

LAPPEENRANNAN TEKNILLINEN YLIOPISTO
Teknillinen tiedekunta
LUT Kemia
Erotustekniikan laboratorio
Kandidaatintyö

**KIINTOAINEN JA NESTEEN EROTUSPROSESSIT
LIGNOSELLULOOSAETANOLIN TUOTANNOSSA**

Solid-liquid separation processes in the production of bioethanol

from lignocellulosic materials

Lappeenrannassa 7.4.2011

Antti Hakkarainen

SISÄLLYS

1	Johdanto.....	2
2	Bioetanolin valmistus	4
2.1	Lignoselluloosaperäinen biomassa	5
2.2	Esikäsittely	7
2.3	Hydrolyysi.....	9
2.4	Fermentointi ja väkevöinti	11
3	Kiintoaine-neste-erotusprosessit lignoselluloosaetanolin tuotannossa.....	16
4	Suodatus.....	18
4.1	Suodatusprosessi	19
4.2	Hydrolyysin jälkeisen massan suodatusominaisuudet	21
4.2.1	Eri prosessivaihtoehtojen vaikutus suodatusominaisuuksiin.....	23
4.2.2	Suodatusominaisuuksien parantaminen.....	25
4.2.3	Kakun pesu	27
4.3	Suodatuslaitteet	28
4.4	Hydrolysoidun massan membraanisuodatus	30
5	Sentrifugointi	34
5.1	Laskeutuslingot	34
5.2	Hydrolysoidun massan linkous	35
5.3	Linkouksen tehostaminen flokkulointiaineilla.....	36
6	Suodatuksen ja linkouksen vertailu	37
7	Erotutetun ligniinin käyttömahdollisuudet	39
8	Yhteenveto ja johtopäätökset.....	41
	Lähteet	43

1 Johdanto

Kemian- ja energiateollisuuden ympäristöä säästävä kehitys on tärkeä osa yhteiskunnan kestävässä kehityksessä. Tällä hetkellä kemian- ja energiateollisuus ovat riippuvaisia fossiilisista polttoaineista kuten hiilestä, öljystä ja maakaasusta. Energiankulutuksen kasvaessa koko ajan myös fossiilisten polttoaineiden kulutus kasvaa ja niiden negatiiviset ympäristövaikutukset tulevat selkeämmin esille (Cheng et al. 2009). Fossiiliset polttoaineet tulevat loppumaan aikaa myöten kokonaan, joten vaihtoehtoisia polttoaineita etsitään turvaamaan tulevaisuuden energiantarpeet. Tärkeitä ominaisuuksia fossiilisten polttoaineiden korvaaville polttoaineille ovat: mahdollisuus suuren mittakaavan tuotantoon uusiutuvista raaka-aineista, ympäristöystävällinen tuotanto ja mahdollisuus käyttää polttoainetta suoraan vanhoissa moottoriajoneuvoissa. Bioetanoli täyttää kaikki edellä olevat vaatimukset (Wingren et al. 2007).

Bioetanolin tuotanto on hyvin tunnettua teknologiaa ja sitä tuotetaan maailmalla erittäin paljon. Vuonna 2009 tuotanto oli 76 mrd. litraa, ja tuotannon vuosittainen kasvu oli 10 %. Suurin osa etanolista, noin 90 %, tuotetaan Yhdysvalloissa ja Brasiliassa. Biopolttoaineiden (bioetanoli ja biodiesel) osuus on kuitenkin vain 0.6% koko maailman energiankulutuksesta. (Ren21 2010). Tällä hetkellä suurin osa etanolista tuotetaan sokeriruo'osta ja maissista, jotka ovat kumpikin ruuaksi kelpaavia raaka-aineita. Etanolin valmistus näistä raaka-aineista on helppoa, koska ne sisältävät sokereita jotka voidaan helposti fermentoida etanoliksi. Halvempia raaka-aineita, bioetanolin tuotantoon ovat lignoselluloosaperäiset raaka-aineet, kuten puu, mutta niiden prosessointi on vaikeampaa kuin sokereita sisältävien raaka-aineiden (Zaldivar et al. 2001).

Hinta ja saatavuus tekevät lignoselluloosaperäisistä raaka-aineista varteenotettavan vaihtoehdon perinteisille tärkkelys- ja sokeripitoisille raaka-aineille etanolin tuotannossa (Sassner et al. 2007). Tuotantoprosessi lignoselluloosasta etanoliksi on monimutkaisempi kuin perinteisistä raaka-aineista, mikä johtuu lignoselluloosaraaka-aineen kompleksisesta rakenteesta. Prosessi sisältää enemmän materiaalin esi- ja jälkikäsittelyä. Tuotantoprosessia on

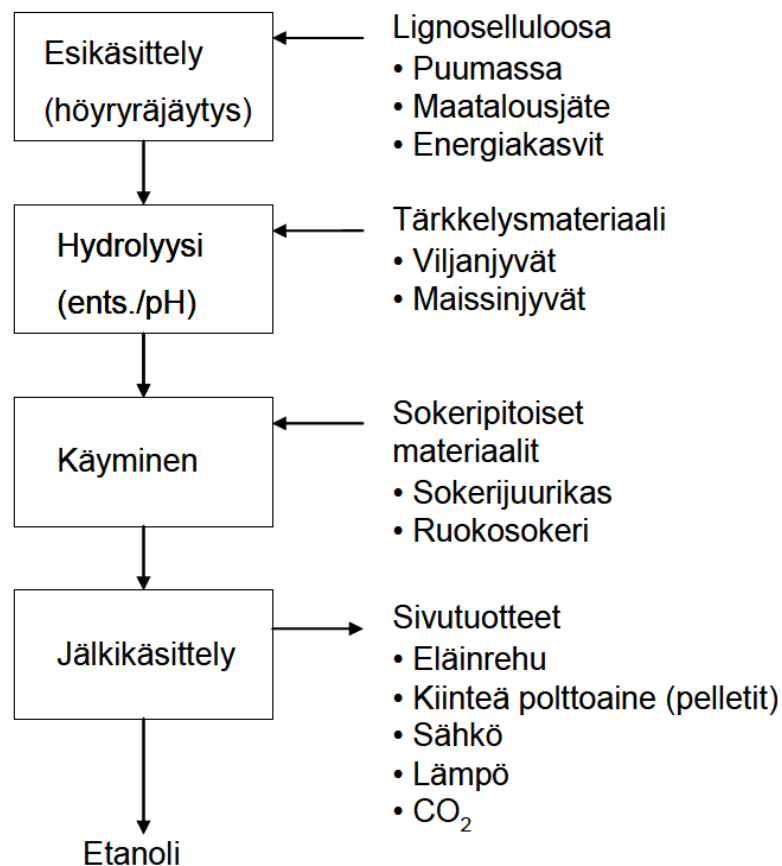
kehitetty pitkälle mutta siinä on vielä suuria teknisiä haasteita kuten kiintoaine-neste-erotusprosessit ja niiden taloudellinen toteutus (Galbe et al. 2010).

Kiintoaine-neste-erotusprosessien tehokas toteuttaminen on ratkaisevan tärkeää, jotta saadaan toteutettua taloudellinen teollisen mittakaavan lignoselluloosaetanolin tuotantomenetelmä. Erotusprosessit voivat kattaa jopa 50-70 % laitoksen pääoma- ja käyttökustannuksista (Kochergin et al. 2010). Lignoselluloosaetanolin tuotannossa tarvitaan kiintoaine-neste-erotusta prosessivaihtoehdosta riippuen sokerien talteenotossa tai käyneen seoksen talteenotossa. Kummassakin tapauksessa läsnä oleva ligniini vaikeuttaa erotusprosessin toteuttamista huomattavasti (Virkajärvi et al. 2009).

Työn tarkoituksena on tehdä kirjallisuuskatsaus kiintoaine-neste-erotusprosesseihin lignoselluloosaetanolin tuotannossa. Työssä keskitytään hydrolysoidun ligniinipitoisen lignoselluloosamateriaalin kiintoaine-neste-erotukseen. Tarkoituksena on tutkia lignoselluloosamateriaalin suodatus- ja sentrifugointiprosesseja sekä niiden vaikutusta lignoselluloosaetanolin tuotantoon.

2 Bioetanolin valmistus

Etanoli on yksi tärkeimmistä biopolttoaineista, joilla yritetään vähentää fossiilisten polttoaineiden aiheuttamia ympäristöhaittoja. Bioetanolin valmistus on kuitenkin monimutkainen prosessi, ja prosessiin vaikuttaa se, mitä raaka-ainetta etanolin valmistukseen käytetään. Etanolia valmistetaan pääasiassa fermentoimalla raaka-aineesta saatavia sokereita etanoliksi hiivalla. Kuvassa 1 on esitetty yksinkertaistettu kaavio etanolin valmistukseen eri raaka-aineista.



Kuva 1 Etanolin tuotantoprosessi eri raaka-aineista (Suokko 2010)

Etanolin valmistus sakkaroosipitoisesta raaka-aineesta on yksinkertaisempaa kuin lignoselluloosapitoisesta raaka-aineesta, koska sakkaroosi voidaan suoraan fermentoida alkoholiksi hiivan avulla ilman biomassan hydrolysointia.

Sokeriruoko ja sokerijuurikas ovat yleisimmät bioetanolin valmistukseen käytetyistä sakkaroosipitoisista kasveista Etelä-Amerikassa. (Cardona et al. 2007)

Toinen suosittu raaka-aine alkoholin valmistukseen on tärkkelyspitoiset aineet kuten vehnä ja maissi. Jotta tärkkelyksestä saadaan valmistettua etanolia, tulee materiaali ensin hydrolysoida. Hydrolysointi tapahtuu 90-100 °C lämpötilassa ja tärkkelyksen pilkkomiseen yksinkertaisiksi sokereiksi käytetään glukoamylaaseja. Tätä vaihetta prosessissa kutsutaan myös nesteytykseksi. Kun tärkkelys on saatu pilkottua yksinkertaisiksi sokereiksi pääasiassa glukoosiksi, voidaan materiaali fermentoida etanoliksi hiivan avulla. Tärkkelyspitoisista biomassoista valmistetaan etanolia pääasiassa Pohjois-Amerikassa ja Euroopassa. (Sanchez et al. 2008)

Sakkaroosi- ja tärkkelyspitoisen raaka-aineen käytössä on kuitenkin pulmallista se että ne kilpailevat ruuantuotannon kanssa. Tämän takia on alettu tutkia etanolin valmistamista lignoselluloosaperäisistä biomassoista (Suokko 2010). Lignoselluloosasta valmistettua etanolia kutsutaan toisen sukupolven etanoliksi, koska se ei kilpaile ruuantuotannon kanssa. Lisäksi lignoselluloosaperäisten biomassojen käyttö etanolin valmistukseen on otollista, koska se on riittoisin uusiutuva luonnonvara maailmassa (Balat et al. 2008). Lignoselluloosaperäisiä biomassoja ovat puumassat, maatalousjätteet ja energiakasvit. Etanolin valmistus lignoselluloosaperäisistä biomassoista on kuitenkin paljon monimutkaisempaa kuin sakkaroosi- ja tärkkelyspitoisesta raaka-aineesta, sillä esikäsittelyvaihe ennen fermentointia on monimutkainen ja kallis (Suokko 2010).

2.1 Lignoselluloosaperäinen biomassa

Lignoselluloosaperäisiksi biomassoiksi luetaan puumassat, maatalousjätteet ja energiakasvit. Lignoselluloosa koostuu pääasiassa kolmesta pääkomponentista, jotka ovat selluloosa, hemiselluloosa ja ligniini. Selluloosa on homopolysakkaridi, joka koostuu β -D-glukoosimolekyyleistä. Hemiselluloosa on heteropolysakkaridi ja koostuu monosakkaridiyksiköistä kuten glukoosista ja ksylaanista. Glukomannaani on eräs hemiselluloosatyyppi, joka sisältää glukoosia ja jossa

polymeerin runko on enimmäkseen mannoosia. Ligniini on soluseinän polymeeri, joka on pääasiassa tukirakenne esimerkiksi kasveille ja puille. Lignoselluloosaperäinen biomassa saattaa sisältää myös vähäisiä määriä proteiineja, tuhkaa, orgaanisia happoja ja muita ei rakenteellisia materiaaleja. (Sluiter et al. 2010)

Etanolin valmistus lignoselluloosaperäisistä biomassoista perustuu selluloosan ja hemiselluloosan sisältämien sokerien fermentointiin etanoliksi. Polysakkaridit pilkotaan mono- ja oligomeereiksi hydrolyysireaktiolla ja tämän jälkeen sokerit fermentoidaan etanoliksi hiivan avulla. Ennen kuin sokereita päästään pilkkomaan, pitää selluloosa ja hemiselluloosa erottaa ligniinistä. Lignoselluloosaetanolin valmistusprosessi voidaan jakaa neljään päävaiheeseen: esikäsitteily, hydrolyysi, fermentointi ja etanolin väkevöinti. (Lin Y. et al. 2006)

Lignoselluloosaperäinen biomassa voidaan jaotella tarkemmin kuuteen pääryhmään: viljelyskasvijännökset (olki ja maissitärhteet), kovat puut (haapa ja poppeli), pehmeät puut (mänty ja kuusi), selluloosajätteet (sanomalehdet ja kierrätetty paperi), ruohobiomassa ja yhteiskunnan kiinteät jätteet. Eri biomassoilla on erilainen koostumus mutta lähes kaikki sisältävät selluloosaa, hemiselluloosaa ja ligniiniä eri suhteissa. (Sanchez et al. 2008)

Taulukko I Lignosellulosaperäisten materiaalien koostumus selluloosan, hemiselluloosan ja ligniinin suhteen (muokattu lähteestä Kumar et al. 2009)

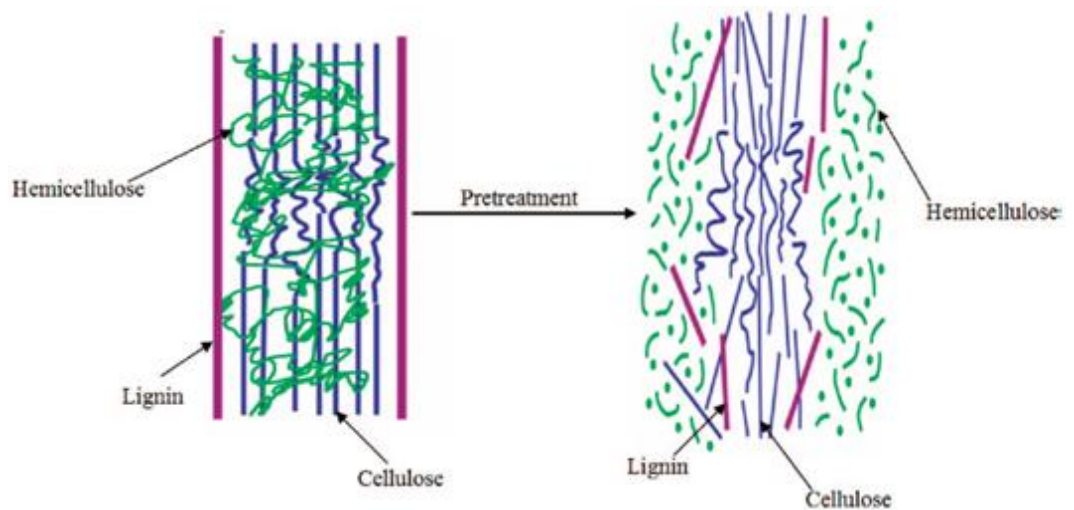
materiaali	selluloosa (%)	hemiselluloosa (%)	ligniini (%)
kovat puut	40-55	24-40	18-25
pehmeät puut	45-50	25-35	25-35
pähkinän kuoret	25-30	25-30	30-40
maissintähkä	45	35	15
ruohot	25-40	35-50	10-30
paperi	85-99	0	0-15
vehnän olki	30	50	15
lajitellut jätteet	60	20	20
lehdet	15-20	80-85	0
puuvillan siemenen harjat	80-95	5-20	0
sanomalehti	40-55	25-40	18-30
jätepaperi kemiallisesta paperimassasta	60-70	10-20	5-10
jätevesien kiinteät jätteet	8-15		
karjan kiinteät jätteet	1.6-4.7	1.4-3.3	2.7-5.7
bermudaruoho	25	35.7	6.4
hirssi	45	31.4	12
sian jätteet	6.0	28	

Taulukossa I on esitetty eräiden lignosellulosaperäisten materiaalien koostumuksia selluloosan, hemiselluloosan ja ligniinin suhteen. Taulukosta nähdään, että puumaiset materiaalit sisältävät eniten ligniiniä rakenteessaan, kun taas olki ja ruoho sisältävät vähemmän ligniiniä rakenteessaan. Lisäksi käsittelemätön puu sisältää 1 – 5 % uuteaineita (Balat et al. 2008). Materiaalin koostumus eri ainesosien suhteen vaikuttaa käytettävään esikäsittelymenetelmään ja hydrolyysimenetelmään. Puumaiset materiaalit vaativat kovemmat esikäsittelyolosuhteet kuin muut lignoselluloosamateriaalit.

2.2 Esikäsittely

Jotta lignosellulosaperäisestä biomassasta voidaan valmistaa etanolia, tulee biomassaa käsitellä siten, että rakenteessa oleva selluloosa ja hemiselluloosa saadaan vapautettua ligniinistä. Selluloosa ja hemiselluloosa ovat sitoutuneet tiukasti ligniiniin muodostaen vahvan kompleksirakenteen, joka täytyy rikkoa

esikäsitelyvaiheessa, jotta selluloosa ja hemiselluloosa saadaan vapautettua jatkokäsittelyä varten (Kumar et al. 2009). Ensimmäinen esikäsitelyvaihe on mekaaninen esikäsitely, jossa materiaalin partikkelikokoja pienennetään mekaanisesti. Tähän voidaan käyttää hiertämistä, haketusta ja jauhatusta, jolloin materiaali saadaan hienommaksi. Mekaaninen erotus on kuitenkin kallista ja energiaa kuluttavaa, jos halutaan saavuttaa erittäin pieniä partikkelikokoja. Pelkästään mekaaninen esikäsitely ei riitä, joten mekaanisen esikäsitelyn jälkeen käytetään yleensä kemiallista esikäsitelyä (Sanchez et al. 2008). Mekaanista esikäsitelyä voidaan käyttää esimerkiksi puun hakettamiseksi ennen seuraavaa esikäsitelyvaihetta.



Kuva 2 Lignoselluloosaperäisen biomassan rakenne ja rakenteen muutos esikäsitelyn jälkeen (Kumar et al. 2009)

Biomassan kemialliseen esikäsitelyyn on monta erilaista prosessia kuten höyryräjäytys, CO₂-käsittely, happoesikäsitely, emäsesikäsitely ja ammoniakkikuituräjäytys. Höyryräjäytys on tunnetuin ja eniten tutkittu teknologia. Höyryräjäytys toteutetaan johtamalla kuumaa ja korkeapaineista kylläistä höyryä suljettuun kammioon, jossa on lignoselluloosamateriaalia, kuten puuhaketta tai muuta lignoselluloosamateriaalia. Höyryn annetaan vaikuttaa kammiossa 1-5 minuuttia jonka jälkeen paineen annetaan laskea nopeasti, jolloin höyry laajenee räjähdysmäisesti kammiossa pilkkoen lignoselluloosamateriaalia.

Höyryräjäytys on 70 % energiatehokkaampaa, kuin mekaaninen esikäsittely ja se soveltuu paremmin koville puulajeille kuin pehmeille (Balat et al. 2008). Höyryräjäytyksellä saadaan selluloosa, hemiselluloosa ja ligniini erotettua toisistaan ja myös osa hemiselluloosasta ja ligniinistä pilkkoutuu suoraan liukeneviksi oligomeereiksi. Höyryräjäytyksen tehokkuuteen vaikuttavat höyryn vaikutusaika, lämpötila, partikkelikoko ja partikkelien kosteuspitoisuus. (Sanchez et al. 2008). Höyryräjäytystä voidaan tehostaa lisäämällä nestemäistä ammoniakkia käsiteltävän massan joukkoon. Tätä prosessia kutsutaan AFEX-prosessiksi (Ammonia fiber explosion). Ammoniakin lisäyksellä voidaan parantaa etanolin saantoa biomassoista, joiden ligniinipitoisuus ei ole kovin suuri (Kumar et al. 2008). Ilman esikäsittelyä hydrolyysireaktion saanto on yleensä alle 20 %, kun taas kunnolla esikäsitellyn hydrolyysireaktiossa voidaan saavuttaa jopa 90 % saanto (Balat et al. 2008).

Esikäsittelyllä pyritään pH:n, lämpötilan ja käsittelyn kestoajan yhteisvaikutuksen kautta tehostamaan hydrolyysivaihetta. Siihen vaikuttavat käytettävä lignoselluloosamateriaali. Jos käytetään miedompia esikäsittelyolosuhteita, tapahtuu vähemmän sokerin pilkkoutumista fermentointia inhiboiviksi pienemmiksi yhdisteiksi. Toisaalta mieto esikäsittely tarkoittaa että hydrolyysiin käytetyn entsyymien ja kemikaalien annosta joudutaan kasvattamaan. (Suokko 2010)

2.3 Hydrolyysi

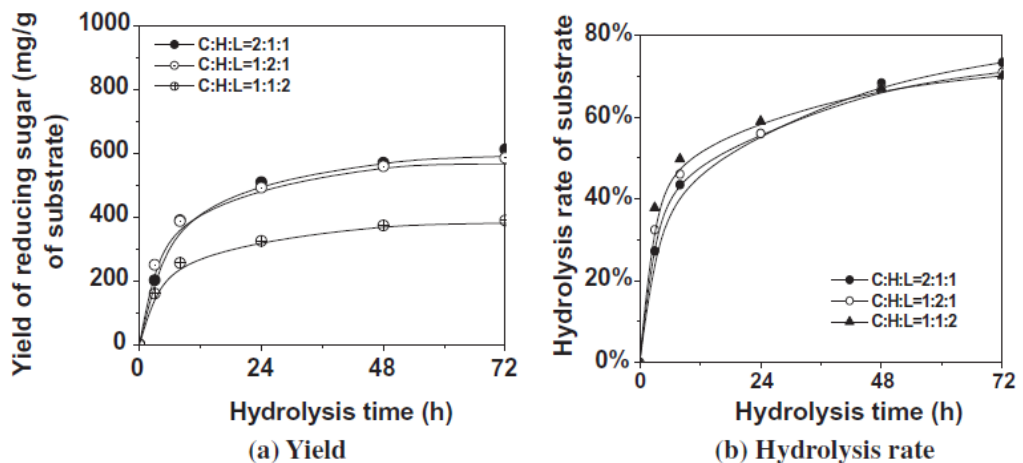
Esikäsittelyn jälkeen seuraa hydrolyysivaihe, jossa selluloosa pilkotaan pienemmiksi sokereiksi, pääasiassa glukoosiksi, fermentointia varten. Hydrolyysireaktio voidaan suorittaa happo- tai emäskäsittelyllä tai käyttämällä sellulaasi-entsyymiä. Happo- ja emäskäsittely ovat tunnettuja tekniikoita lignoselluloosan hydrolysointiin mutta entsyymikäsittely on kehittynyt eteenpäin ja sitä käytetään yhä enemmän (Sanchez et al. 2008, Balat et al. 2008).

Happokäsittelyssä voidaan käyttää rikkihappoa tai suolahappoa, jotka ovat entsyymejä halvempia, mutta kovemmat olosuhteet aiheuttavat ei-haluttujen

yhdisteiden syntymistä. Glukoosi ja ksylaani voivat hajota happokäsittelyssä furfuraaleiksi ja muiksi yhdisteiksi, jotka ovat inhibiittoreita fermentoinnissa jo pienissä määrissä. Sokerien saanto happokäsittelyssä on myös pienempi kuin entsyymikäsittelyssä. Happamat olosuhteet vaikuttavat myös laitekustannuksiin, koska laitteissa esiintyy korroosiota. Happokäsittelyn etuna on reaktion nopeus. Usein haluttu hydrolyysireaktio saadaan suoritettua jo 10-12 tunnissa ja nopeutta voidaan säädellä syötetyn hapon väkevyydellä ja määrällä. (Sanchez et al. 2008)

Entsyymikäsittelyn etuina ovat miedommat olosuhteet verrattuna happo- ja emäskäsittelyyn. Miedot olosuhteet eivät hajota glukoosia ja ksylaania eteenpäin furfuraaleiksi ja muiksi pienimmiksi yhdisteiksi, joten fermentoinnin saanto paranee. Lisäksi sokerien saanto on parempi ja huoltokustannukset ovat pienemmät, koska miedommat olosuhteet aiheuttavat vähemmän korroosiota kuin happokäsittely. Entsyymattisen käsittelyn haittapuolena on reaktion hitaus. Jotta haluttu hydrolyysireaktio saadaan suoritettua, reaktioaika voi olla noin 70 tuntia. Toinen haittapuoli entsyymikäsittelyssä on entsyymien hinta, joka on huomattavasti kalliimpaa kuin happo- tai emäskäsittelyyn käytetyt kemikaalit (Balat et al. 2008). Kuitenkin entsyymien käytön ja kysynnän lisääntyessä, myös entsyymien hinnan voidaan olettaa laskevan edulliselle tasolle (Suokko 2010).

Ligniinin on todettu epäspesifisesti sitovan hydrolyysireaktiossa käytettäviä entsyymejä, eli ligniini inhiboi hydrolyysireaktiota. Entsyymiannostusta on joissakin tapauksissa lisättävä, mitä enemmän pilkkoutumatonta ligniiniä materiaalissa on (Suokko 2010). Kuitenkin Lin et al. (2010) tutkimustulokset osoittavat, että ligniinin läsnäololla hydrolyysireaktiossa ei näyttäisi olevan suurta vaikutusta sokerien saantoon tai hydrolysoitumisasteeseen. Tutkimuksissa käytettiin hydrolyysireaktiossa entsyyminä ACCELLERASE® 1500 -entsyymiä 50 °C lämpötilassa pH-arvon ollessa 5. Hydrolyysireaktioon käytetty aika oli 72 tuntia.



Kuva 3 Sokerien saanto ja hydrolysoitumisaste kolmella eri ainekompositiolla 1 % kiintoainekonsentraatiolla ja 0,3 ml/g entsyymiannostuksella 50 °C lämpötilassa pH-arvon ollessa 5. C=Selluloosa, H=Hemiselluloosa ja L=Ligniini (Lin et al. 2010).

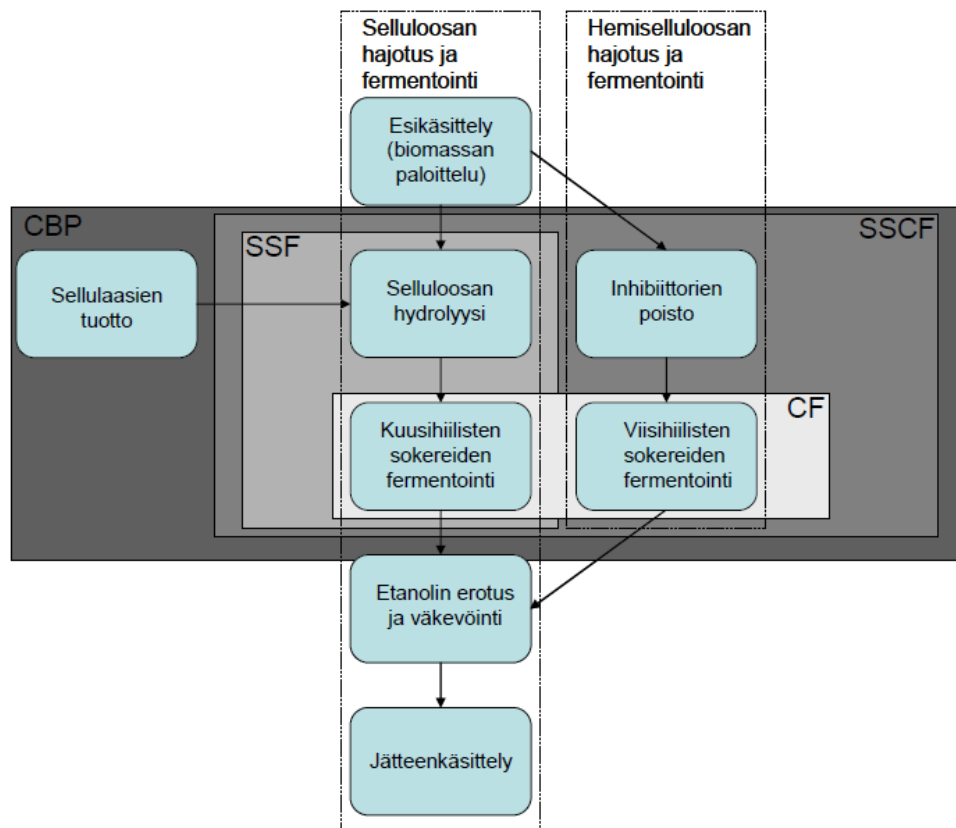
Kuvan 3 perusteella näyttäisi siltä, että saanto ja hydrolysoitumisaste olisivat riippuvaisia vain selluloosan ja hemiselluloosan pitoisuuksista. Ligniinillä ei näyttäisi olevan hydrolyysia inhiboivaa vaikutusta hydrolyysiin edes suurissa pitoisuuksissa. Linin et al. (2010) tutkimuksen perusteella ligniinin erottaminen ennen entsymaattista hydrolyysireaktiota ei ole tarpeellista hyvän hydrolysoitumisasteen saavuttamiseksi.

2.4 Fermentointi ja väkevöinti

Selluloosan hydrolyysireaktiossa saadaan tuotteeksi pääasiassa kuusihiilisiä sokereita, heksoosisokereita kuten glukoosia. Kun hemiselluloosaa hydrolysoidaan, lopputuotteeksi saadaan viisihiilisiä sokereita, pentoosisokereita, pääasiassa ksyloosia. Heksoosi- ja pentoosisokereiden yhdenaikainen fermentointi samassa reaktorissa on vaikeaa, koska yleisin fermentointiin käytetty hiiva (*S. Cerevisiae*) pystyy fermentoimaan vain glukoosia, fruktoosia, maltoosia ja sakkaroosia. Jos pentoosisokereita halutaan fermentoida etanoliksi, se voidaan tehdä erillisessä reaktorissa ja käyttäen sellaista mikro-organismien tai bakteerien sekoitusta, joka pystyy käsittelemään pentoosisokereita. Toinen vaihtoehto on käyttää pentoosisokereita fermentoivaa hiivaa (*Pichia stipitis*) koko käsitellyn

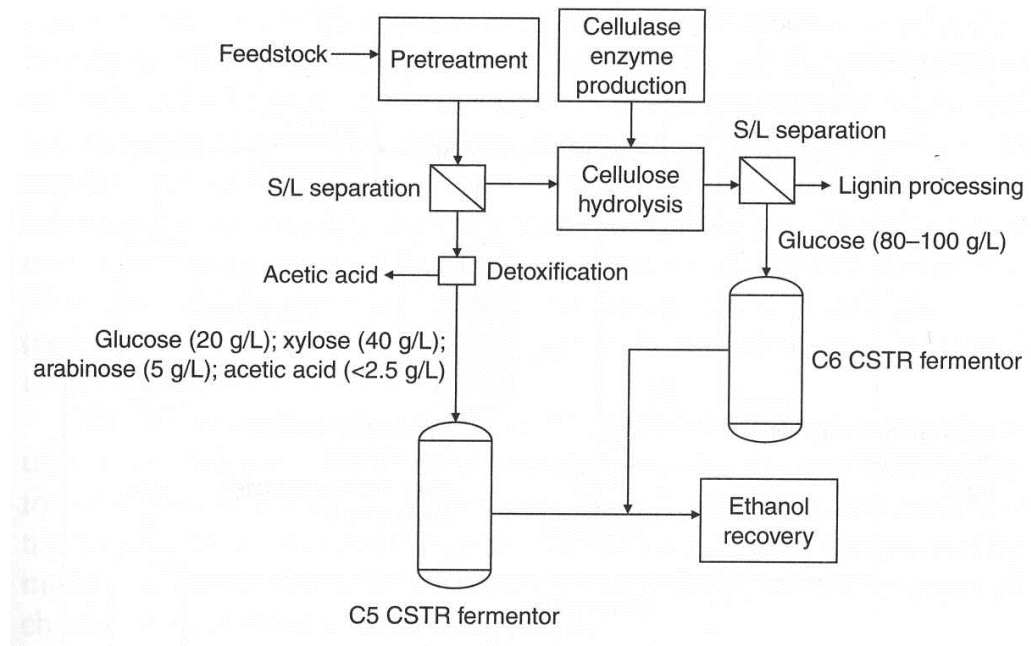
lignoselluloosamassan fermentointiin, mutta tällöin heksoosisokereiden reaktioaika on viisinkertainen ja saanto 2-4 kertaa pienempi kuin *S. cerevisiae* hiivaa käytettäessä (Sanchez et al. 2008). Koska puumassat sisältävät noin 40 % heksoosisokereita ja vain 11 % pentoosisokereita, on usein taloudellisempaa vain fermentoida heksoosisokerit ja käyttää jäljelle jäävät pentoosisokerit johonkin muuhun energiantuotantoon (Suokko 2010).

Lignoselluloosaperäisen etanolin valmistuksessa voidaan käyttää eri prosessivaihtoehtoja hydrolyysin ja fermentoinnin suhteen. Samanaikainen hydrolyysi ja fermentointi (SSF, simultaneous saccharification and fermentation) ja erikseen tapahtuva hydrolyysi ja fermentointi (SHF, separated hydrolysis and fermentation). Lisäksi voidaan vielä käyttää heksoosi- ja pentoosokereiden yhteisfermentaatiota (CF, co-fermentation) tai samanaikaista hydrolyysiä ja yhteisfermentointia (SSCF, simultaneous saccharification and co-fermentation). SHF ja SSF ovat yleisimmät vaihtoehdot. Kuvassa 4 on esitetty eri prosessien yksinkertaistetut lohkokkaaviot. (Cardona et al. 2007).



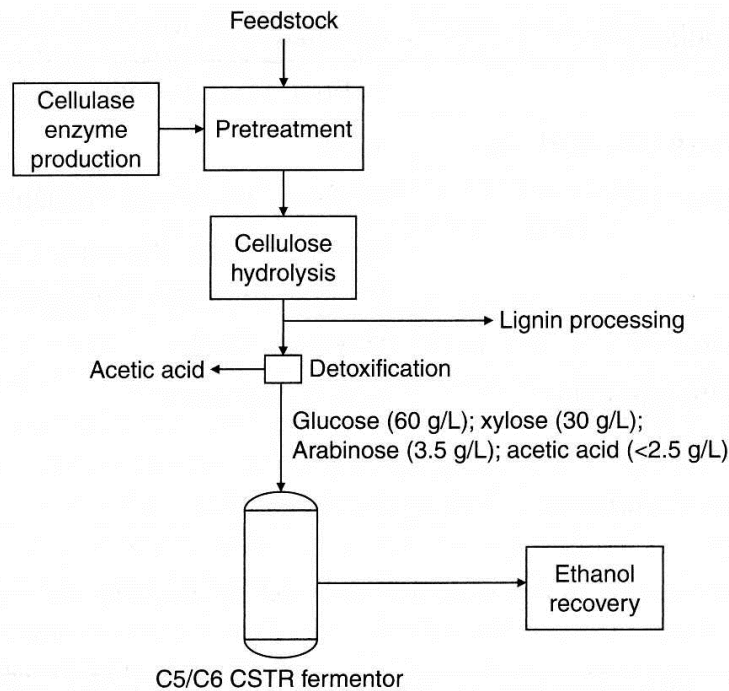
Kuva 4 Prosessivaihtoehtojen yksinkertaistetut lohkokkaaviot (Suokko 2010)

SHF-prosessivaihtoehto on perinteinen vaihtoehto lignoselluloosaperäisten materiaalien hydrolysointiin ja fermentointiin. SHF-prosessissa hydrolyysireaktio tehdään omassa reaktorissa ja tämän jälkeen fermentointi omassa reaktorissa. Etuna tässä prosessivaihtoehdossa on että, olosuhteet kummassakin reaktorissa voidaan säätää kyseisen reaktion optimiolosuhteisiin. Haittoina on hydrolyysireaktion meneminen liian pitkälle, jolloin syntyy fermentointia inhiboivia yhdisteitä (Sanchez et al. 2008). Lisäksi esiintyy myös lopputuoteinhibitiota, eli hydrolyysissä syntyvä glukoosi inhiboi entsyymien toimintaa jo pienissä pitoisuuksissa. Tämä alentaa hydrolyysin sokerien saantoa ja näin ollen tuotetun etanolin saantoa (Hahn-Hägerdal et al. 2006). Kuvassa 5 on esitetty yksi esimerkki SHF-prosessin virtauskaaviosta.



Kuva 5 SHF-prosessikaavio lignoselluloosaetanolin tuotannossa, jossa fermentoidaan sekä viisi- että kuusihiiliset sokerit etanoliksi (Drapcho et al. 2008)

SSF-prosessissa hydrolyysi ja fermentointi suoritetaan samassa reaktorissa samanaikaisesti. Tällä reaktioiden yhdistämisellä voidaan välttää fermentointia haittaavien yhdisteiden muodostuminen. Hydrolyysireaktion seurauksena muodostuvat sokerit fermentoituvat etanoliksi suoraan, joten ne eivät hajoa furfuraaleiksi ja muiksi fermentointia inhiboiviksi yhdisteiksi. Käytettäessä entsymaattista hydrolyysiä inhiboivien yhdisteiden muodostuminen on kuitenkin vähäistä (Balat et al. 2008). Yhdistämällä hydrolyysi ja fermentointireaktio voidaan lopputuoteinhibitiota vähentää, koska muodostuva glukoosi saadaan heti käsiteltyä etanoliksi. Toisaalta muodostuva etanoli inhiboi myös entsyymien toimintaa konsentraation kasvaessa (Hahn-Hägerdal et al. 2006). SSF-prosessissa hydrolyysireaktio tapahtuu nopeammin, ja käytetyn entsyymien määrä on pienempi kuin SHF-prosessissa. Myös kustannukset ovat pienemmät, koska laitteita tarvitaan vähemmän (Balat et al. 2008). Kuvassa 6 on esitetty yksi esimerkki SSF-prosessin virtauskaaviosta.



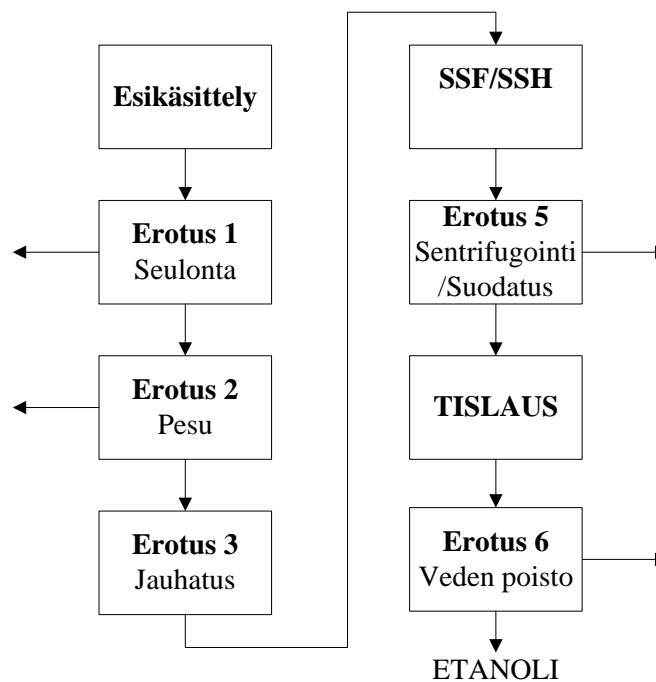
Kuva 6 SSF-prosessin prosessikaavio, jossa suoritetaan viisi- ja kuusihiilisten sokereiden samanaikainen fermentointi etanoliksi (Drapcho et al. 2008)

Etanolipitoisuudet fermentoinnin jälkeen ovat suhteellisen pieniä noin 3-5 painoprosenttia, joten etanoli on väkevöitävä fermentoinnin jälkeen, jotta sitä voidaan käyttää polttoaineena. Yleisin vaihtoehto tähän on tislauk, jossa etanoli tislataan pois sen vesiliuoksesta (Balat et al. 2008). Etanolin erotusprosessi varsinkin etanolipitoisuuden ollessa suurempi kuin 85 painoprosenttia on energiaintensiivistä, koska etanoli muodostaa veden kanssa atseotrooppisen seoksen, kun etanolin pitoisuus on 97.2 painoprosenttia. Tästä syystä etanolivesiliuosta ei voi tislata yhdessä tislauksyksikössä atseotrooppipisteeseen asti vaan se vaatii useita rinnakkaisia tislauksyksiköitä. Yleensä tislaukta käytetään väkevöimään etanoli noin 90 painoprosentti pitoisuuteen, tämän jälkeen voidaan käyttää pervaporaatiota tai jotain muuta kalvoerotusta ylimääräisen veden erottamiseen liuoksesta (Huang et al. 2008).

3 Kiintoaine-neste-erotusprosessit lignoselluloosaetanolin tuotannossa

Lignoselluloosaetanolin tuotantoprosessi on monimutkainen ja se sisältää useita vaiheita ja erotusprosesseja. Kiintoaine-neste-erotusprosessit ovat erittäin tärkeitä lignoselluloosaetanolin tehokkaassa tuotannossa. Erotusprosessien voidaan arvioida kattavan 50-70 % lignoselluloosaetanolit tuotantolaitoksen pääoma- ja käyttökustannuksista (Kochergin et al 2010). Maailmalla ei ole vielä yhtään tuotantolaitosta, joka valmistaa lignoselluloosaetanolia teollisessa mittakaavassa. Siksi on tärkeää tutkia ja tuntea tarvittavat kiintoaine-neste-erotusprosessit, jotta tuotantoa voidaan skaalata suurempaan mittakaavaan tulevaisuudessa (Lin et al. 2006).

Lignoselluloosaetanolin valmistukselle on esitetty useita eri tuotantomenetelmiä ja mahdollisia prosessikaavioita. Koska on olemassa useita eri vaihtoehtoja esikäsitteilylle, hydrolyysireaktiolle ja kiintoaine-neste-erotusprosesseille, vaihtelevat prosessikaaviot sen mukaan mitä menetelmää käytetään kussakin prosessivaiheessa.



Kuva 7 Yksinkertaistettu tuotantoprosessikaavio lignoselluloosaetanolin kiintoaine-neste-erotuksineen (muokattu lähteestä Kochergin et al. 2010)

Kuvassa 7 on esitetty mahdollinen tuotantoprosessi lignoselluloosaetanolin tuotantoon. Tuotantoprosessi sisältää monta eri kiintoaine-neste-erotusprosessia, joista tärkeimpänä voidaan pitää hydrolyysin jälkeistä sentrifugointia/suodatusta ja veden poistoa tislauksen jälkeen. Sokerien saanto hydrolyysin jälkeisestä massasta on erittäin tärkeää etanolin tuotannon kannalta. Näin ollen kiintoaine-neste-erotus tässä vaiheessa on toteutettava mahdollisimman tehokkaasti, ettei muodostuneita sokereita mene hukkaan. Hydrolyysin jälkeisen biomassan erottaminen neste- ja kiintoainefaasiin on hankalaa, koska massa on liejumaista ja tahmeaa, mikä vaikeuttaa erotusprosessien toimivuutta huomattavasti (Galbe et al. 2010). Käytettävästä lignoselluloosamateriaalista riippuen prosessikaaviot voivat olla erilaisia, koska tuotantoprosessi suunnitellaan yleensä tietylle lignoselluloosamateriaalille. Erotusprosessit voivat vaihdella riippuen siitä mitä raaka-ainetta käytetään ja millaista laitteistoa käytetään (Cardona et al. 2007).

Lignoselluloosaperäisen biomassan kiintoaine-neste-erotusprosessit ovat haastavia, koska biomassan rakenne on kompleksinen. Toinen vaikuttava asia on eri biomassojen ominaisuudet ja biomassan kausittaiset rakenteen muutokset, jotka vaikuttavat esimerkiksi massan suodatusominaisuuksiin. Nämä seikat tulee ottaa huomioon, kun suunnitellaan tuotantoprosessia. Haluttavan erotustehokkuuden arvo tulee ottaa myös huomioon suunnittelussa. Täydellinen kiintoaine-neste-erotus on mahdoton toteuttaa, joten tavoitteeksi tulee asettaa järkevissä rajoissa oleva erotustehokkuus. Korkeammilla erotustehokkuuksilla saavutetaan parempi etanolin saanto mutta samalla tuotantokustannukset saattavat nousta erittäin korkeaksi. Erotustehokkuudet tulee valita siten että saavutetaan riittävä etanolin saanto kustannuksien pysyessä järkevissä rajoissa. (Kochergin et al. 2010)

Lignoselluloosaetanolin tuotannossa voidaan tuottaa samalla muita sivutuotteita, joita voidaan käyttää useaan eri tarkoitukseen. Näin ollen tuotantolaitoksen kannattavuutta voidaan parantaa, kun tuotetaan samaan aikaan etanolin lisäksi muita arvokkaita tuotteita. Esimerkiksi puhdasta ligniiniä voidaan käyttää vanilliinin valmistukseen, jota käytetään kosmetiikka-alalla. Hemiselluloosasta

saatavia monomeerejä ja oligomeerejä sekä hemiselluloosassa esiintyviä polymeerejä voidaan taas käyttää esimerkiksi filmien ja päällysteiden valmistukseen (Gonzales et al. 2010). Sivutuotteiden käyttöä tutkitaan tarkemmin omassa kappaleessa myöhemmin.

4 Suodatus

Suodatus on kiintoaine-neste-erotusprosessi, jossa kiintoaine erotetaan nesteestä johtamalla se läpäisevän väliaineen läpi. Lietteessä olevat kiintoainepartikkelit jäävät väliaineeseen nesteen jatkaessa väliaineen läpi. Suodatuksen ajava voima on väliaineen yli vaikuttava paine-ero. Paine-ero kiintoaineen yli voidaan luoda eri tavoilla kuten painovoimalla, vakuumilla, keskipakovoimalla ja puristuksella. (Svarovsky 1981)

Käytettävä suodatusmenetelmä riippuu lietteen kiintoainepitoisuudesta. Kiintoainepitoisuuden ollessa alle 1 % voidaan käyttää siivilöintiä ja rakeissuodatusta. Siivilöinnissä liete johdetaan väliaineen läpi, joka voi olla esim. verkko, jolloin kiintoainepartikkelit jäävät verkon pinnalle. Alhaisesta kiintoainemäärästä johtuen verkon pinnalle ei muodostu kuitenkaan varsinaista suodatuskakkua. Rakeissuodatuksessa liete johdetaan huokoisen kiintoainekerroksen läpi, jolloin kiintoainepartikkelit jäävät kerroksen huokosiin. Rakeissuodatusta voidaan käyttää esim. juomaveden puhdistamiseen johtamalla vesi hiekkakerroksen läpi. (Svarovsky 1981)

Suuremmilla kiintoainepitoisuuksilla siivilöinti ja rakeissuodatus eivät ole käytännöllistä. Tällöin käytetään cross-flow ja kakkusuodatusta. Membraanisuodatuksessa käytetään yleisesti cross-flow suodatusta, jossa kiintoainetta sisältävä liete pumpataan väliaineen yli. Näin estetään kakun muodostuminen väliaineen pinnalle ja lietteessä oleva neste saadaan erotettua tehokkaasti. Kakkusuodatusta käytetään, kun lietteen kiintoainepitoisuus on suuri. Väliaineen pinnalle muodostuu kiintoainekerros eli suodatuskakku, joka kasvaa suodatuksen edetessä. Kakku toimii nyt pääasiallisena suodatusväliaineena

alkuperäisen väliaineen pinnalla. Kakun ansioista suodatuksella voidaan erottaa alkuperäisen väliaineen huokosia pienempiä hiukkasia. (Svarovsky 1981)

Kakkusuodatuksella on eniten käyttötarkoituksia ja sovelluksia kemianteollisuudessa, koska kakkusuodatuksella pystytään käsittelemään korkean kiintoainepitoisuuden lietteitä. Kakkusuodatuksessa voidaan käyttää vakuumia, painetta tai keskipakovoimaa paine-eron luomiseen. Vakuumisuoatuksessa suodinkammiossa on ilmanpaine ja väliaineen toiselle puolella luodaan alipaine jolloin suodatus alkaa, maksimi paine-ero on noin 0.8-0.9 bar. Painesuoatuksessa suodinkammiossa on ilmanpainetta suurempi paine, joka voidaan luoda männän tai paineistetun kalvon avulla tai sopivalla pumpulla, ja väliaineen toisella puolella on ilmanpaine. Näin väliaineen yli vaikuttava paine-ero voi olla jopa 100 bar. Keskipakosuodatuksessa ajava voima luodaan pyörivällä lingolla, jolloin kakku muodostuu lingon reunoilla olevan väliaineen päälle. Paine-eroksi lingossa saadaan luotua noin 1 – 3 bar. (Svarovsky 1981)

4.1 Suodatusprosessi

Kakkusuodatuksessa virtausvastuksen suodattimessa luovat suodatusväliaine ja muodostuva kakku. Väliaineen pinnalle muodostuva kakku on kokoonpuristuva eli paine-eron kasvaessa suodinkakun vastus kasvaa kakun puristuessa tiiviimmäksi kerrokseksi. Puhtaan suodattimen suodoksen virtausmäärää voidaan kuvata Darcyn yhtälöllä

$$Q = \frac{A\Delta p}{\mu R} \quad (1)$$

jossa	Q	suodoksen virtausmäärä, [m ³ s ⁻¹]
	μ	suodoksen viskositeetti, [Pa s]
	Δp	paine-ero, [Pa]
	R	wäliaineen virtausvastus, [m ⁻¹]
	A	suodatuspinta-ala, [m ²]

Suodatuksen edetessä väliaineen pinnalle alkaa muodostua suodinkakku, joka vastustaa virtausta suodattimessa. Kokoonpuristuvilla kakuilla virtausvastus

kasvaa entisestään, jos paine-eroa kasvatetaan. Kakun muodostuessa suodoksen virtausmäärää voidaan kuvata kaavalla

$$Q = \frac{A\Delta p}{\alpha(R + R_c)} \quad (2)$$

jossa R_c suodinkakun virtausvastus, [m^{-1}]

Suodinkakun vastus R_c kasvaa suodatuksen edetessä, kun kakku kasvaa suuremmaksi ja puristuu kasaan paineen vaikutuksesta. Myös painehäviö kasvaa suodatuksen edetessä, kakun muodostuksen ja kokoonpuristuvuuden takia. Kakun vastus R_c voidaan myös laskea kaavalla

$$R_c = \alpha w \quad (3)$$

jossa α kakun ominaisvastus, [m kg^{-1}]
 w kakun määrä pinta-alayksikkö kohden [kg m^{-2}]

Sijoittamalla yhtälö (3) yhtälöön (2) saadaan suodoksen virtausmääräksi

$$Q = \frac{A\Delta p}{\alpha\mu w + \mu R} \quad (4)$$

Kakun kasvua voidaan rajoittaa käyttämällä mekaanista sekoitinta, joka rikkoo kakkua takaisin lietteeseen sen kasvaessa liian suureksi. Yhtälöä (4) voidaan käyttää vain suodatusprosessin arvioinnissa, koska oikeassa prosessissa on useita muuttuvia tekijöitä, jotka vaikuttavat suodatusprosessin toimintaan. Kakun vastus vaihtelee kakun eri kohdissa, joten on käytettävä kakun keskimääräistä vastusta α_{av} kuvaamaan koko kakkua. (Svarovsky 1981)

Suodattimia voidaan käyttää eri tavoilla, riippuen siitä mikä parametri halutaan pitää vakiona. Vakiovirtaussuodatuksessa pyritään suodoksen virta pitämään vakiona. Kakkusuodatuksessa prosessin alussa ainoa suodatusvastus tulee väliaineesta, mutta kakun muodostuessa ja kasvaessa suodatusvastus kasvaa

huomattavasti. Jotta suodoksen virta voidaan pitää vakiona, täytyy paine-eroa kasvattaa suodosvastuksen kasvaessa. Vakiopainesuodatuksessa pidetään paine-ero vakiona, jolloin suodosvirta pienenee suodosvastuksen kasvaessa. Tällä tavoin voidaan tutkia kakun muodostumista ja lietteen suodatusominaisuuksia. Suodatuksessa voidaan käyttää myös yhdistelmäsuodatusta jolloin suodatuksen alkuvaiheessa käytetään vakiovirtaussuodatusta tiettyyn pisteeseen asti, jonka jälkeen paine-eroa ei enää kasvateta ja käytetään vakiopainesuodatusta. (Svarovsky 1981)

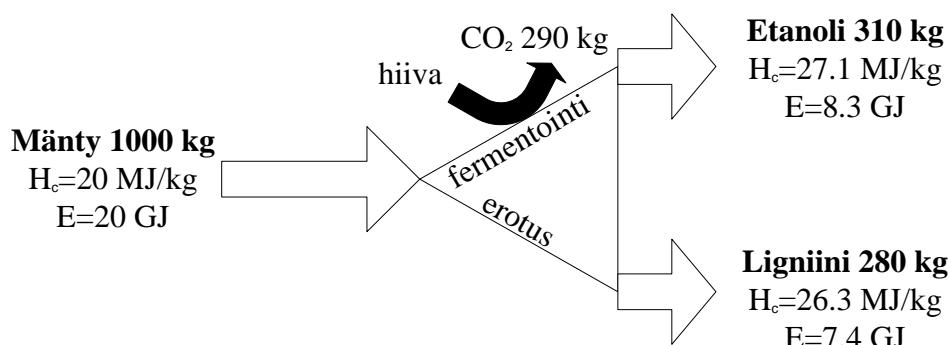
4.2 Hydrolyysin jälkeisen massan suodatusominaisuudet

Lignoselluloosaetanolin valmistuksessa suodatusta voidaan käyttää, erottamaan hydrolysoitu massa siinä olevasta nesteestä, joka sisältää sokereita. Tämä on mahdollista, jos käytetään SHF-prosessia, jolloin suodatus voidaan tehdä hydrolyysin jälkeen, ennen kuin liete siirretään fermentointiyksikköön. Suodatusta voidaan myös käyttää erottamaan SSF-prosessin jälkeisestä lietteestä neste, joka sisältää alkoholia ennen tislausta. Tärkeää on, että suodatuksessa saadaan SHF-prosessia käytettäessä kaikki muodostuneet sokerit talteen ja ettei suodokseen päädy paljoa kiintoainetta. SSF-prosessia käytettäessä on tärkeää saada kaikki muodostunut alkoholi erotettua lietteestä ja ettei suodokseen päädy paljoa kiintoainetta (Johansson 2005). Kummassakin tapauksessa on myös suotavaa, että jäljelle jäävä kiintoaine, joka koostuu pääosin ligniinistä, ei sisältäisi paljoa nestettä, jotta sitä voidaan käyttää tehokkaasti energiantuotantoon esim. polttamalla jäljelle jäävä suodatuskakku ja tuottamalla sähköä tai käyttämällä ligniini höyryn kehitykseen. Höyryn kehitys on hyvä vaihtoehto sähköntuotannolle, koska lignoselluloosaetanolin tuotannossa tarvitaan höyryä mm. esikäsitteily ja tislusvaiheessa (Galbe et al 2010).

Lietteen suodatusominaisuudet kummassakin (SHF ja SSF) tapauksessa ovat erittäin haastavat, koska hydrolyysin läpikäynyt materiaali on erittäin tahmeaa ja näin ollen vaikeaa suodattaa tavallisella painesuodatuksella. SSF-prosessin läpikäyneen materiaalin suodatusominaisuuksia huonontaa vielä hiivan läsnäolo,

joka lisää muodostuvan kakun suodatusvastusta. Suodoksen virtausmäärät kummassakin tapauksessa ovat erittäin pienet, joten suodatuspinta-alaa on lisättävä huomattavasti, jotta saavutettaisiin järkevä suodoksen virtausmäärä (Galbe et al. 2010). Suuren virtausvastuksen lisäksi, kummasakin tapauksessa suodatusta vaikeuttaa se, että muodostuva kakku on erittäin kokoonpuristuva. Kokoonpuristuvuuskerroin hydrolysoidulle materiaalille on lähes 1, mikä osoittaa, että materiaali on erittäin kokoonpuristuvaa. Kokoonpuristuvien materiaalien suodatusprosessien skaalaus suuremmaksi on vaikeaa, mikä johtuu prosessin kompleksisuudesta. Hydrolysoidun massan suodatusvastus α_{av} on kokoluokkaa 10^{10} - 10^{14} m/kg, joka on todella suuri suodatusvastus kakkusuodatuksessa (Johansson et al. I). Suodatuksen helppoutta voidaan arvioida vertailemalla α_{av} arvoja. Erään määritelmän mukaan jos $\alpha_{av} \geq 10^{12}$ on suodatus vaikeaa ja jos $\alpha_{av} \geq 10^{13}$ on suodatus erittäin vaikeaa. Tämän määritelmän perusteella hydrolysoidun massan suodatus on vaikeaa tai erittäin vaikeaa (Leu 1981).

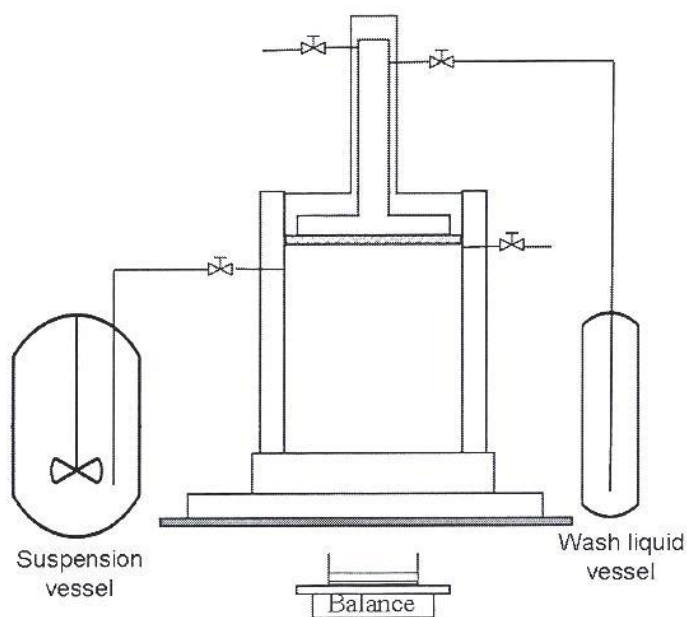
Suodatuksen tehokas toteuttaminen on tärkeä osa lignoselluloosaetanolin tuotannossa. Jos suodatuslaitteiden suodatuspinta-alaa joudutaan kasvattamaan paljon, nousevat laitteiden kustannukset erittäin korkeiksi. Toinen tehokkaan suodatuksen päämäärä on saavuttaa mahdollisimman kuiva suodatuskakku, jotta sitä voidaan hyödyntää tehokkaasti. Yhdestä tonnista puuta saatavan etanolimäärän sisältämä energia on lähes yhtä suuri kuin siitä saatavan ligniinin sisältämä energia. Tehokas ligniinin erotus ja hyödyntäminen on erittäin tärkeää, jotta lignoselluloosaetanolin tuotantoprosessista saadaan kannattava (Johansson et al. I). Lisäksi kierrätysvirtojen käyttö suuren mittakaavan lignoselluloosaetanolin tuotantoprosesseissa on suotavaa, jotta voidaan minimoida tarvittavan puhtaan veden ja jätevirran määrä (Galbe et al. 2010). Kuvassa 8 on esitetty yksinkertaistettu energia- ja massatase lignoselluloosaetanolin tuotannolle.



Kuva 8 Yksinkertaistettu energia- ja massatase etanolin tuotannolle männystä 100 % etanolin saannolla. Oletetaan että männyssä on 28 % ligniiniä, 10 % käymiskelvotonta hemiselluloosaa ja 2 % uuteaineita. H_c =palamislämpö, laskenta perustuu oletukseen, että puumateriaali on rutikuivaa

4.2.1 Eri prosessivaihtoehtojen vaikutus suodatusominaisuuksiin

Johansson et al. I suorittamissa tutkimuksissa tehtiin suodatuskokeita SSH- ja SSF-prosessin läpikäyneellä puumateriaalilla, jotta nähtäisiin kuinka eri prosessivaihtoehdot vaikuttavat suodatusominaisuuksiin. Lähtömateriaalina käytettiin kuusipuuta (*Picea abis*), joka kyllästettiin aluksi rikkidioksidilla. Tämän jälkeen materiaali esikäsiteltiin höyryräjäytyksellä 21 barin paineessa 5 minuutin ajan, jonka jälkeen paineen annettiin laskea nopeasti. Esikäsitelyn jälkeen massa laimennettiin 5 % kiintoainepitoisuuteen, jonka jälkeen se steriloidtiin 140 °C lämpötilassa. Hydrolyysivaiheessa valmistettiin kaksi erillistä massaa, SSF-massaan lisättiin kaupallista sellulaasia 15 FPU/g ja hiivaa lisättiin 5 g DM/L, SHF-massaan lisättiin vain sellulaasia 15 FPU/g. Hydrolyysireaktio suoritettiin 37 °C lämpötilassa, pH:n ollessa 5 ja reaktioajan ollessa 72 h. Lisäksi tehtiin yksi SSF-massa, johon lisättiin vain hiivaa puolet alkuperäisestä määrästä.



Kuva 9 Johansson et al. II tutkimuksessa käytetyn mäntäsuodattimen yksinkertaistettu toimintakaavio.

Suodatuskokeet suoritettiin kuvan 9 mukaisella mäntäsuodattimella, joka oli varustettu paineen- ja konsentraationmittauslaitteistolla. Suodatukset suoritettiin paine-eron vaihdellessa välillä 0.3-4.4 MPa. Jokainen eri lähtöaine suodatettiin eri paineilla ja jokaiselle suodatuskakulle laskettiin keskimääräinen suodatusvastuksen arvo α_{av} . Suodatuskokeiden tuloksista nähdään, että keskimääräinen suodatusvastus vaihtelee välillä 10^{12} - 10^{14} m/kg ja suodatusvastus kasvaa suuremmaksi suodatuspaineen kasvaessa. SSF-käsittelyn läpikäyneen materiaalin suodatusvastukset ovat hieman suurempia kuin SHF-käsittelyn läpikäyneen materiaalin. Voidaan siis olettaa, että SSF-käsittely tuottaa lietteen, jonka suodatusominaisuudet ovat huonommat kuin SHF-prosessin läpikäyneen materiaalin suodatusominaisuudet. Mahdollinen syy siihen että SSF-käsittely tuottaa suodatusominaisuuksiltaan huonompaa materiaalia on hiiva, jota lietteessä on mukana. Kuitenkaan hiivan määrällä ei näytä olevan suurta vaikutusta suodatusominaisuuksiin, koska liete jossa hiivan määrä puolitettiin muihin nähden, on suodatusominaisuuksiltaan yhtä vaikeasti suodatettavaa kuin muutkin SSF-käsitellyt materiaalit. (Johansson et al. I)

Johansson et al. II suorittamissa jatkotutkimuksissa vertailtiin lisää SSF- ja SHF-lietteiden suodatusominaisuuksia. Tässä tutkimuksessa erot SSF- ja SHF-lietteiden suodatusominaisuuksissa olivat selvemmat. SHF-lietteillä saadaan 2-3 kertaa pienempiä α_{av} -arvoja kuin SSF-lietteillä. Lisäksi tutkittiin kuinka hydrolysoidun massa ikääntyminen vaikuttaa suodatusominaisuuksiin. SHF-lietettä säilöttiin 1.5 kuukautta 4 °C lämpötilassa ja tämän jälkeen suoritettiin suodatuskokeet uudestaan. Suodatusvastukset olivat 2-3 kertaa suurempia kuin alkuperäisen SHF-lietteen. Tämän perusteella SHF-lietteen suodatusominaisuudet huononevat ajan kuluessa.

Liunneen ligniinin osuus nesteessä on myös tärkeä ominaisuus, koska se vaikuttaa paljon lignoselluloosaetanolin tuotantoprosessin energiataloudellisuuteen. Nesteessä oleva ligniini on hukkaan mennyttä energiaa, koska sitä ei saada hyödynnettyä. Johansson et al. (2009) suorittamassa tutkimuksessa selvitettiin ligniinin liukenemistä nesteeseen eri esikäsitteily- ja prosessivaihtoehtoissa. Höyryesikäsitteilyn jälkeen neste sisältää noin 5 % liuennta ligniiniä, kun taas rikkihappoesikäsitteilyn jälkeen liunneen ligniinin osuus on noin 2 %. SSH- ja SSF-prosessin jälkeen liunneen ligniinin osuus on noussut noin 10 %:iin, mikä on huomattava määrä kun ajatellaan mahdollista energiantuotantoa. Laskettaessa rutikuivan puun perusteella 10 % liunneen ligniinin energiasisältö on noin 0.7 GJ/tonni puuta, jolloin hukkaan menevän energian osuus on huomattava.

4.2.2 Suodatusominaisuuksien parantaminen

Koska hydrolyysin jälkeisen massan suodatusominaisuudet ovat huonot ja suodatuskakku on erittäin kokoonpuristuva, on suodatusprosessin tehokas toteutus vaikeaa tai erittäin vaikeaa (Johansson et al. I). Näin ollen on järkevää yrittää parantaa suodatusominaisuuksia mahdollisimman paljon. Yksi vaihtoehto suodatusprosessien tehostamiseksi on flokkulointiaineiden käyttö, suodatusapuaineiden käyttö ja materiaalin lämpökäsittely ennen suodatusta. (Rushton et al. 1996).

Flokkulointiaineilla pyritään yhdistämään kiintoainepartikkelit isommiksi, jolloin niiden erottaminen liuksesta on helpompaa. Flokkulointiaineina käytetään pitkäketjuisia polymeerejä tai polyelektrolyyttejä, jotka adsorboituvat kiintoainepartikkelin pinnalle ja toisen partikkelin tullessa lähelle pitkä polymeeriketju adsorboituu taas sen pinnalle ja näin kiintoainepartikkelit sitoutuvat toisiinsa. Suodatusapuaineilla pyritään parantamaan suodatuskakun ominaisuuksia avaamalla suodatuskakun huokokset, jolloin suodatusprosessi nopeutuu. Lisäksi apuaineilla voidaan vähentää kakkuun jäävää kosteuden määrää ja pienentää kakun suodatusvastusta. Tavallisia suodatinapuaineita ovat diatomiitti ja perliitti. Lämpökäsittelyllä voidaan parantaa kokoonpuristuvien materiaalien suodatusta. Suodatettava materiaali voidaan lämmittää ennen suodatusta tai jäädyttää ja sulattaa ennen suodatusta, mikä parantaa suodatusprosessia (Rushton et al. 1996).

Burke et al. (2010) suorittamissa tutkimuksissa tarkasteltiin flokkulointiaineiden käyttöä hydrolysoidun massan suodatusominaisuuksien parantamiseksi. Lähtömateriaalina käytettiin mäntypuuta, joka esikäsiteltiin laimealla rikkihapolla. Hydrolyysireaktio suoritettiin käyttäen sellullaasientsyymiä, reaktioaika oli 72 h ja pH 5.0. Flokkulointiaineena käytettiin useita eri Kemiran valmistamia polyelektrolyyttejä, joiden toimintaa vertailtiin. Tutkittiin myös kuinka flokkulointiaineiden määrä vaikuttaa suodatusominaisuuksiin. Suodatuslaitteena käytettiin pyörivää laboratorioskaalan vakuumsuodatinta, jonka pienin leikkauskoko oli 63 μm . Suodatusjärjestelyt oli toteutettu siten, että tulokset olisivat mahdollisimman suoraan skaalattavissa teollisen mittakaavan pyöriviin vakuumsuodattimiin.

Tutkimuksesta Burke et al. (2010) saivat tulokseksi, että hydrolysoidun massan kiintoaine-neste-erotusprosessia voidaan huomattavasti parantaa käyttämällä flokkulointiaineita. Parhaaksi flokkulointiaineeksi osoittautui Kemiran polyelektrolyytti Superfloc C1592. Kun flokkulointiaineiden määrää kasvatettiin aina arvoon 1000 mg/L, liete osoitti muodostavan suurempia flokkeja. Kun flokkulointiaineen määrää kasvatettiin arvoon 5000 mg/L, kiintoaineet irtautuivat

takaisin lietteeseen flokeista. Optimaaliseksi flokkulointiainemääräksi osoittautui 100 mg/L liete, jolloin saavutettiin optimaalinen suodoksen kirkkaus ja sokerien saanto. Suodatuskakun ominaisvastuksen arvo saatiin pudotettua kokoluokasta 10^{11} m/kg, kokoluokkaan 10^8 , mikä on huomattava parannus. Flokkulointiaineita käyttämällä suodattimen kapasiteetti voitaisiin kasvattaa jopa 40-kertaiseksi alkuperäisestä ja vähentää kiintoaineen määrää suodoksessa kymmenkertaisesti. Flokkulointiaineella ei näyttäisi olevan vaikutusta fermentointiprosessiin käytettäessä *S. cerevisiae* -hiivaa käymisprosessiin. Tutkimuksen mukaan samanlaisia tuloksia pitäisi saavuttaa myös käytettäessä muita lignoselluloosamateriaaleja kuin mäntypuuta.

Johansson et al. I tutkivat lämpökäsittelyn ja suodatinapuaineiden käyttöä hydrolysoidun massan suodatusominaisuuksien parantamiseksi. Lämpökäsittelyssä SSF-prosessin läpikäynyt massa kuumennettiin kiehumispisteeseen ennen suodatusta. Apuaineena suodatusprosessissa käytettiin sahanpurua, jota lisättiin SSF-prosessin läpikäyneeseen massaan samassa suhteessa kuin siinä ollutta kiintoainetta.

Kumpikin esikäsittelytapa, lämpökäsittely ja sahanpurun lisäys ennen suodatusta, parantaa massan suodatusominaisuuksia. Keskimääräinen suodatusvastus on 2-5 kertaa pienempi kuin käsittelemättömällä massalla. Tarkkaa syytä siihen, miksi lämpökäsittely parantaa suodatusominaisuuksia, ei ole. Käyttämällä näitä esikäsittelyjä ennen suodatusta tarvittava suodatuspinta-ala on vain noin 40 % verrattuna suodatuspinta-alaan, joka tarvittaisiin käsittelemättömän massan suodatukseen. Teoriassa suodatusta voitaisiin vielä parantaa, jos lämpökäsittelyn lietteen konsentraatio nostettaisiin arvosta 5 % arvoon 20 % membraanisuodattimella ennen tavallista painesuodatinta, jolloin tarvittava suodatuspinta-ala olisi vain noin 10 % alkuperäisestä (Johansson et al. I).

4.2.3 Kakun pesu

Kakun pesun tarkoitus on vapauttaa suodatuskakun sisälle jääneet halutut ainesosat suodokseen käyttämällä pesunestettä. Suodatusprosessin päätyttyä

kakku pestään sekoittamalla se pesunesteeseen ja suodattamalla se uudestaan. Taloudellisesti olisi parasta, jos pesu voitaisiin suorittaa suodatuslaitteessa, jolloin suodatuskakkua ei tarvitse siirrellä eikä kakun pesuun tarvita erillistä laitetta. Tämä asettaa kuitenkin käytetylle suodatuslaitteelle rajoitteita, koska tehokasta kakun pesua ei voida suorittaa kaikissa suodatuslaitteissa. Usein vaadittavat pesuominaisuudet vaikuttavat suodatuslaitteen valintaan enemmän kuin vaadittavat suodatusominaisuudet. (Rushton et al. 1996)

Hydrolysoidun massan haastavat suodatusominaisuudet vaikeuttavat myös kakun pesun suoritusta, koska kakulla on korkea suodatusvastus ja se on hyvin kokoonpuristuva. Johansson et al. II ovat tutkineet kakun pesua vedellä hydrolysoidun massan suodatuksen jälkeen. Suodatettaessa hydrolysoitua lietettä korkeissa paineissa (3.3 MPa) suodatuskakkuun jäävän glukoosin osuus on noin 5 % koko alkuperäisestä lietteessä olevasta glukoosin määrästä, joka on suhteellisen suuri osuus. Kakun pesulla voidaan hukkaan menevän glukoosin osuutta pienentää niin, että kakkuun jäävän glukoosin osuus on vain noin 1 % koko glukoosin määrästä. Pesunesteen määrä oli saman verran kuin kakussa oleva alkuperäinen suodosneste, pesusuhde oli yksi. Paremman pesutuloksen ja lyhyemmän pesuajan saavuttamiseksi pesu kannattaa suorittaa kakuille, jotka ovat muodostuneet alhaisessa paineessa (0.4 MPa) paremman nesteen läpäisevyyden saavuttamiseksi. Näin ollen kakun pesu tulee suorittaa ennen viimeistä nesteenpoistoa suodatuskakusta. Kuitenkin alhaisessa paineessa muodostuneen kakun nesteen läpäisevyys on silti huono verrattaessa tavanomaisiin suodatuskakkuihin, mikä johtaa pitkään pesu-aikaan. Prosessin skaalaus suurempaan mittakaavaan on myös vaikeaa, mikä johtuu kakun seinämän kitkasta ja prosessin kompleksisuudesta. (Johansson et al. II)

4.3 Suodatuslaitteet

Yleisesti voidaan sanoa, että lignoselluloosaetanolin tuotannossa suodatettavan materiaalin suodatusominaisuudet ovat huonot ja tehokkaan suodatuksen suorittaminen vaikeaa. Riippumatta siitä käytetäänkö SSF- tai SHF-prosessointia

suodatusominaisuudet ovat vaikeat tai erittäin vaikeat. Ligniiniä sisältävien lietteiden suodatus on vaikeaa kokoonpuristuvuuden ja korkean keskimääräisen suodatusvastuksen takia (Johansson et al. II).

Mahdollisia suodatuslaitteita lignoselluloosaetanolin tuotannossa jatkuvatoiminen nauhasuodatin (continuous belt press), kynttiläsuodatin (candle filter) ja painelehtisuodatin (pressure leaf filter). Lisäksi yksi mahdollinen suodatuslaite on suodatin, jossa suodatuskammion tilavuutta voidaan muuttaa (variable chamber filter). Jatkuvatoimisilla suodattimilla saadaan suurempi tuotantokapasiteetti mutta erotusprosessi ei ole yhtä tehokas kuin erätoimisilla suodattimilla. Lisäksi tehokkaan kakun pesun suoritus jatkuvatoimisissa suodattimissa on vaikeaa toteuttaa. Koska lignoselluloosaetanolin tuotannossa neste täytyy saada suodatuksessa mahdollisimman hyvin lietteestä talteen ja suodatuskakusta mahdollisimman kuiva, ovat erätoimiset suodatuslaitteet paras vaihtoehto kiintoaine-neste-erotuksen kannalta. Kuitenkin koska hydrolysoidun massan suodatusominaisuudet ovat huonot, suodatuslaitteille vaadittaisiin erittäin suuri pinta-ala tuotettaessa lignoselluloosaetanolia suuressa mittakaavassa. Kakun paksuus suodatuslaitteessa täytyy myös pitää alhaisena kakun kokoonpuristuvuuden takia (Rushton et al. 1996). Kokoonpuristuvuuden takia myös suodatusprosessin skaalaus suurempaan mittakaavaan on monimutkaista, ja kustannukset suodatuslaitteille saattavat nousta erittäin korkeaksi (Johansson et al. I).

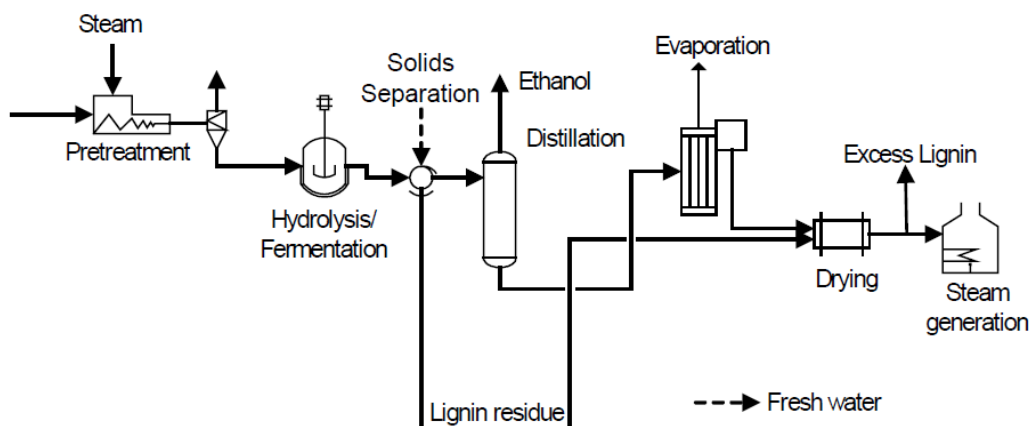
Suodatusprosessin sekä kakun pesun jälkeen suodatuskakku sisältää vielä nestettä, joka tulee poistaa ennen suodatuskakun jatkokäsittelyä. Nesteenpoistoon voidaan käyttää kaasupuhallusta tai mekaanista nesteenpoistoa. Kaasupuhalluksessa suodatuskakkuun puhalletaan ilmaa tai inerttiä kaasua, jolloin kakussa oleva neste saadaan poistettua. Mekaanisessa nesteenpoistossa suodatuskakkua puristetaan mekaanisesti kasaan esimerkiksi täytettävällä läpäisemättömällä kalvolla, jolloin kakussa oleva neste saadaan erotettua. Nesteenpoisto voidaan myös suorittaa muuttuvakammiosuodattimessa, jossa suodatusprosessi voidaan keskeyttää

halutussa pisteessä ja suorittaa nesteen poisto mekaanisesti puristamalla (Rushton et al. 1996).

Membraanisuodatus on toinen vaihtoehto tavalliselle painesuodatukselle. Membraanisuodatuksessa suodatusväliaineena käytetään suodatuskalvoja, jotka ovat pääasiassa valmistettu polymeereistä kuten polyamidit ja selluloosa. Lisäksi käytetään epäorgaanisista aineista ja keraamisista aineista valmistettuja kalvoja. Usein kalvot ovat komposiittikalvoja, eli ne koostuvat useista eri materiaaleista. Membraanisuodatus voidaan jakaa mikro-, ultra- ja hypersuodatukseen ja ne pystyvät erottamaan partikkeleita joiden halkaisija vastaavasti on $10\ \mu\text{m}$, $0.1\ \mu\text{m}$ ja $0.005\ \mu\text{m}$ (Rushton et al. 1996). 80 % hydrolysoidun massan partikkeleista on kokovälillä $3\text{-}40\ \mu\text{m}$, joten mikro-suodatus ja ultrasuodatus ovat varteenotettavat vaihtoehdot (Johansson et al. I).

4.4 Hydrolysoidun massan membraanisuodatus

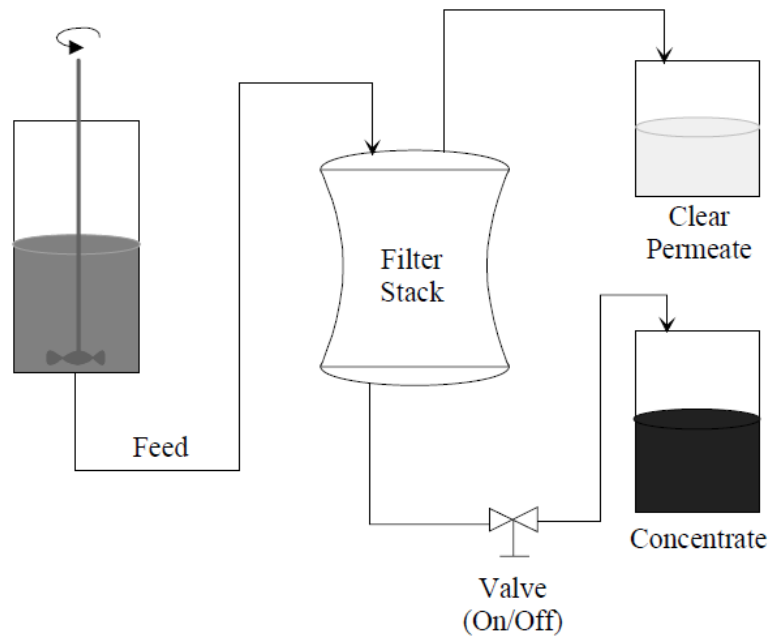
Lignoselluloosaetanolin valmistuksessa käytettävät suodatuslaitteet ovat vielä kehitysasteella ja suuren mittakaavan tuotantoon tarvittavia laitteita ei ole vielä käytössä. Hydrolysoidun massan suodatusta pienemmillä membraanilaitteilla ovat tutkineet Galbe et al. laitteiston mittakaava oli noin 100 l. Galbe et al. (2010) tutkivat SSF-prosessin läpikäyneen massan suodatusta käyttäen membraanisuodatusyksikköä, jonka huokoskoko oli $0.2\ \mu\text{m}$. Lähtömateriaalina Galbe et al. (2010) käyttivät kuusipuuta (*Picea abies*).



Kuva 10 Galbe et al. ehdottama yksinkertaistettu prosessikaavio puusta etanoliksi tuotantoon

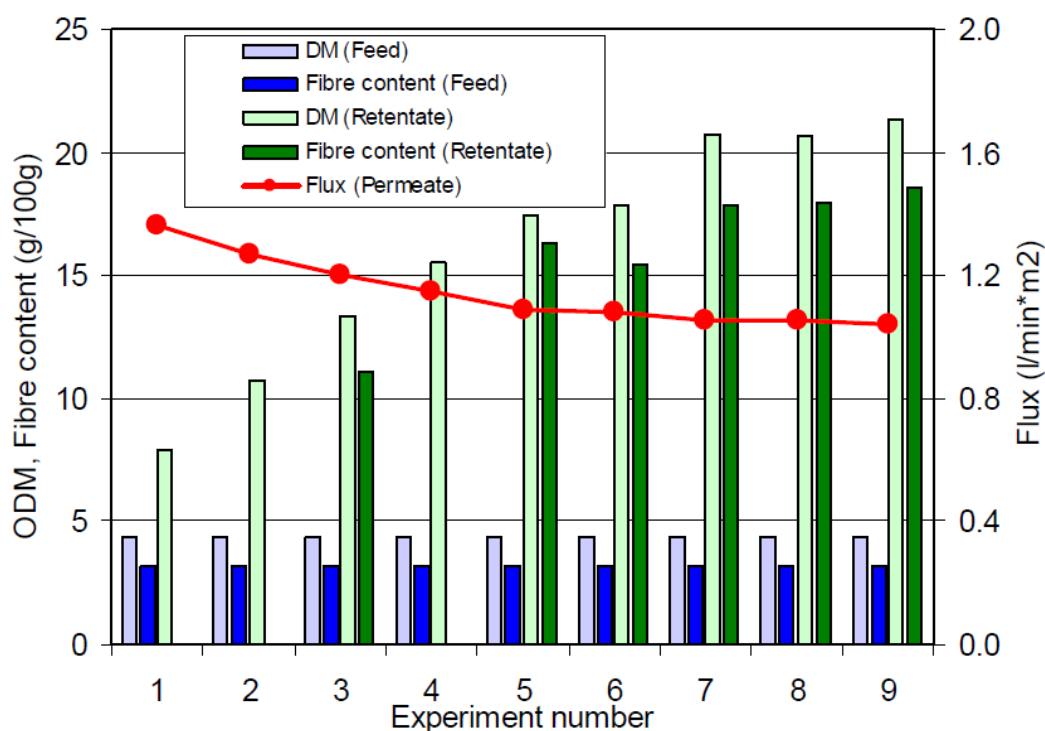
Galbe et al. (2010) tutkimuksessa käytetty kuusi pilkottiin aluksi lastuiksi, joiden koko vaihteli välillä 2 – 10 mm. Tämän jälkeen materiaali kyllästettiin rikkidioksidilla ja tämän jälkeen esikäsiteltiin höyryllä 215 °C lämpötilassa. Esikäsitelty massa siirrettiin 100 litran astiaan ja laimennettiin 5 % kuitupitoisuuteen. PH säädettiin arvoon 5 kiinteällä kalsiumhydroksidilla ja pidettiin samalla tasolla käyttäen 30 p-% natriumhydroksidia. Hiiva lisättiin 5g/L lietettä, sellulaasia lisättiin 0.23 g/g kuitua ja β -glukosidaasia lisättiin 0.05 g/g kuitua. Hydrolyysi ja samanaikainen fermentointi suoritettiin 37 °C lämpötilassa 72 tunnin ajan. Käsitelty massa säilytettiin 4 °C lämpötilassa ennen suodatusta.

Galbe et al. (2010) tutkimuksessa käsitellyn massan suodatukseen käytettiin membraanisudatusyksikköä VSEP (Vibratory Shear Enhanced Processing). Yksikössä oli 38 membraania, suodatuspinta-alan ollessa 1.57 m² ja huokosten koko membraaneissa oli 0.2 μ m. Tärkeä lisäominaisuus VSEP-yksikössä, joka erottaa sen tavallisista membraanisudatusyksiköistä, on voimakas ravistelu, jonka alaisuudessa yksikkö toimii. Ravistelun vaikutuksesta syntyy voimakas leikkausvoima, joka vähentää kiintoaineen virtausta suodokseen ja helpottaa kiintoaine-neste-erotusta. Lisäksi ravistelu helpottaa nesteen virtausta membraaniyksikön läpi.



Kuva 11 Hydrosyloidun ja fermentoidun massan suodatukseen käytetyn VSEP-membraaniyksikön virtauskaavio (Galbe et al. 2010)

Kuvassa 11 on esitetty virtauskaavio VSEP-yksikölle jota Galbe et al. (2010) käyttivät suodatuksessa. Suodatusprosessia ajettiin siten, että suodos virtaa jatkuvasti pois yksiköstä ja kiintoaine virtaa ulos vain, kun venttiili avataan. Venttiili ei ollut koko ajan auki, vaan se avattiin tietyin väliajoin. Venttiilin ollessa kiinni yksikköön alkaa kertyä kiintoainetta, joka tyhjennettiin tietyn ajan kuluttua. Tyhjennyssyklin aikaa vaihdeltiin välillä 1-9 min, suodatus suoritettiin 25 °C lämpötilassa.



Kuva 12 Hydrosyloidun ja fermentoidun massan suodatuskokeiden tulokset käyttäen VSEP-membraaniyksikköä, kuitupitoisuuden ollessa 3 %, yhdeksällä eri tyhjennyssyklillä vaihdellen välillä 1–9 min ja lämpötilan ollessa noin 25 °C (Galbe et al. 2010)

Kuvassa 12 on esitetty Galbe et al. (2010) tutkimuksen VSEP-membraaniyksikön suodatuskokeiden tulokset. Kuvasta nähdään että suodosvirta laskee arvosta noin $1.4 \frac{l}{min \cdot m^2}$ arvoon $1.1 \frac{l}{min \cdot m^2}$, kun tyhjennyssyklin arvo kasvatetaan minuutista yhdeksään minuuttiin. Virtausmäärä ei ole kovin suuri pinta-alaan nähden, joten erotuksen skaalaaminen teolliseen tuotantoon vaatii suuren suodatuspinta-alan. VSEP-yksiköllä suoritettu suodatus on kuitenkin tehokkaampaa kuin käytettäessä tavallista painesuodatusta. Galbe et al. (2010) suorittivat myös vertailun vuoksi suodatuskokeita samalla massalle käyttäen Labox 25 minipainesuodatinta (mini press filter) 4 barin paineessa ja suodatettavan materiaalin kuitupitoisuuden ollessa 3 %. Labox suodattimella suodoksen virtausmääräksi saatiin $0.6 \frac{l}{min \cdot m^2}$, joka on noin puolet VSEP-yksikön virtausmäärästä. Suodokseksi VSEP-yksikössä saatiin kirkas neste, joka ei sisältänyt lainkaan kiintoainepartikkeleita. Suodatetun lietteen kiintoainepitoisuus saatiin kasvatettua lähes kuusinkertaiseksi

alkuperäisestä syötöstä, tyhjennyssyklin ollessa 9 minuuttia. VSEP-yksikön huokosten koko oli $0.2 \mu\text{m}$, joka on hieman liian pieni tarvittavaan erotukseen, joten suodoksen virtausmäärä on pieni. Huokoskoko kasvatamalla arvoon $2 \mu\text{m}$ voitaisiin saavuttaa suurempi suodosvirta siten, että erotusprosessi ei silti muutu huonommaksi (Galbe et al. 2010). $2 \mu\text{m}$ olisi riittävä huokoskoko tehokkaan suodatuksen saavuttamiseksi, koska Johansson et al. I mukaan käsitellyn lignoselluloosamateriaalin 80 % partikkeleista on kokovälillä 3-40 μm . Siitä huolimatta loput 20 % voi sisältää niin pienikokoisia partikkeleita, että suodatus on hyvin vaikeaa.

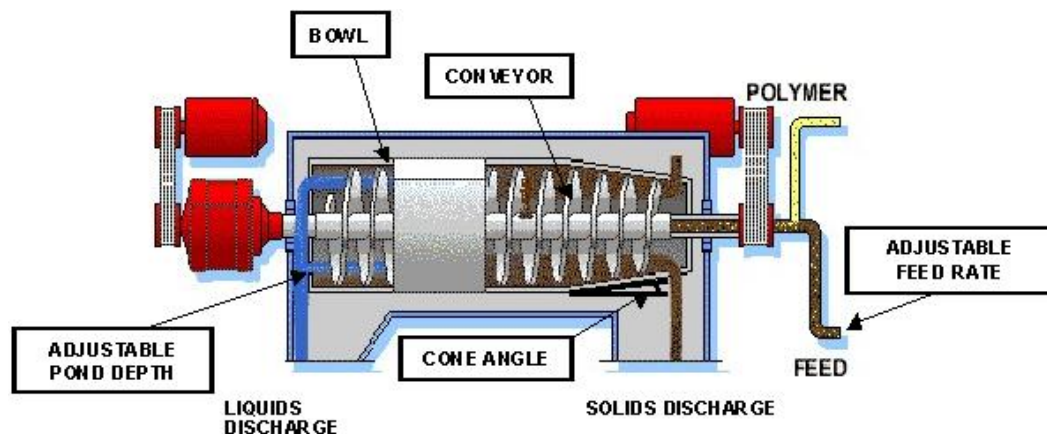
5 Sentrifugointi

Sentrifugointiprosessissa erotusprosessin ajava voima on painovoima sekä pyörimisliikkeen aiheuttama keskipakovoima, joka voi olla monituhatkertainen verrattuna painovoimaan, joten painovoiman merkitys on yleensä mitätön. Erotusvoima on riippuvainen partikkelin kulmanopeudesta sentrifugissa. Sentrifugointiin perustuva kiintoaine-neste-erotus voidaan jakaa laskeutukseen ja suodatukseen. Laskeutuslaitteissa on kiinteä linkouskammio, kun taas sentrifugisuodattimissa on rei'itetty linkouskammio. Laskeutuslaitteissa kammion reunalle muodostuu lietteessä olevista kiintoainepartikkeleista kiintoainekakku ja lietteessä oleva neste jatkaa kulkuaan laitteen läpi. Sentrifugisuodattimissa neste virtaa kiintoainekakun ja rei'itetyn linkouskammion seinän läpi (Rushton et al. 1996).

5.1 Laskeutuslingot

Laskeutuslingot voidaan jakaa kolmeen kategoriaan: jatkuvatoimisiin, puolijatkuvatoimisiin ja erätoimisiin linkoihin. Teollisen mittakaavan prosesseihin ja korkean kiintoainepitoisuuden omaavien lietteiden erotukseen parhaiten soveltuvia laitteita ovat jatkuvatoimiset laitteet kuten dekanterilinko. Dekanterilingolla voidaan saavuttaa erotusvoima, joka on 2000-5000-kertainen

verrattuna painovoimaan ja kiintoaineen poisto on toteutettu lingon sisällä olevalla kuljetinruuvilla (Rushton et al. 1996).



Kuva 13 Kiintoaineen poistoruuvilla varustetun dekantterilingon leikkauskuva ja yksinkertaistettu virtauskaavio (Galbe et al. 2010)

Kuvassa 13 on esitetty dekantterilingon toimintaperiaate. Toiselta puolelta linkoa syötetään liete, josta halutaan erottaa neste. Lingon pyöriessä lietteessä oleva neste jatkaa kulkuaan lingon keskiosassa kiintoaineen muodostaessa kiinteän kerroksen kammion reunoille. Neste kerääntyy lingon päässä olevaan nestealtaaseen. Lingon sisällä oleva kuljetinruuvi pyörii hieman hitaammin kuin sitä ympäröivä kammio ja siirtää kiintoainetta pois nestealtaasta kohti kiintoaineen ulosottoa. Nestealtaan ylite poistuu syöttöpuolen vastakkaiselta puolelta (Rushton et al. 1996) Dekantterilingon syöttöön voidaan lisätä flokkulointiainevirta erotuksen parantamiseksi (Galbe et al. 2010)

5.2 Hydrolysoidun massan linkous

Galbe et al. (2010) ovat tutkineet hydrolysoidun massan kiintoaine-neste-erotusprosessin toteuttamista käyttäen kuvan 13 mukaista dekantterilinkoa. Syöttövirta linkoon vaihteli välillä 25-800 kg/h ja kokeeseen käytetty liete oli samalla tavalla valmistettua kuin kappaleessa 4.4 on esitetty. Käytetty linko oli *Alfa Laval/Sharpless P600* ja lingon pyörimisnopeus oli 5300 rpm. Kaikilla syöttövirroilla saavutettiin noin 70 % kiintoaineen talteenotto konsentroituu

lietevirtaan. Konsentroidun lietevirran kuiva-ainepitoisuudeksi saadaan alhaisilla syöttönopeuksilla noin 20 %. Syöttövirran kasvaessa kuiva-ainepitoisuus laskee alle viiteen prosenttiin. Tästä voidaan päätellä, että korkeammilla syöttövirran arvoilla kiintoainepartikkelien laskeutumisnopeus on liian pieni tehokkaan erottamisen toteuttamiseksi dekanterilingossa. Lingosta poistuva nestevirta sisältää kokeiden perusteella edelleen huomattavan määrän kiintoainetta, joka jatkaa kulkuaan seuraaviin prosessivaiheisiin ja voi aiheuttaa ongelmia, esimerkiksi lämmönsiirtopintojen likaantumista tislauskolonnissa.

Burke et al. (2010) suorittamien laboratoriotutkimuksien perusteella skaalattaessa laboratoriotulokset ylöspäin voitaisiin teollisen mittakaavan dekanterilingolla, *Alfa Laval/SG2-400*, saavuttaa 0.7 % kiintoainepitoisuus erotettuun nestevirtaan. Lingon kapasiteetiksi saataisiin tässä tapauksessa 1500 L/h hydrolysoitua lietettä. Skaalauksen tulokset ovat vain arvioita, jotka ovat laskettu laboratoriotutkimusten perusteella.

5.3 Linkouksen tehostaminen flokkulointiaineilla

Kuten suodatuksessa niin myös linkousprosesseissa kiintoaine-neste-erotusta voidaan tehostaa huomattavasti käyttämällä flokkulointiaineita. Flokkulointiaineet sitovat lietteessä olevat partikkelit isommiksi agglomeraateiksi, jolloin niiden laskeutumisnopeus lingossa kasvaa huomattavasti (Rushton et al. 1996).

Galbe et al. (2010) suorittamissa tutkimuksissa selvitettiin myös flokkulointiaineiden vaikutusta hydrolysoidun lietteen linkouksessa. Käytetty flokkulointiaine oli kationinen polymeeri *Cytec Superfloc C-494*, ja sitä lisättiin niin, että sen pitoisuus lietteessä oli 100 ppm. Flokkulointiaineen lisäyksellä saavutettiin huomattavasti parempi kiintoaineen talteenotto konsentroiduun lietevirtaan. Jo alhaisilla syöttövirran arvoilla saavutetaan 90 % kiintoaineen talteenotto konsentroiduun virtaan, ja syöttövirtaa kasvatettaessa saavutetaan jopa 100 % kiintoaineen talteenotto konsentroiduun lietevirtaan. Kuitenkin flokkulointiaineen lisäyksellä on myös negatiivinen vaikutus linkousprosessiin. Käytetty polymeeri laski konsentroidun lietevirran kiintoainepitoisuutta. Syynä

tähän on polymeerin kyky sitoa itseensä vettä ja muodostaa näin hyytelömäinen liete, joka on vahvasti hydrofiilinen. Flokkulointiainetta käytettäessä konsentroidun lietevirran kiintoainepitoisuus laskee alle 10 %:iin jo alhaisilla syöttövirran arvoilla.

Burke et al. (2010) tutkivat myös flokkulointiaineiden vaikutusta laskeutusprosessin tehostamiseksi. Parhaimmaksi flokkulointiaineeksi osoittautui Kemiran polyelektrolyytti C1592 annostuksella 500-1000 mg/L. Laboratorioskaalan kokeiden perusteella käytettäessä teollisen mittakaavan dekantterilinkoa voitaisiin saavuttaa 0.7 % kiintoainepitoisuus erotettuun nestevirtaan ja kasvattaa lingon kapasiteetti arvosta 1500 L/h arvoon 18 000 L/h. Flokkulointiaineella voidaan kasvattaa huomattavasti kiintoaineen laskeutumisenopeutta. Tutkimustulosten perusteella saavutettaisiin 12-kertainen parannus lingon kapasiteettiin. Myös tässä tutkimuksessa flokkulointiaineen lisäyksellä on negatiivisia vaikutuksia. Muodostuneeseen kiintoaineeseen sitoutuu enemmän vettä ja kiintoainevirran kiintoainepitoisuus laskee. Näin ollen myös sokerien saanto pienenee flokkulointiaineen lisäyksen takia.

6 Suodatuksen ja linkouksen vertailu

Suodatus ja linkous ovat pääasialliset menetelmät lignoselluloosaetanolin tuotannossa hydrolysoidun massan kiintoaine-neste-erotuksen toteuttamiseen teollisessa mittakaavassa. Kummallakin vaihtoehdolla on omat etunsa ja haittansa, joten optimaalisen laitteen valinta on tärkeää. Suodatus- ja linkousprosesseja vertailtaessa on otettava huomioon erotetun nestevirran kiintoainepitoisuus, kiintoainevirran koostumus, tuotantokapasiteetti, laitekustannukset ja sokerien/etanolin saanto (Burke et al. 2010).

Dekantterilingon etuina ovat jatkuvatoimisuus ja nopea nesteenpoisto lietteestä. Laite on vankkarakenteinen, helppo käyttää ja se voi käsitellä lietettä suuressa mittakaavassa. Haittapuolena lingossa on suhteellisen pieni kiintoainepitoisuus konsentroidussa lietteessä ja kiintoaineen päätyminen nestevirtaan joissain tapauksissa (Galbe et al. 2010). Toinen haittapuoli lingossa on korkeat

apuainekustannukset, jotka johtuvat flokkulointiaineen tarpeellisuudesta linkousprosessin toteuttamiseksi (Burke et al. 2010).

Myös suodatusta voidaan käyttää hydrolysoidun lignoselluloosamateriaalin kiintoaine-neste-erotukseen. Haittana suodatuksessa on suodatusväliaineen, etenkin mikro- ja ultrasuodatuksessa, likaantuminen suodatuksen seurauksena, jolloin se on vaihdettava uuteen tai regeneroitava tiheästi (Burke et al. 2010). Hydrolysoidun lietteen tehokkaan jatkuvatoimisen suodatuksen toteuttaminen on haastavaa, ja panostoimisilla suodattimilla teollisen mittakaavan tuotanto vaatii huomattavan pinta-alan. Esimerkiksi jos halutaan tuottaa 100 m³/päivä suodosta painekehyssuodattimella (frame filter press) vaikeasti suodatettavasta lietteestä, $\alpha_{av}=10^{13}$ m/kg, vaadittava suodatuspinta on noin 600 m². Tämän perusteella laitekustannukset teollisessa mittakaavassa nousevat korkeiksi (Rushton et al. 1996).

Sokerien saanto erotettuun nestevirtaan riippuu paljon siitä, kuinka korkea kiintoainepitoisuus tuotetulla kiintoaineosuudella on. Koska dekanterilingolla saavutetaan yleisesti vähän alhaisempia kiintoainepitoisuuksia tuotettuun kiintoaineosuuteen kuin suodatuksessa, on myös sokerien saanto pienempi kuin suodatuksessa. Suodatuksessa voidaan saavuttaa 10-20 % korkeampi sokerien saanto kuin jos käytettäisiin linkousta (Burke et al. 2010). Kiintoainepartikkelien virta suodokseen on myös otettava huomioon kiintoaine-neste-erotusprosessien vertailussa. Käytettäessä ultrasuodatusta voidaan suodosvirta saada täysin puhtaaksi kiintoainepartikkeleista, jolloin kaikki lietteessä oleva kiintoaine saadaan talteen konsentroiduun lietevirtaan. Kummassakin tapauksessa, suodatuksessa ja linkouksessa, konsentroidu lietevirta sisältää huomattavan osuuden nestettä, joka tulee poistaa ennen jatkokäsittelyä. Nestettä voidaan poistaa haihduttamalla tai mekaanisella nesteen poistolla (Galbe et al. 2010).

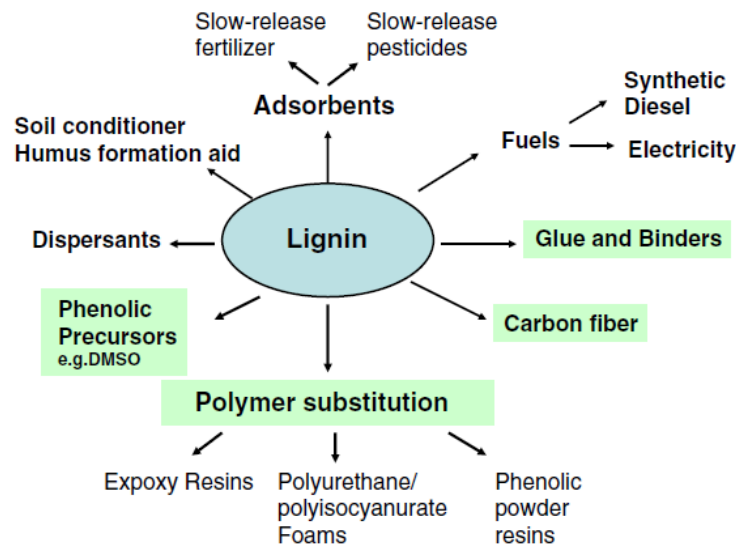
Suodatusta ja linkousta voidaan tehostaa käyttämällä flokkulointiaineita. Parempi hyöty flokkulointiaineista hydrolysoidun massan kiintoaine-neste-erotuksessa on suodatukselle. Flokkulointiaineille voidaan suodatuksen kapasiteetti kasvattaa jopa 40-kertaiseksi alkuperäisestä, kun linkouksella saavutettaisiin vain 12-

kertainen kapasiteetti. Flokkulointiaineiden avulla voidaan nestevirtaan jäävän kiintoaineen määrä vähentää kymmenesosaan alkuperäisestä (Burke et al. 2010).

7 Erotetun ligniinin käyttömahdollisuudet

Hydrolysoidun massan kiintoaine koostuu pääasiassa ligniinistä ja muuttumattomasta selluloosasta ja se käytetään yleensä kiintoaine-neste-erotuksen ja kuivauksen jälkeen sähkön, lämmön tai höyryntuotantoon, koska sillä on korkea lämpöarvo (Suokko 2010). Erotetulla kiintoaineella on myös samanlaiset palamisominaisuudet kuin puupölyllä, kun käytetään polttokattilaa normaali ilmanpaineessa. Kasvihuonekaasupäästöjen kannalta paras vaihtoehto ligniinin käytölle on sähkön ja lämmön yhteistuotanto (Eriksson 2005).

Lignoselluloosaetanolin tuotanto teollisessa mittakaavassa vaatii korkean pääomasijoituksen ja sen käyttökustannukset ovat korkeat. Lisäksi hintaero lähtömateriaalin ja tuotteen välillä on pieni, jolloin kate tuotteesta on lähes olematon. Lignoselluloosaetanolin tuotantolaitoksen taloudellisuutta voidaan parantaa, jos tuotetaan etanolin lisäksi muita arvokkaita kemikaaleja. Tällä tavalla voitaisiin moninkertaistaa yhdestä tonnista lignoselluloosamateriaalia saatava tuotto. Arvokkaiden sivutuotteiden valmistusta toteutetaan esim. öljynjalostamoilla joissa tuotetaan bensiinin ja dieselin ohella lukematon määrä muita kemikaaleja. Myös maakaasuteollisuudessa voidaan jalostaa arvokkaita sivutuotteita kuten etyleeniä, jolla on parempi myyntihinta kuin metaanilla. Kuvassa 14 on esitetty kaavio ligniinin käyttömahdollisuuksista eri kemikaalien valmistuksessa. (Zhang 2008).



Kuva 14 Mahdolliset kemikaalit joita ligniinistä voidaan jalostaa, varjostetuilla kemikaaleilla on korkein myyntihinta (Zhang 2008)

Puhtaasta ja korkealaatuisesta ligniinistä voitaisiin jalostaa arvokkaita kemikaaleja kuten hartseja, liimoja ja hiilikuitua. Maatalouden käyttöön ligniinistä voitaisiin valmistaa hitaasti vapautuvia lannoitteita ja UV-valon vaikutuksesta vapautuvia hyönteismyrkkyjä. Myös puhtaasta hemiselluloosasta voitaisiin valmistaa arvokkaita kemikaaleja kuten liima-aineita, emulgointiaineita ja stabilisointiaineita. (Zhang 2008)

Jotta ligniinistä ja hemiselluloosasta voitaisiin valmistaa kemikaaleja, tulisi lignoselluloosamateriaali pilkkoa eri ainesosiin. Selluloosa käytettäisiin etanolin tuotantoon ja erotettu ligniini ja hemiselluloosa käytettäisiin arvokkaiden kemikaalien valmistukseen. Teknologia tähän tarkoitukseen on yhä kehityksen alla mutta tulevaisuuden biojalostamoissa bioetanolin ohella tuotetut kemikaalit voivat vaikuttaa laitoksen kannattavuuteen huomattavasti. (Zhang 2008)

8 Yhteenveto ja johtopäätökset

Lignoselluloosaetanoli on yksi vaihtoehto korvaamaan fossiilisia polttoaineita, perinteisen tärkkelys- ja sokeripitoisista materiaaleista valmistetun bioetanolin ohella. Kestävän kehityksen kannalta on tärkeää löytää uusiutuvista lähteistä peräisin oleva polttoaine, jonka tuotanto on ympäristöystävällistä ja taloudellista. Lignoselluloosaetanolin tuotantoprosessi on monimutkainen ja sisältää useita eri erotusprosesseja. Näiden erotuksien toteuttaminen tehokkaasti ja taloudellisesti on ratkaisevan tärkeää suuren mittakaavan tuotannossa. Etenkin kiintoaine-neste-erotuksen suorittaminen hydrolyysin jälkeen on teknisesti haastavaa ja asettaa paljon vaatimuksia käytettäville laitteille.

Ligniini-pitoisen lignoselluloosalietteen suodatus hydrolyysin tai fermentoinnin jälkeen on vaikeaa korkean kakun ominaisvaston ja kakun kokoonpuristuvuuden takia. Lisäksi fermentoitu materiaali sisältää myös hiivaa, joka vaikeuttaa erotusprosessia. Suodatuksen tehostamiseksi ja tarvittavan suodatuspinta-alan pienentämiseksi on liete esikäsiteltävä ennen suodatusta. Mahdollisia esikäsitelyjä ovat flokkulointiaineiden käyttö, suodatusapuaineiden käyttö ja lämpökäsittely. Esikäsitelyjen avulla voidaan suodatuksesta tehdä taloudellisempaa ja teknisesti helpommin toteutettava. Lisäksi nestevirtaan päätyvien kiintoainepartikkelin osuutta voidaan pienentää huomattavasti. Suodatuksella ja etenkin membraanisuodatuksella voidaan saavuttaa kiintoainepartikkeleista vapaa suodos. Kuitenkin membraanisuodatuksessa kalvojen likaantuminen ja tukkeutuminen suodatuksen aikana vaikeuttavat prosessin suorittamista ja skaalaus suureen mittakaavaan on hankalaa.

Ligniini-pitoisen lignoselluloosalietteen kiintoaine-neste-erotus linkouksella on myös vaikeaa, mikä johtuu lietteen ominaisuuksista. Kiintoainepartikkelien hitaasta laskeutumisnopeudesta johtuen, on flokkulointiaineiden käyttö linkouksessa tehokkaan erotuksen saavuttamiseksi suotavaa. Jatkuvatoimisella dekanterilingolla voidaan saavuttaa suurempi lietteen käsittelykapasiteetti kuin suodatuslaitteilla mutta kiintoainepitoisuus nestevirrassa linkouksen jälkeen on

suurempi kuin suodatuksen jälkeen. Erotetun kiintoaineosuuden nestepitoisuus on kummassakin tapauksessa, linkous tai suodatus, samaa luokkaa.

Kiintoaine-neste-erotuksen toteuttaminen suodattamalla tai linkoamalla on vaikeaa, ja erotettu kiintoaineisuus sisältää vielä runsaasti nestettä, joka on poistettava ennen lopullista kiintoaineen hyödyntämistä. Ligniini-pitoisen lietteen kiintoaine-neste-erotuksen toteuttaminen tehokkaasti yhdellä erotuslaitteella on hankalaa, joten erotus kannattaa toteuttaa usealla peräkkäisellä laitteella. Esimerkiksi ensimmäinen erotus voitaisiin toteuttaa dekanterilingolla, jonka jälkeen nestevirta suodatettaisiin vielä membraaniyksikössä loppujen kiintoainepartikkelien poistamiseksi. Konsentroidusta lietteestä poistettaisiin mahdollisimman paljon siinä olevasta nesteestä jollain mekaanisella nesteen poistolaitteella, esim. ruuvipuristin (screw press), ennen kiintoaineen lopullista hyötykäyttöä lämmön tai sähkön tuotannossa.

Lignoselluloosaetanolin tuotanto on teknisesti haastava prosessi ja sen toteuttaminen nykyisellä teknologialla on mahdollista mutta vaikeaa. Erityisesti kiintoaine-neste-erotusprosessit vaativat vielä kehitystä, jotta lignoselluloosaetanolin tuotannosta saadaan kilpaileva vaihtoehto perinteisen bioetanolin tuotannolle. Yksi vaihtoehto pelkästään lignoselluloosaetanolia tuottavalla laitoksella on biojalostamo, jossa tuotetaan etanolin ohella useita eri kemikaaleja. Lignoselluloosaetanolin tuotannossa syntyvä kiintoaine, joka pääasiassa on ligniiniä, voidaan käyttää energiantuotantoon korkean energiasisällön takia. Kuitenkin jos ligniini saataisiin erotettua puhtaana, voitaisiin siitä valmistaa kemikaaleja, joiden myyntihinta on korkeampi kuin tuotetun etanolin. Tällä tavalla voitaisiin biojalostamon kannattavuutta parantaa ja korvata sekä fossiilisia polttoaineita että uusiutumattomia kemikaalien raaka-aineita uusiutuvalla lignoselluloosamateriaalilla ja näin tukea kestävästä kehityksestä.

Lähteet

- Balat M., Havva Balat H., Öz C., Progress in bioethanol processing, *Progress in Energy and Combustion Science* 34 (2008) 551–573
- Burke D. R., Anderson J. Gilcrease P. C., Menkhaus T. J., Enhanced solid liquid clarification of lignocellulosic slurries using polyelectrolyte flocculating agents, *Biomass and Bioenergy* (2010), doi:10.1016/j.biombioe.2010.08.053
- Cardona C.A., Sanchez O.J., Fuel ethanol production: Process design trends and integration opportunities, *Biosource Technology* 98 (2007) 2415-2457
- Cheng S., Zhu S., Lignocellulosic Biorefinery – The Future of Chemical and Energy Industry, *Bioresources* 4(2) 2009 , 456-457
- Drapcho C.M., Nhuan N.P., Walker T.H., Biofuels Engineering Process Technology, McGraw-Hill Company, United States of America, 2008
- Eriksson L.G., Combustion of Solid Waste from Wood-Based Ethanol Production, Licentiate Thesis, Luleå University of Technology, Department of Applied Physics and Mechanical Engineering, Luleå Sweden, 2005
- Galbe M., Pilcher L. and Roslander C., Separation of Solid Residues after SSF and SHF in Fuel Ethanol Production from Spruce, <http://www.vsep.com/pdf/EthanolFromSpruce.pdf>, luettu 1.11.2010
- González Alriols M., García A., Llano-ponte R., Labidi J., Combined organosolv and ultrafiltration lignocellulosic biorefinery process, *Chemical Engineering Journal* 157 (2010) 113–120
- Hahn-Hägerdal B., Galbe M., Gorwa-Grauslund MF., Liden G., Zacchi G., Bioethanol – the fuel of tomorrow from the residues of today, *Trends in Biotechnology* 162 (2006) 488-498
- Huang H.-J., Ramaswamy S., Tschirner U.W., Ramarao B.V., A review of separation technologies in current and future biorefineries, *Separation and purification Technology* 62 (2008) 1–21
- Johansson C., Lundquist K., Theliander H., Fractination of Processed Spruce wood obtained in the Production of Ethanol, *Bioresources* 4(1), 15-25, 2009
- Johansson C., Pressure and Solidosity Profiles in Cake Filtration, Ph. D thesis, Chalmers University of Technology, Gothenburg Sweden 2005,
- Johansson C., Paulsson M., Theliander H., The separation of lignin in the production of ethanol from spruce (*Picea abies*), submitted to Fuel, I

Johansson C., Theliander H., Separation of lignin after enzymatic hydrolysis of SO₂-catalyzed steam-pretreated spruce wood, submitted to the Transactions of the Filtration society, **II**

Kochergin V., Miller K., Evaluation of Target Efficiencies for Solid–Liquid Separation Steps in Biofuels Production, *Applied Biochemistry and Biotechnology* DOI 10.1007/s12010-010-9019-8

Kumar P., Barrett D.M., Delwiche M.J., Stroeve P., Methods for Pretreatment of Lignocellulosic Biomass for Efficient Hydrolysis and Biofuel Production, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009, 48, 3713–3729

Leu W., Cake Filtration, Ph. D thesis, University of Houston, Dept. of Chemical Engineering, Houston, Texas, U.S.A (1981)

Lin Y., Tanaka S., Ethanol fermentation from biomass resources: current state and prospects, *Appl Microbiol Biotechnol* 69 (2006): 627-642

Lin L.,b, Yan R., Liu Y. b, Jiang W., In-depth investigation of enzymatic hydrolysis of biomass wastes based on three major components: Cellulose, hemicellulose and lignin, *Bioresource Technology* 101 (2010) 8217–8223

Ren21, Renewable Energy Policy Network for 21st Century, Renewables 2010 Global Status Report, <http://www.ren21.net>

Rushton A., Ward A.S., Holdich R.G., Solid-Liquid Filtration and Separation Technology, 1st ed., Weinheim, 1996

Sassner P., Galbe M., Zacchi G., Techno-economic evaluation of bioethanol production from three different lignocellulosic materials, *Biomass and Bioenergy* 32 (2008) 422-430

Sanchez O.J., Cardona C.A., Trends in biotechnological production of fuel ethanol from different feedstocks, *Biosource Technology* 99 (2008) 5270-5295

Sluiter B.J., Ruiz R.O., Scarlata C.J., Sluiter A.D., Templeton D.W., Compositional Analysis of Lignocellulosic Feedstocks. 1. Review and Description of Methods, *J. Agric. Food Chem.* **58** (2010), 9043–9053

Suokko A., Lignoselluloosaetanolin ja synteetikaasusta fermentoitujen polttonesteiden teknologiatarkastelu, ISBN 978-951-38-7577-0, Helsinki, 2010, (URL: <http://www.vtt.fi/publications/index.jsp>) Luettu 2.11.2010

Svarovsky L., Solid-liquid Separation, 2nd ed, Butterworths, London, 1981

Virkajärvi I., Niemelä M.V., Hasanen A., Teir A., Cellulosic Ethanol via Biochemical Processing Poses a Challenge for Developers and Implementors, *Bioresources* 4(4) 2009, 1718-1735

Wingren A., Galbe M., Zacchi G., Energy considerations for a SSF-based softwood ethanol plant, *Bioresource Technology* 99 (2008) 2121-2131

Zhang P. Y.-H., Reviving the carbohydrate economy via multi-product lignocellulose biorefineries, *J Ind Microbiol Biotechnol* (2008) 35:367–375