,0178		
0,0249		0,0168		
0,02469		0,0149		
0,0244		0,0135		

Kuituliete 3. kierros	Q-testi/0,90	Talteenotettu kuitu- liete/3. kierros	Q- testi/0,90	Talteenotetun kuitu- lietteen ka.
0,026	0,090909091	0,022	0,02817	0,01787
0,02569	0,281818182	0,022	0	Prosentuaalinen osuus
0,0254	ka.	0,0194		70,72248362
0,02521	0,025267778	0,0178		
0,0251		0,0177		
0,02508		0,0175		
0,02503		0,0167		
0,025		0,0156		
0,0249		0,0151		
0,0247		0,0149		

Kuituliete 4. kierros	Q-testi/0,90	Talteenotettu kuitu- liete/4. kierros	Q- testi/0,90	Talteenotetun kuitu- lietteen ka.
0,0253	0,166666667	0,0206	0,15584	0,01703
0,0253	0	0,0202	0,05195	Prosentuaalinen osuus
0,0252		0,0181		68,17453963
0,025	ka.	0,0178		
0,0249	0,02498	0,0176		
0,0249		0,0165		
0,0249		0,0163		
0,0248		0,0162		
0,0248		0,0141		
0,0247		0,0129		