LAPPEENRANNAN TEKNILLINEN YLIOPISTO
TEKNILLINEN TIEDEKUNTA
Kemiantekniikan koulutusohjelma
BJ10A0102 Kandidaatintyö ja seminaari

MÄSKIN SISÄLTÄMÄN LIGNIININ MODIFIOINTI PCD-HAPETUKSELLA

Kandidaatintyö

Ohjaajat: TkT. Marjatta Louhi-Kultanen ja TkT. Ritva Tuunila

Lappeenrannassa 26.4.2013

Jesse Tikka

Tiivistelmä

Lappeenrannan Teknillinen Yliopisto

Teknillinen tiedekunta

Kemiantekniikan koulutusohjelma

Tekijä: Jesse Tikka

Nimi: Mäskin sisältämän ligniinin modifiointi PCD-hapetuksella

Kandidaatintyö 2013

34 sivua, 3 taulukkoa, 18 kuvaa ja 0 liitettä

Työn ohjaajat ja tarkastajat: TkT. Marjatta Louhi-Kultanen ja TkT. Ritva Tuunila

Hakusanat: Kehittyneet hapetusmenetelmät, pulssitettu koronapurkaus, hydroksyyliradikaalit, otsoni

Teoriaosassa tutkittiin mäskin muodostumista oluentuotantoprosessissa, ligniiniä ja sen pilkkoutumista hapetuksella, eri kehittyneitä hapetusmenetelmiä ja hapetuksella saatavia potentiaalisia pääkomponentteja. Kehittyneissä hapetusmenetelmissä keskityttiin pääasiassa pulssitettuun koronapurkaukseen perustuvaan PCD-menetelmään (Pulsed Corona Discharge). Tutkittavana pääkomponenttina toimi glyoksyylihappo.

Työn kokeellisessa osassa tutkittiin mäskistä erotetun ligniinin pilkkoutumista PCD-hapetuksella. Tässä menetelmässä hapetus perustuu sähköpurkauksen aikana syntyvien hydroksyyliradikaalien ja otsonin muodostumiseen, jotka voivat toimia hapettimina. Kokeissa käytettiin oluentuotannosta saatua mäskiä, josta ligniiniä liuotettiin natriumhydroksidi-vesi-liuoksen avulla uuttamalla.. Tämän jälkeen liuosta käsiteltiin PCD laitteistossa. PCD-käsiteltyä tuotetta analysoitiin mittaamalla ligniinin ja aldehydien pitoisuudet siitä spektrofotometrin avulla.

Työn tarkoituksena on tutkia PCD hapetusmenetelmän soveltuvuutta mäskin sisältämän ligniinin muokkaamiseen siten, että siitä syntyvää tuotetta voitaisiin käyttää jossakin muussa sovelluksessa, kuten esimerkiksi lääkkeiden raaka-aineena lääketeollisuudessa. PCD hapetusmenetelmä on koronasähköpurkauksiin perustuva laite, jota käytetään pääasiassa vedenpuhdistuksessa hajoittamaan haitallisia orgaanisia yhdisteitä. Tämän työn perusteella ligniiniä hajosi, aldehydejä muodostui ja hapetusnäytteiden pH laski hapetusajan kasvaessa. Tämä viittasi vahvasti glyoksyylihapon muodostumiseen PCD-laitteistossa.

Abstract

Lappeenranta University of Technology

Faculty of Technology

Department of Chemical Engineering

Author: Jesse Tikka

Title: Modifying the lignin of mash by PCD-oxidation

Bachlor's Thesis 2013

34 pages, 3 tables, 18 figures and 0 appendices

Supervisors and examiners: D.Sc. Marjatta Louhi-Kultanen and D.Sc. Ritva Tuunila

Keywords: advancend oxidation process, pulsed corona discharge, hydroxyl radical, otzone

In the theoretical section the parts which were studied were the formation of mash in beer production, lignin and its degradation by oxidation, different advanced oxidation processes and the main component. The main focus on different advanced oxidation processes was on PCD-oxidation (Pulsed Corona Discharge). The main component which was studied was glyoxylic acid.

In the experimental part the degradation of lignin by PCD-oxidation which was extracted from mash was studied. In this method the oxidation is based on electrical discharges which create hydroxyl radicals and ozone that work as oxidants. In the experiments the mash which was received from beer production was handled. The mash was treated by extracting the lignin from it by a sodium hydroxide solution. After this the lignin solution was treated in a PCD electrical discharge device. The PCD-treated solution was then analyzed by measuring the concentration of lignin and aldehydes with a spectrophotometer.

The purpose of this work was to study the suitability of pulsed corona discharge for the oxidation of lignin so that the oxidized product could be used in another application such as a raw material for medical drugs. Pulsed corona discharge is a method which is mainly used for treatment of water to degrade harmful organic components. According to this work lignin was degraded, aldehydes were formed and the pH of the oxidation samples decreased during the oxidation time. This refers strongly to the formation of glyoxylic acid in the PCD-system.

Symboliluettelo

E	Systeemiin tuotu energia, kWh/m^3
P	Reaktoriin tuotu teho, kW
t	Aika, h
V	Käsitellyn näytteen tilavuus, m^3
ΔC	Ligniinin tai aldehydien alku- ja loppukonsentraatioiden erotus, g/m^3
ε	Energia tehokkuus, g/kWh

Lyhenteet

AOP	Kehittyneet hapetusmenetelmät (eng. Advanced Oxidation Process)
^{60}Co	Koboltti 60
e^-	Elektroni
FE^{2+}	Rauta(II)
FE^{3+}	Rauta(III)
$Fe(OH)^{2+}$	Rauta(II)hydroksidi
H°	Vetyradikaali
hv	Korkea jännite (eng. high voltage)
NaOH	Natriumhydroksidi
OHC-COOH	Glyoksyylihappo
O^2	Happi
O^3	Otsoni
O°	Happiradikaali

OH°	Hydroksyyliradikaali
OH^-	Hydroksidi-ioni
PCD	Pulssitettu koronapurkaus (eng. Pulsed Corona Discharge)
RH	Hiilivety
R°	Hiiliradikaali
TiO^2	Titaanidioksidi
UV	Ultraviolettisäteily
UÄ	Ultraääni

Sisällys

I KIRJALLISUUSOSA 2
1 Johdanto 2
2 Mäskin muodostuminen 3
2.1 Oluentuotannon prosessivaiheet 3
2.2 Mäskin koostumus ja käyttökohteet 4
3 Ligniini 5
4 Hapetusmenetelmien esittely 8
4.1 Yleisimmin käytetyt AOP-hapetusmenetelmät 8
4.2 Muita AOP-hapetusmenetelmiä 9
4.3 Muita hapetusmenetelmiä 12
4.4 PCD-menetelmän ja laitteiston esittely 12
5 Glyoksyylihappo 14
II KOKEELLINENOSA 16
6 Kokeiden tarkoitus 16
7 Koejärjestelyt ja mittausten suoritus 16
7.1 Mäskin käsittely 16
7.2 PCD-kokeet 17
7.3 Analyysit 19
8 Mittaustulokset ja tulosten esittely 13
9 Johtopäätökset ja tulosten tarkastelu 29
Lähteet 32

I KIRJALLISUUSOSA

1 Johdanto

Olutta on tuotettu maailmalla tuhansia vuosia. Sitä on käytetty muun muassa lääkkeenä ja maksuvälineenä. Panimoalalla liikkuu merkittävä määrä rahaa ja tästä syystä kilpailu on kovaa eri panimoiden kesken. Säästöjä pyritään tekemään esimerkiksi huomioimalla energian mahdollisimman tehokas käyttö, sekä sivuvirtojen hyödyntäminen, jotta voitaisiin kilpailla yhä haastavammilla markkinoilla, mutta myös kestävän kehityksen ja luonnonvarojen riittävyyden vuoksi. Lisäksi ympäristövaikutuksiin pyritään puuttumaan lain vaatimusten ja yrityksen vihreän imagon takia. Nykypäivän kuluttaja on entistä ympäristötietoisempi ja valitsee omat käyttöhyödykkeet yhä tarkemmin.

Oluentuotannossa syntyy sivutuotteena muun muassa ylijäävää hiivaa, sekä mäskiä, jota käytetään pääasiassa karjan ruokintaan.[1] Ylijäävää hiivaa voidaan käyttää bioetanolin tuottamiseen. Näin tehdään esimerkiksi Lahdessa, Oy Hartwall Ab:n tehtaalla.[2]

Sivutuotteena syntyvä mäski sisältää muun muassa proteiineja sekä ligniiniä, jossa on erilaisia aromaattisia yhdisteitä. Ligniini voidaan erottaa mäskistä liuottamalla mäskiä natriumhydroksidiliuoksessa ja suodattamalla liuennut ligniini kuiva-aineesta esimerkiksi seulan avulla.[3]

Työn tarkoituksena on tutkia PCD hapetusmenetelmän soveltuvuutta mäskin sisältämän ligniinin muokkaamiseen siten, että siitä syntyvää tuotetta voitaisiin käyttää jossakin muussa sovelluksessa, kuten lääkkeiden raaka-aineena lääketeollisuudessa. PCD hapetusmenetelmä on koronasähköpurkauksiin perustuva laite, jota käytetään pääasiassa vedenpuhdistuksessa tuhoamaan haitallisia komponentteja, mutta sitä voidaan käyttää myös muissa prosesseissa. Tässä työssä tutkittavana pääkomponenttina oli glyoksyylihappo. Työ koostuu teoreettisesta ja kokeellisesta osasta. Teoriaosassa esitellään mäskin muodostumista oluentuotantoprosessissa, ligniinin rakennetta, eri hapetus

menetelmiä, sekä tutkittavaa pääkomponenttia. Hapetusmenetelmissä keskitytetään pääasiassa PCD-menetelmään, jota käytetään myös työn kokeellisessa osassa. Kokeellisessa osassa mäskistä erotettua ligniiniä modifioidaan PCD-hapetuslaitteistolla ja kokeiden tulokset esitetään johtopäätöksien kanssa.

2 Mäskin muodostuminen

Mäskiä syntyy sivutuotteena oluentuotannon yhteydessä. Olutta tehdään viljasta, jossa on luonnostaan vain vähän käymiskelpoisia sokereita. Tästä johtuen viljan sisältämää tärkkelystä pitää muokata entsyymien avulla, jotta saadaan syntymään käymiskelpoisia sokereita, joita voidaan käyttää käymisvaiheessa. Olutta valmistetaan käytännössä kolmesta eri pääraaka-aineesta: mallastetusta ohrasta, vilja lisästä ja humalasta. Euroopassa käytetään oluentuotannossa viljana perinteisesti mallastettua ohraa. Lisäksi tarvitaan vettä ja hiivaa. Vesi toimii liuottimena näille raaka-aineille ja hiiva aiheuttaa alkoholikäymisen.[1,4,5]

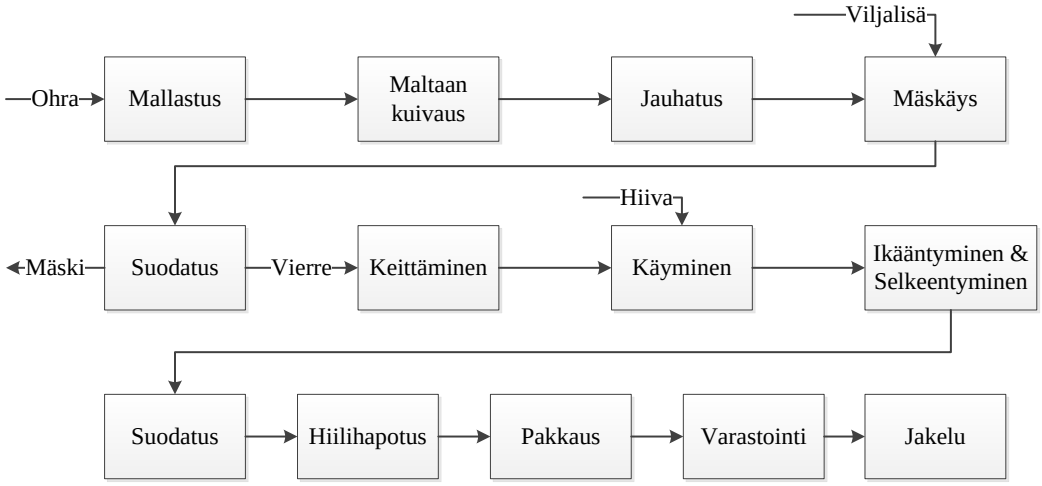
2.1 Oluentuotannon prosessivaiheet

Oluenvalmistus alkaa mallastuksella, jossa ohraa idätetään lämpötilaa ja kosteutta säätämällä. Mallastuksen aikana syntyy α- ja β-amylaasi-entsyymeitä, mitkä muokkaavat tärkkelystä käymiskelpoisiksi sokereiksi. Lisäksi mallastuksen aikana syntyy aromeita, jotka vaikuttavat lopputuotteen makuun. Ohran idätys katkaistaan kuivaamalla mallas uunissa.[1,4] Ohra on perinteisesti ollut yleisimmin käytetty raaka-aine oluentuotannossa maun vuoksi, mutta sillä on myös tiettyjä etuja eräissä vaiheissa oluentuotannossa. Esimerkiksi sen akanat toimivat hyvänä suodatusväliaineena erotettaessa vierrettä mäskistä. Syntynyt mallas esikäsitellään mäskäykseen jauhamalla idätetyt jyvät.[1]

Maltaan jauhatuksen jälkeen tapahtuu mäskäys, jossa jauhettu mallas ja viljalisä sekoitetaan veden kanssa ja seosta lämmitetään. Tällöin entsyymit alkavat muodostaa tärkkelyksestä käymiskelpoisia sokereita, jotka liukenevat veteen. Osa maltaasta voidaan korvata viljalisällä, koska maltaan sisältämät entsyymit

pystyvät muuttamaan suuremman osan tärkkelyksestä käymiskelpoisiksi sokereiksi, kuin mitä maltaassa on itsessään. Viljalisää voidaan käyttää kustannusteknisistä syistä, mutta viljalisän valinnalla voidaan vaikuttaa myös lopputuotteen makuun. Mäskäyksen aikana muodostuneet sokerit liukenevat veteen muodostaen niin sanotun vierteen, joka erotetaan mäskistä suodattamalla.[1,4,5]

Varsinainen olut tehdään vierteestä. Vierrettä keitetään humalan kanssa, joka poistaa kitkerän maun. Keittäminen katkaisee myös entsyymitoiminnan. Tämän jälkeen vierre jäähdytetään ja sen annetaan käydä hiivan avulla. Tämä tuottaa alkoholia ja hiilidioksidia. Käymisvaiheen jälkeen oluen annetaan ikääntyä ja selkeytyä kylmässä tilassa. Viimeinen vaihe oluen tuotannossa on oluen suodatus, hiilihapotus, pakkaus, varastointi ja jakelu.[1,4,5] Alla olevassa kuvassa esitetään oluttuotannon eri prosessivaiheet.



Kuva 1 Oluen tuotannon prosessivaiheet.

2.2 Mäskin koostumus ja käyttökohteet

Mäski koostuu veteen liukenemattomista aineista, jotka eivät poistu vierteen mukana seuraavaan oluentuotannon vaiheeseen. Se sisältää muun muassa proteiineja ja ligniiniä. Suuri osa mäskistä on jyvien akanoita, jotka toimivat suodatusväliaineena erotettaessa mäski nestemäisestä vierteestä. Kaikki neste ei kuitenkaan poistu vierteessä vaan osa jää mäskiin.[1]

Mäskiä on perinteisesti käytetty karjan ruokinnassa, mutta myös pienemmissä määrin leivonnassa.[1] Kestävän kehityksen ja luonnonvarojen riittävyyden kannalta onkin hyvin tärkeää, että mäskin sisältämiä hyödyllisiä ainesosia otettaisiin talteen ja hyödynnettäisiin paremmin.

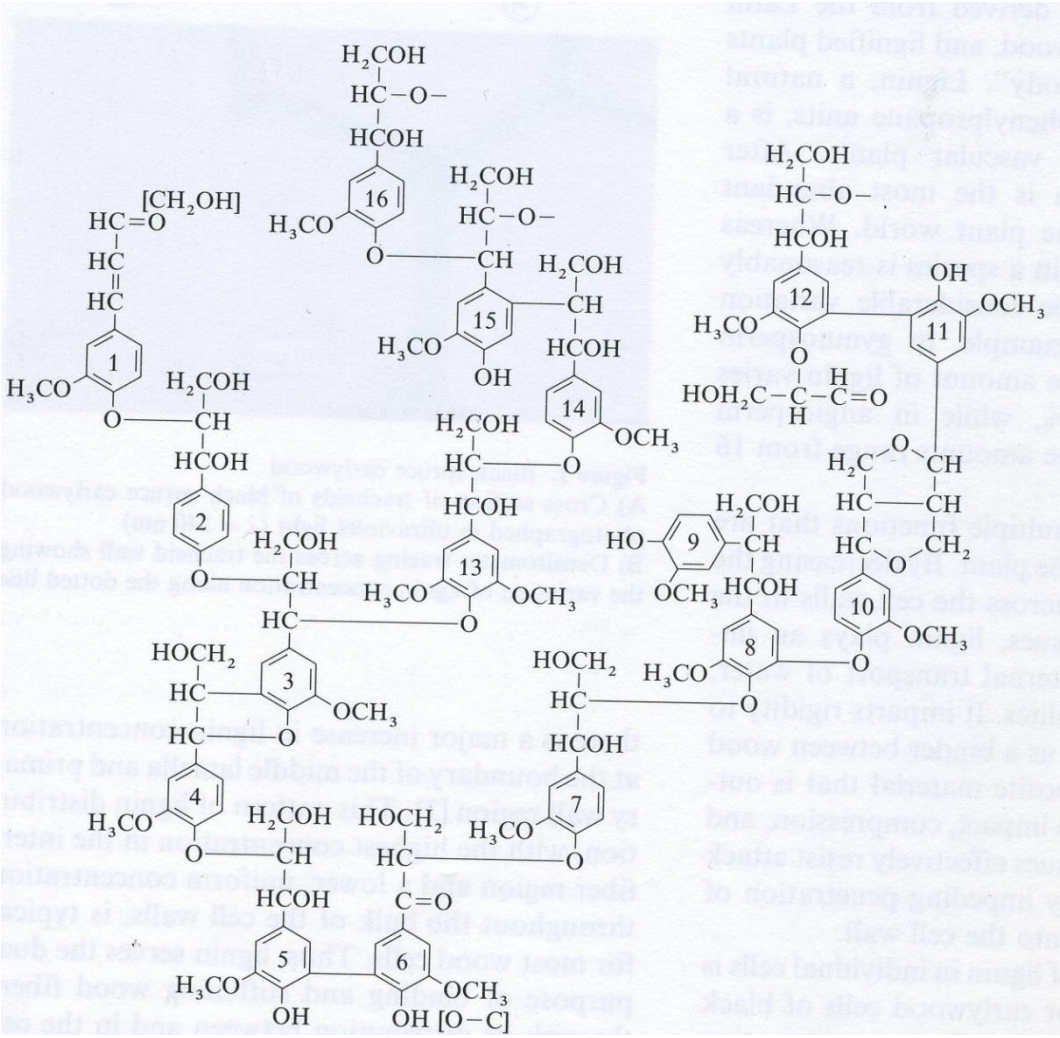
3 Ligniini

Ligniini on luonnonpolymeeri, jota löytyy kasveista. Se on polysakkaridien jälkeen toiseksi yleisin orgaaninen polymeeri. Sillä on tärkeä rooli muun muassa veden ja ravinteiden kuljettamisessa sekä tukirakenteena toimimisessa.[3] Taulukossa I on esitetty ligniinin määrä eri materiaaleissa.

Taulukko I Ligniinin määrä eri materiaaleissa.[6]

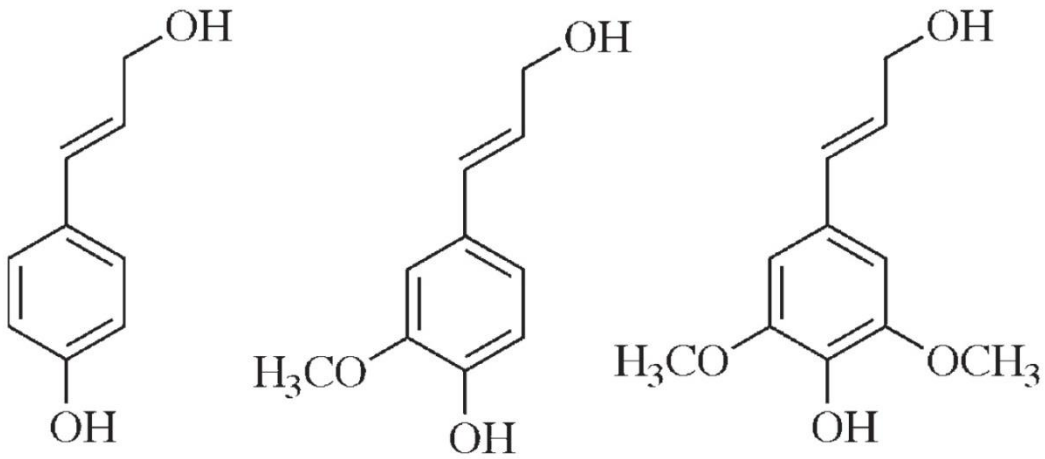
Materiaali	Ligniinin määrä [%]
Jalopuiden varret	18-25
Havupuiden varret	25-35
Pähkinöiden kuoret	30-40
Maissin tähkät	15
Ruohot	10-30
Paperi	0-15
Vehnän olki	15
Puiden lehdet	0
Puuvillasiemenien karvat	0
Sanomalehti	18-30
Jätepaperi kemiallisesta sellusta	5-10
Nautakarjan lanta	2,7-5,7

Ligniinillä ei ole yhtä ainoata rakennetta, mutta joitakin malleja ”keskivertaiselle” ligniinille on annettu. Kuitenkin joitain yhdistäviä tekijöitä eri ligniineistä löytyy, kuten esimerkiksi aromaattiset yhdisteet. Kuvassa 2 on esitetty malli kuusen ligniinille.[3]



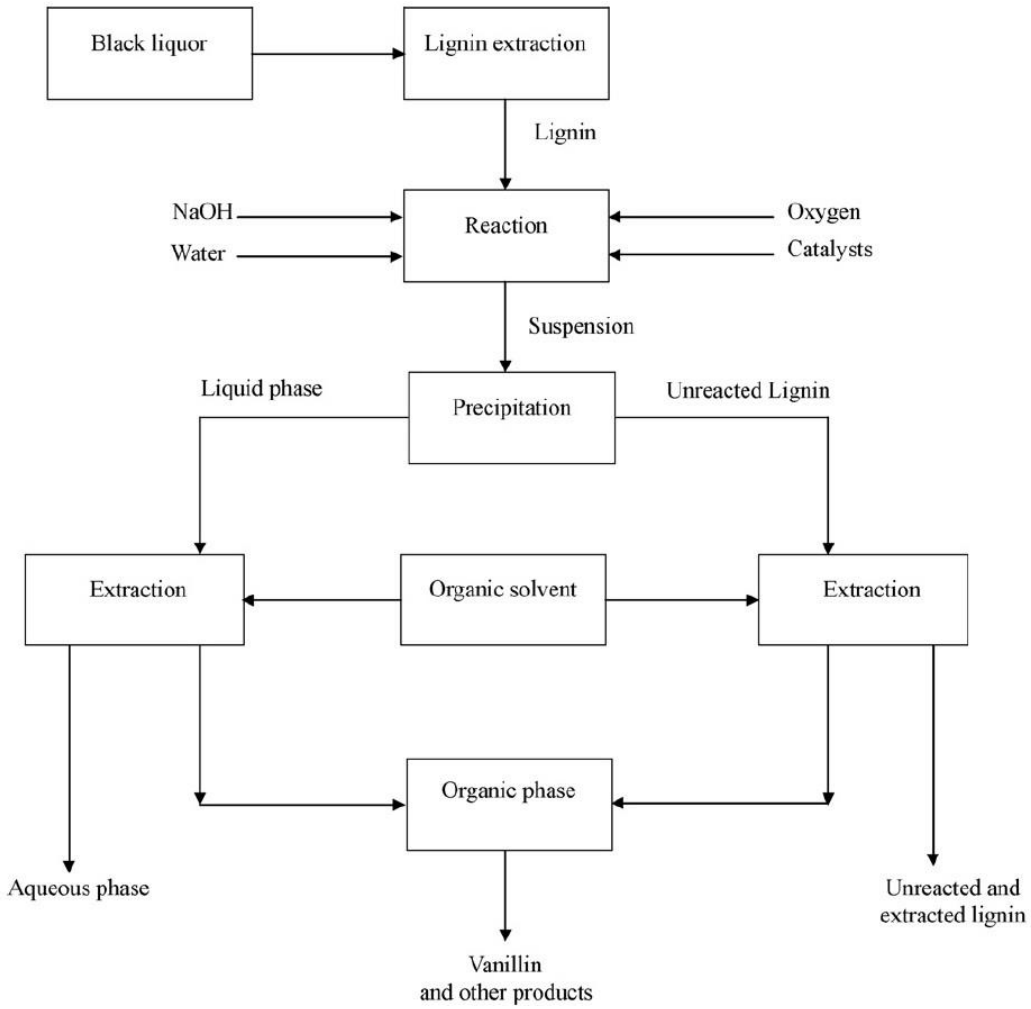
Kuva 2 Rakenteellinen malli kuusen ligniinille.[3]

Ligniini rakentuu monolignoleista, jotka ovat p-kumaryylialkoholi, koniferyylialkoholi ja sinapyylialkoholi.[7] Nämä komponentit ovat esitetty kuvassa 3.



Kuva 3 Monolignolit vasemmalta oikealle: p-kumaryylialkoholi, koniferyylialkoholi ja sinapyylialkoholi.[7]

Tällä hetkellä kaupallisesti saatavilla on kahden tyyppistä ligniiniä: Kraft-ligniiniä ja lignosulfonaattia. Lignosulfonaattia saadaan sivutuotteena sulfiittisellun keitossa ja kraft ligniiniä saadaan sivutuotteena sulfaattisellun keitossa. Ligniini on yleensä poltettu energiaksi sellutehtaalla. Lignosulfonaattia ja alkaliligniiniä on käytetty muun muassa sidosaineena levyille, vanereille, kuiduille, lasikuiduille, eläinten pelleteille, tiilelle ja malmi- ja hiili briketeille. [3] Viime vuosikymmenten aikana ligniinin käyttöä on tutkittu laajalti biopolttoaineiden ja kemiallisten raaka-aineiden tuottamiseen. Ligniinistä on valmistettu muun muassa vanilliinia, ketoneita, fenyylisiä aldehydejä, happoja ja estereitä.[6,7,8,9] Kuvassa 4 on esitetty mustalipeästä erotetun ligniinin hapetusprosessi vanilliinia tuottamiseksi.



Kuva 4 Vanilliinin tuottaminen mustalipeästä erotetusta ligniinistä.[9]

4 Hapetusmenetelmien esittely

AOP (Advanced Oxidation Processes) hapetusmenetelmillä, eli kehittyneillä hapetusprosesseilla tarkoitetaan prosesseja, joissa syntyy OH-radikaaleja riittävissä määrin, jotta niitä voidaan käyttää vedenpuhdistukseen. AOP-hapetusmenetelmät ovat myös määritelty vedenkäsittely prosesseina, joihin liittyy energian syöttöä (kemiallinen-, sähkö- tai säteilyenergia). Energian avulla ne luovat erittäin reaktiivisia välituoteradikaaleja. Nämä radikaalit toimivat päähapettimina, jotka hajottavat epäpuhtauksia.[9,10] AOP-hapetusmenetelmillä voidaan esimerkiksi puhdistaa juomavettä patogeeneistä. Klooraukseen verrattaessa eri AOP-menetelmissä ei muodostu haitallisia trihalometaani-yhdisteitä. Näiden yhdisteiden on todettu olevan ihmisen terveydelle haitallisia vaikutuksia. Lisäksi kloorin hapetuspotentiaali on heikompi, kuin hydroksyyliradikaalin ja otsonin, joita muodostuu PCD-hapetuksessa.[10,11,12,13] Taulukossa II on esitetty hapetuspotentiaalien arvoja eri hapettajille.

Taulukko II Eri hapettajien hapetuspotentiaaleja.[11]

Hapettaja	Hapetuspotentiaali [V]
Hydroksyyliradikaali	2,80
Happi (atomi)	2,42
Otsoni	2,07
Vetyperoksidi	1,77
Permanganaatti	1,67
Klooridioksidi	1,50
Kloori	1,36

4.1 Yleisimmin käytetyt AOP-hapetusmenetelmät

Yleisimmin käytetyt AOP-menetelmät ovat O_3/H_2O_2-, O_3/UV-, ja H_2O_2/UV-prosessit[9]. Näissä kaikissa on se sama tekijä, että päähapettimena toimii hydroksyyliradikaali, joka hajottaa epäpuhtauksia. Otsonia voidaan käyttää myös yksin hapetukseen, mutta on todettu, että se ei ole niin tehokasta, kuin O_3/H_2O_2-, ja O_3/UV-prosessit. Tämä johtuu siitä, että otsonin hapetuspotentiaali on

pienempi, kuin hydroksyyli radikaalin, mitä syntyy O_3/H_2O_2, ja O_3/UV prosesseissa.[10,14]

O_3/H_2O_2-menetelmässä otsoni ja vetyperoksidi reagoi keskenään muodostaen hydroksyyliradikaalin.[10,14]

$$2O_3 + H_2O_2 \rightarrow 2\mathrm{OH}^\circ + O_2 \quad (1)$$

O_3/UV -menetelmässä otsoni reagoi veden kanssa UV-säteilyn avulla muodostaen vetyperoksidia. Muodostunut vetyperoksidi muuttuu UV-säteilyn ansiosta hydroksyyliradikaaliksi. Käytetyn UV-säteilyn aallonpituus on 254 nm.[10,14]

$$O_3 + H_2O \overset{hv}{\rightarrow} H_2O_2 + O_2 \quad (2)$$

$$H_2O_2 \overset{hv}{\rightarrow} 2OH^\circ \quad (3)$$

H_2O_2/UV-menetelmässä vetyperoksidi reagoi UV-säteilyn ansiosta hydroksyyliradikaaliksi reaktioyhtälön 3 mukaisesti.[10,14]

Näiden kolmen prosessin raaka-aineina toimivat otsoni, vetyperoksidi tai molemmat näistä. Suuri haittapuoli näissä prosesseissa muodostuu raaka-aineiden kustannuksista. Lisäksi alueilla, jotka ovat kaukana isoista kaupungeista, ongelmaksi syntyy raaka-aineiden saanti vedenpuhdistuspaikalle. Joten vaihtoehtoja *O_3/H_2O_2-, O_3/UV-, ja H_2O_2/UV*-menetelmien rinnalle tarvitaan.

4.2 Muita AOP-hapetusmenetelmiä

Muita AOP-hapetusmenetelmiä ovat muun muassa Fenton-prosessi, puolijohteiden fotokatalyysi, elektrokemiallinen hapetus, märkähapetus, ultraääni säteilytys sekä radiolyysi. Fenton-prosessissa rauta(II) katalysoi tehokkaasti vetyperoksidin hajoamista kaavan 4 mukaisesti. [11,15]

$$Fe^{2+} + H_2O_2 -> Fe^{3+} + OH^- + OH^\circ \quad (4)$$

Reaktio 4 ei kuitenkaan yksinään kuvaa täysin tapahtuvaa prosessia, vaan reaktio jatkuu seuraavasti.

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \overset{-H^+}{\rightleftarrows} Fe(OOH)^{2+} \rightleftarrows Fe^{2+}\ HO_2{}^{\circ} \qquad (5)$$

$$Fe^{3+} + HO_2{}^{\circ} \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + O_2 \qquad (6)$$

Fenton-prosessia voidaan parantaa käyttämällä UV-valoa lisänä prosessissa, jolloin reaktio jatkuu seuraavasti.

$$Fe^{3+} + OH^- \rightleftarrows Fe(OH)^{2+} \qquad (7)$$

$$Fe(OH)^{2+} + hv \rightarrow Fe^{2+} + OH^{\circ} \qquad (8)$$

Puolijohteiden fotokatalyyttistä ominaisuutta voidaan käyttää hyödyksi orgaanisten yhdisteiden hajottamiseen UV-valon avulla. Fotokatalyysissä vedestä ja hapesta muodostuu $O_2{}^{\circ -}$ ja OH° radikaaleja, jotka hajottavat orgaanisia yhdisteitä. TiO_2 on eniten käytetty fotokatalyysiin, koska se on fotokatalyyttisesti aktiivisempi, kuin muut puolijohteet.[11]

Elektrokemiallista hapetusta pidetään orgaanisten yhdisteiden suorana anodihapetuksena, sillä elektroni siirtyy suoraan orgaanisesta yhdisteestä elektrodille, Tämä muodostaa kationiradikaalin, josta poistuu nopeasti protoni H^+.[11] Elektrokemiallisen hapetuksen reaktio on kuvattu reaktioyhtälössä 9.

$$RH \xrightarrow{Elektrolyysi} R^{\circ} + H^+ + e^- \qquad (9)$$

Märkähapetus on prosessi, jossa hapetusolosuhteet saavutetaan korkean lämpötilan, paineen ja veteen liuotetun hapen avulla. Lämpötila on tällöin 175 ja 325 °C:n välillä ja paine on 4 ja 20 MPa:n välillä. Prosessi voidaan toteuttaa myös olosuhteissa, jossa lämpötila ja paine ylittävät veden superkriittisen tilan. Korkea lämpötila ja paine edesauttavat hapen siirtymistä kaasufaasista nestefaasiin, jossa se hapettaa nesteeseen liuenneita orgaanisia yhdisteitä. Prosessissa voidaan käyttää katalysaattoria lämpötilan ja paineen alentamiseksi. Katalysaattoreina käytetään yleisesti metalli-ioneita. Superkriittisissä olosuhteissa vesi käyttäytyy tiheän kaasun tavalla, jolloin happi ja orgaaniset yhdisteet

liukenevat täysin veteen. Tämä johtaa orgaanisten yhdisteiden nopeaan hapettumiseen ja täten myös prosessin lämpötilan nousuun.[11,16] Märkähapetuksessa tapahtuva reaktio on kuvattu reaktiossa 10.

$$H_2O \xrightarrow{O_2, T, P} OH°, H°, O°, HO_2°, O_2, O_3, H_2O_2 \qquad (10)$$

Ultraäänisäteilytyksessä vapaita radikaaleja luodaan ultraääniaaltojen avulla vesiliuoksessa. Ultraääni aikaansaa sähköhydraulisen kavitaation nesteessä, mikä johtaa kavitaatiokuplien muodostumiseen. Kuplat kasvavat ja luhistuvat ultraäänen aiheuttaman paineaaltojen vaihtelun vuoksi. Kuplien nopea luhistuminen aiheuttaa liuoksen adiabaattisen lämmityksen, jolloin nesteessä saavutetaan paikoitellen hyvin korkeita lämpötiloja ja paineita.[11] Nämä ilmiöt aiheuttavat reaktioita nesteessä, joita on kuvattu reaktioyhtälöillä 11 ja 12.

$$H_2O \xrightarrow{UÄ} H° + OH° \qquad (11)$$

$$O_2 \xrightarrow{UÄ} 2O° \qquad (12)$$

Radiolyysi on myös yksi AOP-menetelmistä. Siinä vesiliuosta säteilytetään ionisoivalla säteillyllä. Ionisoivana säteilynä voi toimia radioaktiivisten ytimien hajoaminen (α-, β-, ja γ-säteily), kiihdytetty partikkelien säde (elektronit, protonit, deuteronit, heliumin ytimet ja raskaammat ytimet) ja sähkömagneettinen säteily (röntgen). Ionisoiva säteily johtaa monien radikaalien muodostumiseen, jotka hapettavat orgaanisia yhdisteitä vesiliuoksesta. Yleisimmin käytetyt radiolyysiprosessit veden käsittelyssä ovat koboltti-60 (γ-säteily) ja elektronikiihdyttimet (elektronisäteet).[11] Radiolyysissä tapahtuvaa reaktiota on kuvattu kaavassa 13.

$$H_2O \xrightarrow{^{60}Co} OH°, e_{aq}^{-}, H°, H_2O_2, H_2, OH^-, H^+ \qquad (13)$$

4.3 Muita hapetusmenetelmiä

Orgaanisia yhdisteitä voidaan hapettaa myös vetyperoksidin ja biokatalyyttien (entsyymit), organometallikatalyyttien ja biomimeettisten katalyyttien avulla. Lakkaasi entsyymeitä voidaan käyttää orgaanisten yhdisteiden hapetukseen. Lakkaasit ovat kuparia sisältäviä entsyymeitä, jotka voivat toimia hyvinkin korkeissa lämpötiloissa. Tämä tekee niistä tehokkaita teollisuuden prosessien kannalta, koska niitä voidaan käyttää vaativissa prosessiolosuhteissa. Lakkaasi pystyy hapettamaan fenolisia systeemeitä luomalla fenoksi-radikaalin. Fenoksi-radikaali pystyy käynnistämään ligniinin hajoamisen. Mangaaniperoksidaasi on myös entsyymi, jota voidaan käyttää biokatalyyttinä. Se hapettaa yhdisteitä käyttämällä vetyperoksidia hapettimena. Mangaaniperoksidaasi muodostaa vetyperoksidin kanssa fenoksi-radikaaleja, jotka käynnistävät ligniinin hajoamisen. Metyylitrioksorenium on yksinkertaisin organometallinen yhdiste. Se katalysoi hapettumista käyttämällä vetyperoksidia. Metalliporfyriinit ovat biomimeettisia katalyyttejä, jotka katalysoivat hapettumista myös käyttämällä vetyperoksidia.[17]

4.4 PCD-menetelmän ja laitteiston esittely

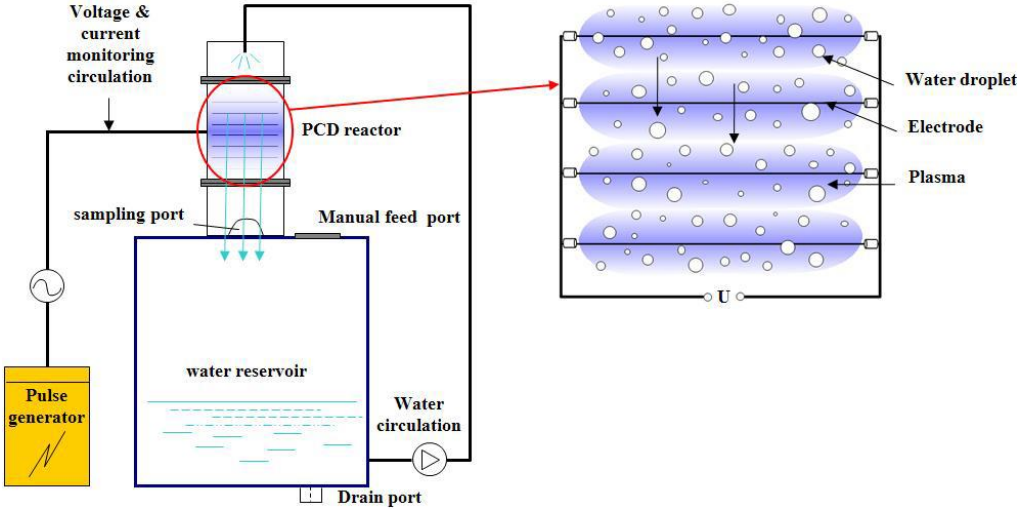
PCD-menetelmä on yksi AOP-prosesseista. PCD-menetelmässä kaasufaasiin, jonka läpi suihkutetaan vettä, syötetään sähkövirtaa useina lyhythetkisiä koronapurkauksia. Tämä synnyttää hydroksyyliradikaaleja ja otsonia, jotka hajottavat epäpuhtauksia vedessä. Kaasufaasina toimii joko ilma tai happi. Koronapurkaukset ovat alhaisia sähköpurkauksia, joissa sähkövirtatasot ovat suhteellisen alhaisia ja jotka tuottavat plasmaa. Plasma käynnistää eri kemiallisia ja fysikaalisia ilmiöitä, kuten korkean sähkökentän, voimakkaan UV-säteilyn, ylipaine aaltoja ja erityisesti $OH°$, $H°$, $O°$ ja $HO_2°$ radikaalien muodostumisen. Suurempiin epäpuhtauksien hajoamisnopeuteen on päästy käyttämällä happifaasia, sillä sen on todettu tehostavan otsonin muodostumisen.[11,12,13] Hydroksyyliradikaaleja ja otsonia syntyy reaktioidenyhtälöiden 14 ja 15 mukaisesti.

$$e^- + H_2O \rightarrow e^- + H^\circ + OH^\circ \quad (14)$$

$$e^- + 3O_2 \rightarrow e^- + 2O_3 \quad (15)$$

Hapettavat aineet syntyvät prosessissa, kun sähköenergia reagoi veden ja hapen kanssa. Tällöin ei tarvitse hankkia otsonia raaka-aineeksi muualta, kuten esimerkiksi O_3/H_2O_2 prosessissa. Täten PCD-hapetusmenetelmä soveltuukin hyvin alueille, jotka ovat kaukana perinteisten AOP prosessien raaka-aineiden valmistuksesta. PCD-vedenpuhdistuslaitos voitaisiin sijoittaa esimerkiksi johonkin Afrikan kehittyvään maahan, jossa on pula puhtaasta juomavedestä. Tämä vaatii, että prosessista saadaan riittävän edullinen. Koska hydroksyyliradikaalit ja otsoni muodostuvat prosessissa paikan päällä, on niiden tehokas hyödyntäminen mahdollista. Hydroksyyliradikaalit ovat hyvin lyhytikäisiä, joten niiden tehokas hyödyntäminen on erittäin tärkeää. Niillä on todettu olevan merkittävämpi rooli epäpuhtauksien hajottamisessa, kuin otsonilla. Tämä johtuu siitä, että hydroksyyliradikaalin hapetuspotentiaali on suurempi kuin otsonin. Hydroksyyliradikaalin hapetuspotentiaali on 2,80 V ja otsonin hapetuspotentiaali on 2,07 V. Hydroksyyliradikaali on erittäin tehokas epäselektiivinen hapetin, joka pystyy hajottamaan orgaaniset yhdisteet kokonaan hiilidioksidiksi ja vedeksi.[11,12,13]

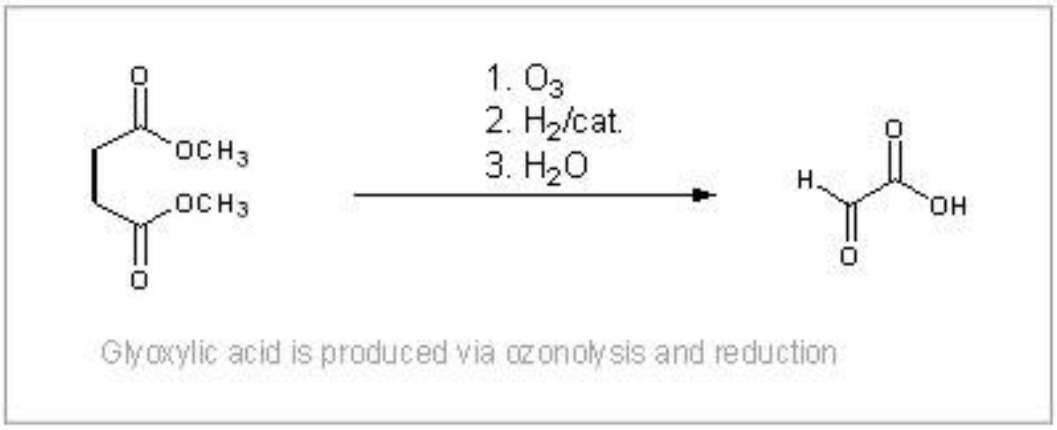
PCD-laitteisto muodostuu PCD-reaktorista, korkeajännitepulssigeneraattorista, nestesäiliöstä ja pumpusta. PCD-reaktorissa on useita maadoitettuja lautaselektrodeita vastakkaisilla puolilla reaktoria ja niiden välillä kulkee elektrodijohtoja. Nestettä syötetään reaktoriin sen yläpuolelta ja se kulkeutuu reaktorin läpi nestesäiliöön, josta sitä kierrätetään pumpun avulla takaisin reaktorin yläpuolelle. Korkeajännitepulssigeneraattori syöttää samalla virtaa reaktoriin koronapurkauksina, mikä aiheuttaa hydroksyyliradikaalien ja otsonin muodostumisen. Kuvassa 5 on esitetty PCD-laitteiston kokoonpano.[12,13]



Kuva 5 PCD-koelaitteisto.[13]

5 Glyoksyylihappo

Tutkittavana pääkomponenttina oli glyoksyylihappo. Glyoksyylihappo (OHC-COOH) on karboksyylihappo, joka liukenee helposti veteen. Glyoksyylihapolla on kaksi funktionaalista ryhmää: karboksyylihappo- ja karbonyyliryhmä. Koska karbonyyliryhmä sijaitsee glyoksyylihapossa hiilivetyketjun päässä, sitä kutsutaan aldehydiryhmäksi. Nämä ryhmät antavat glyoksyylihapolle sen ominaiset piirteet. Glyoksyylihappo on tärkeä raaka-aine eri happojen, eettereiden, aldehydien ja heterosyklien valmistuksessa. Lisäksi tärkeitä sovelluksia, joissa sitä käytetään ovat maatalouskemikaalit, maku- ja tuoksu-, ihonhoito- ja kosmetiikkatuotteissa, polymeereissä, sekä lääketeollisuudessa. Glyoksyylihappo valmistetaan hapettamalla glyoksaalia vesiliuoksessa typpihapon kanssa, mutta sitä voidaan valmistaa myös otsonoimalla butaanidihappo, 1,4-dimetyyliesteristä seuraavan kuvan mukaisesti.[18,19]



Kuva 6 Glyoksyylihapon valmistus otsonoimalla.[18]

Aromaattisia yhdisteitä hapettamalla PCD-menetelmällä on saatu lyhytketjuisia karboksyylihappoja sivutuotteena, joten glyoksyylihapon valmistus ligniinistä PCD laitteiston avulla saattaa olla mahdollista. Ligniini on erittäin aromaattinen yhdiste, sillä se sisältää useita bentseenirenkaita.[3,12,13]

II KOKEELLINENOSA

6 Kokeiden tarkoitus

Kokeellisessa osassa mäskistä erotettua ligniiniliuosta käsiteltiin PCD-laitteistolla. Kokeiden tarkoituksena oli selvittää, kuinka nopeasti ligniiniliuos hapettuu eri pitoisuuksissa ja kuinka paljon aldehydejä muodostuu hapettuneeseen ligniiniin nähden. Kokeet suoritettiin kolmessa eri pitoisuudessa ja kahdessa eri kaasufaasissa. Kaasufaasit olivat ilma sekä typpi-ilma seos, jossa hapen pitoisuus laskettiin 5-7 tilavuusprosenttiin typen avulla. Typen tarkoituksena oli hidastaa hapettumista, jotta glyoksyylihappo ei hapettuisi myös.

7 Koejärjestelyt ja mittausten suoritus

Koejärjestelyt ja mittausten suoritus on jaettu kolmeen osioon. Ensimmäisessä osassa mäskiä käsitellään erottamalla siitä ligniiniä. Toisessa osassa erotettua ligniiniä muokataan PCD-laitteistolla. Kolmannessa osiossa analysoidaan PCD-näytteitä mittaamalla ligniinin ja aldehydien pitoisuudet.

7.1 Mäskin käsittely

Kokeet aloitettiin mittaamalla mäskin kuiva-ainepitoisuus, joka oli 73,9 %. Mäski oli Lappeenrannan Bruuverin panimolta. Mäski oli tehty Viking Maltin Laihian ohramaltaasta, jossa oli pieni määrä ruista seassa. Maltaaseen oli lisätty ravinteiksi kalsiumsulfaattia sekä kalsiumkloridia.

Ligniinin liotus tehtiin suhteella yksi litra kylläistä NaOH-vesiliuosta kiloa mäskiä kohden. Kylläistä NaOH-vesiliuosta valmistettiin 59,5 litraa käyttämällä 99% NaOH rakeita. Tämän jälkeen 29,7 kg mäskiä lioutettiin NaOH-vesiliuokseen. Seokseen lisättiin kuitenkin vielä 20 litraa vettä, jotta siitä tulisi juoksevampaa. Seoksen pH nousi natriumhydroksidin avulla arvoon 12,08. Ligniinin annettiin liueta mäskistä kahden vuorokauden ajan ja seosta sekoitettiin väliajoin sauvan

avulla. Tämän jälkeen seoksen kiintoaine erotettiin nesteestä siivilöimällä se seulan läpi. Ligniiniliuosta saatiin talteen noin 55 litraa. Neste pakastettiin säilyvyyden takaamiseksi.

7.2 PCD-kokeet

PCD-kokeita tehtiin kolmella eri ligniinin konsentraatiolla kahdessa eri kaasufaasissa. Kaasufaasit olivat ilma ja typpi-ilma seos, jossa hapen pitoisuus laskettiin typen avulla 5-7 tilavuusprosenttiin. Ligniinin tavoitekonsentraatiot olivat 200, 400 ja 800 ppm. Jokaista koetta varten valmistettiin 50 litraa liuosta laimentamalla ligniiniliuosta vedellä. Tätä varten ligniinin pitoisuus liuoksessa piti määrittää analyysien avulla, joita käydään läpi kappaleessa 7.3. Ligniinin todelliset konsentraatiot vaihtelivat hieman tavoitearvoista. Tämä saattaa johtua siitä, että ligniiniliuosta erottaessa mäskin kuiva-aineesta, osa kuiva-aineesta kulkeutui seulan läpi ja täten ligniiniä saattoi vielä liueta lisää liuokseen, jolloin liuoksen konsentraatio ei pysynyt vakiona.

Kokeissa käytetty PCD-laitteisto tuotti 840 sähköpulssia sekunnissa ja antoi noin 250 W energiaa reaktoriin. Yhden ainoan pulssin energia oli noin 0,3 J. Liuosta kierrätettiin reaktorin läpi. Laitteisto on esitetty kuvassa 7.

Kuva 7 Käytetyn PCD-laitteiston kokoonpano. Vasemmassa kuvassa näkyy laitteiston alaosa, jossa on nestesäiliö ja pumppu. Oikeassa kuvassa näkyy laitteiston yläosa, jossa on reaktori.

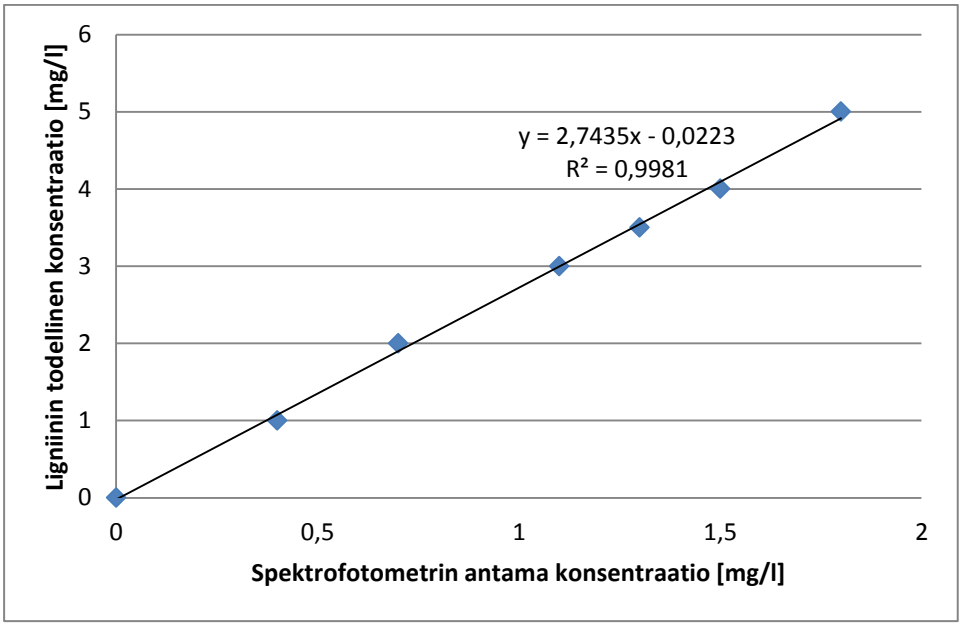
Jokaisessa kokeessa otettiin kuusi näytettä ajanhetkillä 0, 5, 10, 20, 30 ja 40 minuuttia. Ennen jokaista näytteenottoa liuosta kierrätettiin seitsemän minuutin ajan ilman sähköpulsseja, jotta liuos olisi mahdollisimman homogeeninen näytteenotto hetkellä. Näytteiden pH ja lämpötila mitattiin PCD-näytteistä käyttäen Metrohmin 44 pH analysaattoria. Pumppu kierrätti liuosta nopeudella 15 L/min.

Typpi-ilma seoksella kokeita suorittaessa, nestesäiliön täyttöaukko sinetöitiin mahdollisen typpivuodon estämiseksi. Typpeä johdettiin kaasupullosta

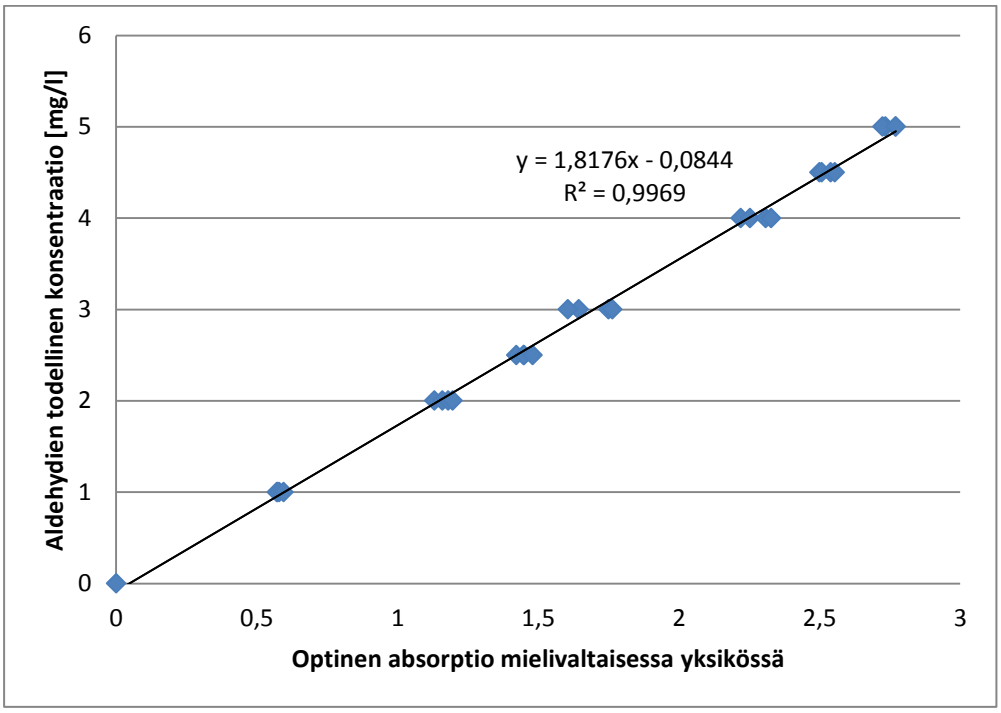
nestesäiliöön letkun kautta. Typpi johdettiin pienen nestekeräimen läpi, joka keräsi letkun mukana kulkeutuvan nesteen pois. Pienestä nestekeräimestä kaasuletku meni kaasun kuivaimelle, jossa regeneroitu adsorbentti kuivasi kaasun. Kuivaimelta kaasu johdettiin pumpun kautta happianalysaattorille, joka näytti hapen konsentraation sisään tulevassa kaasussa. Analysaattorilta kaasu johdettiin takaisin PCD-laitteiston nestesäiliöön. Happianalysaattorina oli SERVOMEX:n analysaattori, jolla mitattiin hapen tilavuusosuus kaasussa. Hapen pitoisuus pyrittiin pitämään 5-7 til-% välissä lisäämällä väliajoin typpeä PCD-laitteistoon.

7.3 Analyysit

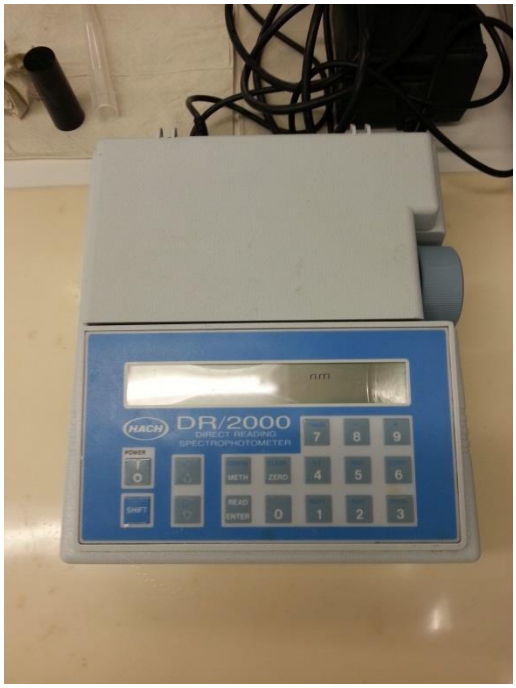
Ligniinin ja aldehydien pitoisuudet määritettiin käyttäen HACH-spektrofotometria. Määritystä varten ligniinille ja aldehydeille luotiin kalibrointikäyrät käyttäen tunnettuja ligniinin ja aldehydin pitoisuuksia. Niiden avulla spektrofotometrista luetusta arvosta katsottiin todelliset konsentraatiot ligniinille ja aldehydeille. Kalibrointi-käyrä luotiin käyttämällä ligniinin ja aldehydien pitoisuuksia 1, 2, 3, 4 ja 5 mg/l. Lisäksi katsottiin suuremmalla konsentraatiovälillä (ligniinillä 1-23 mg/l, aldehydeillä 1-7 mg/l), muodostavatko konsentraatiopisteet suoran. Näin tiedettäisiin, voisiko myös suuremmat pitoisuudet lukea luotettavasti suoranyhtälön kaavasta ekstrapoloimalla. Suuremmista konsentraatioväleistä piirretyt datapisteet muodostivat suoran, jolloin ekstrapolointia suoranyhtälöistä voitiin pitää melko luotettavana. Ligniinin kalibrointikäyrän luomiseen käytettiin kraft-ligniiniä, sillä mäskistä erotettua ligniiniä ei ole kaupallisesti saatavilla. Kraft-ligniini liuotettiin natriumhydroksidin avulla veteen, sillä se ei itsenään liukene siihen helposti. Aldehydien kalibrointikäyrä tehtiin käyttäen glyoksyylihappoa, joka sisältää aldehydiryhmän. Kuvassa 8 ja 9 on esitetty ligniinille ja aldehydeille käytetyt kalibrointikäyrät. Kuvassa 10 on esitetty käytetty HACH-spektrofotometri.



Kuva 8 Ligniinin todellisen konsentraation määrittämiseen käytetty kalibrointisuora, joka luotiin käyttämällä tunnettuja ligniinin konsentraatioita.



Kuva 9 Aldehydien todellisen konsentraation määrittämiseen käytetty kalibrointisuora, joka luotiin käyttämällä tunnettuja aldehydien konsentraatioita.



Kuva 10 HACH spektrofotometri, jota käytettiin ligniinin ja aldehydien pitoisuuksien määrittämiseen.

Ligniinipitoisuuksien määritystä varten tarvittiin tanniini-ligniini reagenssia (HACH) ja natriumkarbonaattiliuosta (HACH). Näyte mitattiin 25 ml mittapullolla. Milliporevettä käytettiin 25 ml rinnakkain näytteen kanssa resetoimaan spektrofotometri. Näytteeseen lisättiin 0,5 ml tanniini-ligniini reagenssia ja liuosta sekoitettiin. Tämän jälkeen liuokseen lisättiin 5 ml natriumkarbonaatti liuosta ja liuosta sekoitettiin jälleen. Liuoksen annettiin odottaa 25 minuuttia, jotta reaktio lisättyjen aineiden kanssa loppuisi. Tämän jälkeen spektrofotometristä valittiin ohjelma numero 720 ja aallonpituudeksi valittiin 700 nm. Ohjelma resetoitiin käyttäen luotua millipore-vettä, jonka jälkeen näytteistä luettiin arvot. Spektrofotometri antoi ligniinin pitoisuudelle arvon yksikössä mg/l. Todellinen ligniinin konsentraatio katsottiin kalibrointi käyrästä sijoittamalla spekstrofotometrista saatu arvo kalibrointikäyrän suoranyhtälöön.

Aldehydien määrittämistä varten tarvittiin seuraavat liuokset:

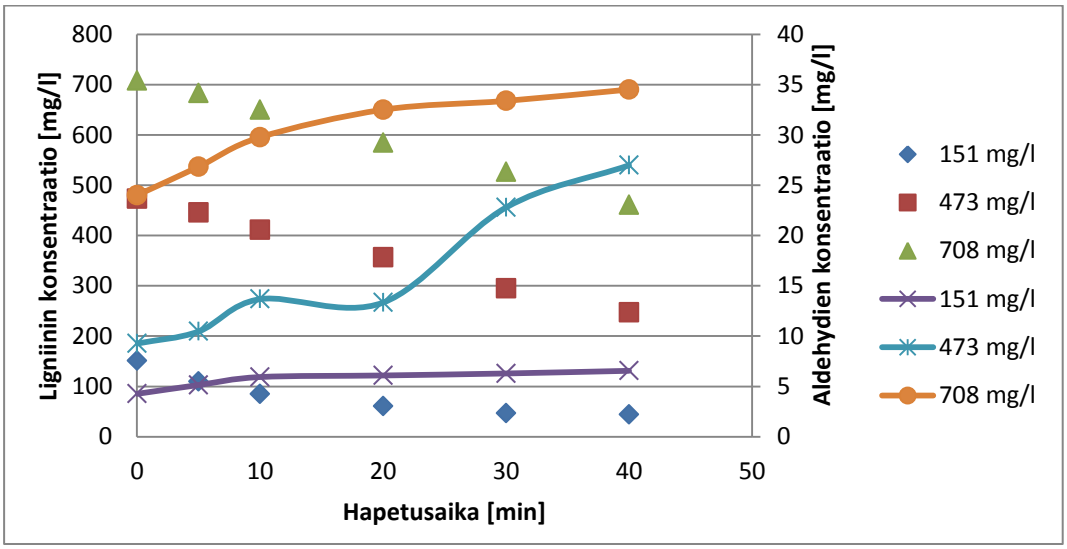
- Rikkihappo 4 N
- Natriumarseniitti liuos 0,07 ml/l
- MBTH 2 %
- Rauta(III)kloridi sulfaamihappo-liuos

Rikkihappo 4 N valmistettiin laittamalla 110 ml 96 % rikkihappoa yhden litran mittapulloon ja liuottamalla se hitaasti milliporevedellä yhden litran tilavuuteen. Natriumarseniitti liuos valmistettiin liuottamalla 4,55 g natriumarseniitti jauhetta 500 ml tilavuuteen milliporevedellä. MBTH-liuos tehtiin liuottamalla 2,06185 g 97 % MBTH-jauhetta 100 ml tilavuuteen milliporevedellä. MBTH-liuos piti uusia aina neljän päivän välein, sen ikääntymisen vuoksi. Rauta(III)kloridi-sulfaamihappo-liuos valmistettiin liottamalla 2 g rauta(III)kloridia ja 3 g sulfaamihappoa 100 ml tilavuuteen milliporevedellä. Ultraäänisekoitinta käytettiin apuna aineiden liuottamiseen milliporeveteen.

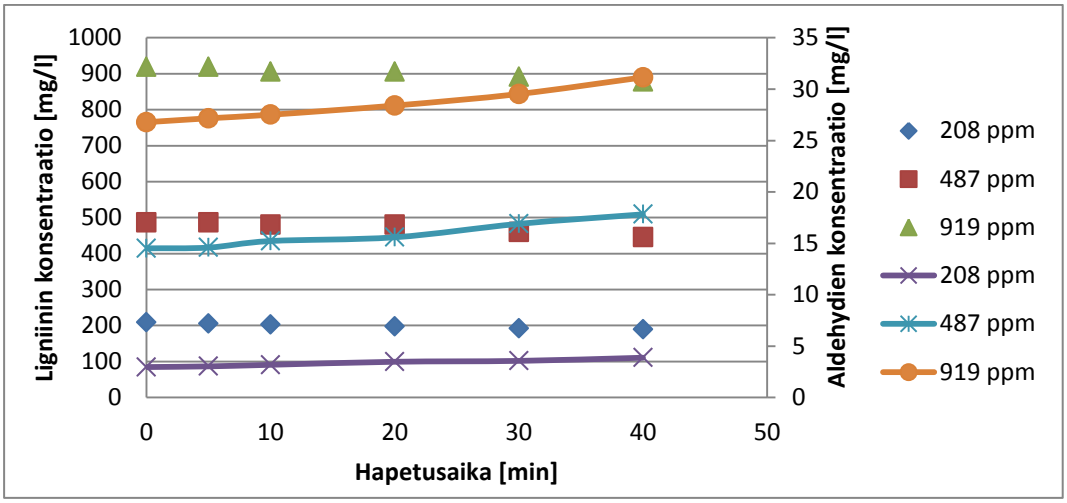
Analysoitavaa näytettä laitettiin 5 ml näyteputkeen. Milliporevettä käytettiin 5 ml rinnakkain näytteiden kanssa resetoimaan spektrofotometri. Tämän jälkeen lisättiin järjestyksessä seuraava määrä aineita sekoittaen liuoksia jokaisen aineen lisäyksen jälkeen: 0,5 ml rikkihappoa, 1 ml natriumarseniitti-liuosta, 1 ml MBTH-liuosta. MBTH-liuoksen lisäyksen ja sekoituksen jälkeen näytteet asetettiin kuudeksi minuutiksi kiehuvaan vesihauteeseen, jonka jälkeen näytteiden annettiin jäähtyä huoneen lämpöisessä ilmassa tunnin ajan. Tunnin jäähtymisen jälkeen näytteisiin lisättiin 1 ml rauta(III)kloridi-sulfaamihappoliuosta ja näytteitä sekoitettiin. Liuosten annettiin reagoida 20 minuuttia. Reagoimisen jälkeen spektrofotometrin ohjelma muutettiin numeroon 0 (optinen absorptio mielivaltaisessa yksikössä) ja spektrin aallonpituudeksi valittiin 630 nm. Tämän jälkeen ohjelma resetoitiin käyttäen luotua milliporevesiliuosta. Spektrofotometrista luettiin näytteiden arvot, jonka jälkeen arvot sijoitettiin kalibrointikäyrän suoranyhtälöön, josta todellinen aldehydien pitoisuus yksikössä mg/l luettiin. Ligniiniliuoksen ligniinin konsentraatioksi saatiin alussa noin 2 g/l, mutta se kasvoi likimääräiseen arvoon 4,5 g/l. Tämä johtuu todennäköisesti siitä, että liuosta erotettaessa kuiva-aineesta, osa kuiva-aineesta kulkeutui seulan läpi, jolloin ligniiniä liukeni vielä lisää liuokseen. Ligniiniä saatiin talteen likimain 11,2 $g/kg_{kuiva\ mäski}$ talteen, jos lasketaan ligniinin pitoisuudella 4,5 g/l.

8 Mittaustulokset ja tulosten esittely

Ligniinin ja aldehydien konsentraatioiden muutokset määritettiin kolmelle eri alkukonsentraatiolle ajanhetkillä 0, 5, 10, 20, 30 ja 40 minuuttia, kahdelle eri kaasufaasille. Kuvassa 11 on esitetty ligniinin ja aldehydien konsentraatioiden muutokset ajan funktiona ilmafaasissa ja kuvassa 12 konsentraatioiden muutokset ovat esitetty typpifaasissa, jossa hapen pitoisuus pidettiin välillä 5-7 til-%.



Kuva 10 Ligniinin ja aldehydien konsentraatiot esitettynä ajan funktiona. Pisteet kuvaavat ligniinin kokonaiskonsentraatioita ja viivat aldehydien kokonaiskonsentraatioita. Käytetty kaasufaasi oli ilma.



Kuva 11 Ligniinin ja aldehydien konsentraatiot esitettynä ajan funktiona. Pisteet kuvaavat ligniinin kokonaiskonsentraatioita ja viivat aldehydien kokonaiskonsentraatioita. Käytetty kaasufaasi oli typpi-ilma seos, jossa hapen pitoisuus pidettiin 5-7 til-% välillä.

Systeemiin tuotu energia laskettiin kaavan 16 avulla kun tiedettiin, että systeemiin syötettiin 250 W energiaa.

$$E = \frac{P*t}{V} \tag{16}$$

Jossa E Systeemiin tuotu energia, kWh/m^3

P Reaktoriin tuotu teho, kW

t Aika, h

V Käsitellyn näytteen tilavuus, m^3

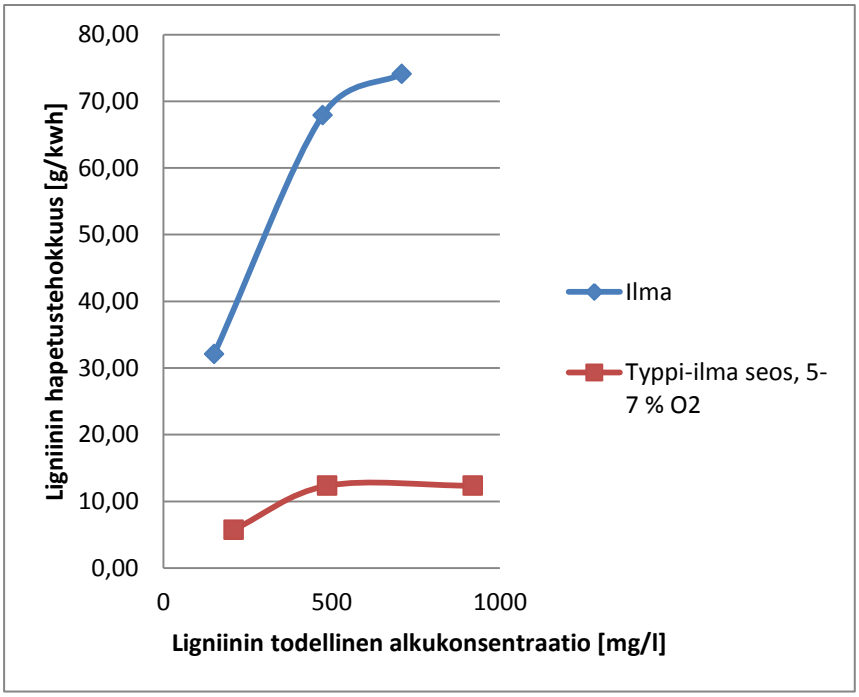
Näin laskemalla saatiin systeemiin tuodun energian määräksi 40 minuutissa 3,3 kwh/m^3. Energiatehokkuus ligniinin ja aldehydien muutokselle laskettiin yhtälön 17 avulla.

$$\varepsilon = \frac{\Delta C}{E} \tag{17}$$

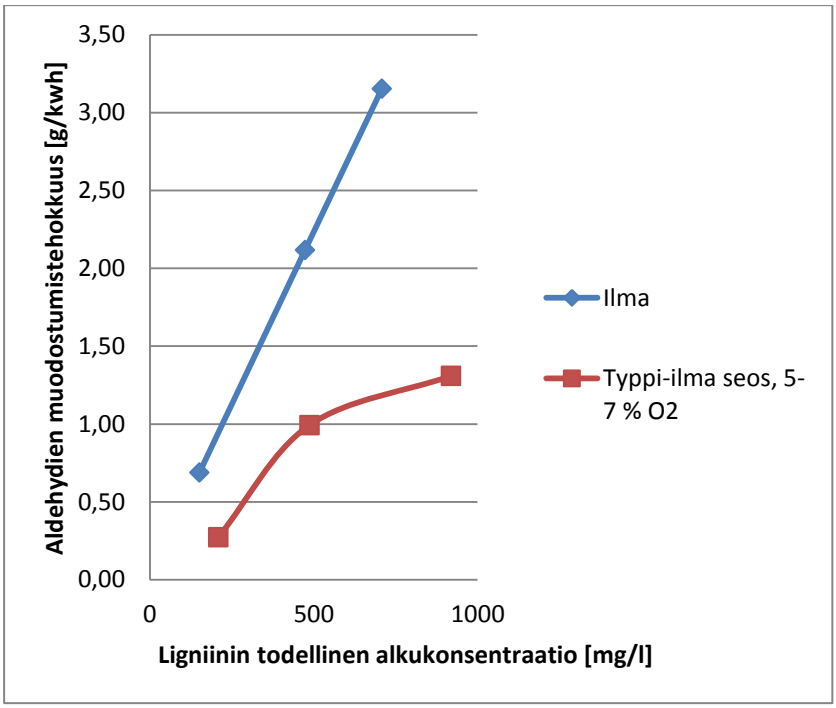
Jossa ε Energiatehokkuus, g/kWh

ΔC Ligniinin tai aldehydien alku- ja loppukonsentraatioiden erotus, g/m^3

Ligniinin hapetustehokkuus ja aldehydien muodostumistehokkuus on esitetty kuvissa 12 ja 13.



Kuva 12 Ligniinin hapetustehokkuus esitettynä ligniinin alkukonsentraation mukaan.



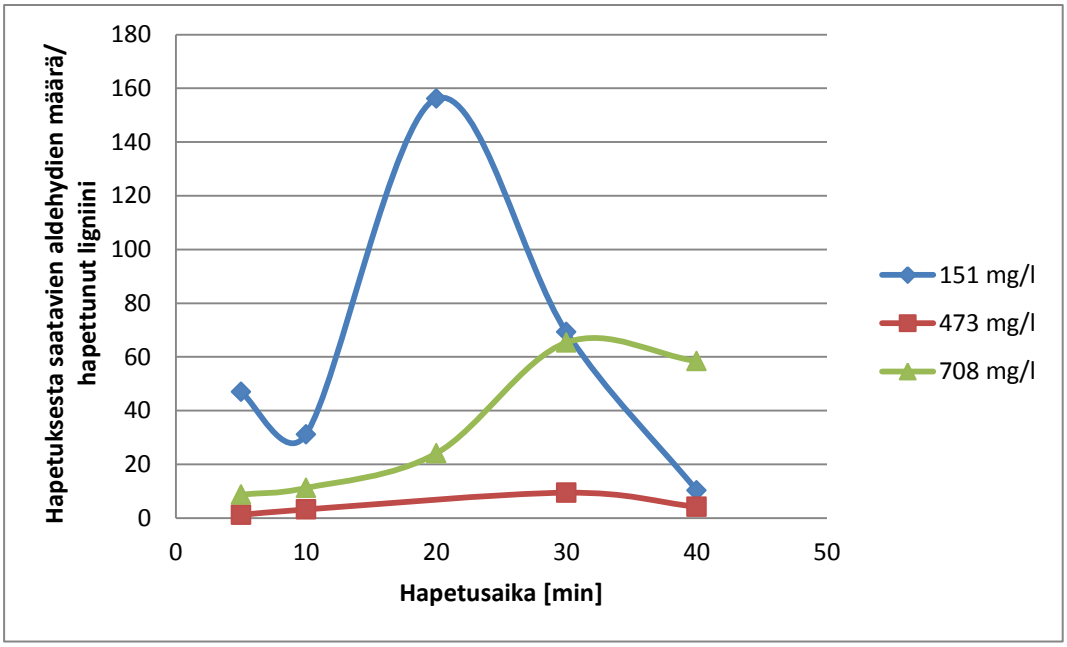
Kuva 13 Aldehydien muodostumistehokkuus esitettynä ligniinin alkukonsentraation mukaan.

Aldehydien muodostumiselle laskettiin saanto jakamalla muodostuneiden aldehydien määrä hapettuneen ligniinin määrällä. On kuitenkin huomattava, että aldehydejä oli näytteissä ennen hapetusprosessin aloittamista, joten aldehydejä saadaan suurempi määrä, kuin mitä saanto näyttää. Tämän takia saannon lisäksi on esitetty, kuinka paljon aldehydejä saadaan kokonaisuudessa suhteessa ligniinin alkukonsentraatioon. Saanto ja aldehydien kokonaismäärä suhteessa alkukonsentraatioon on esitetty taulukossa III.

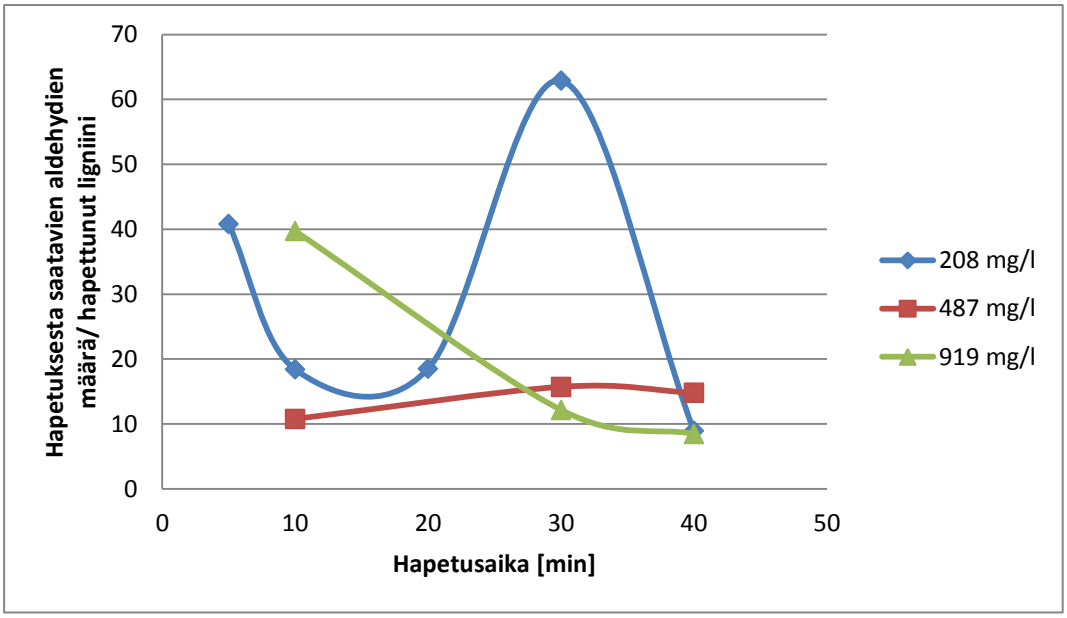
Taulukko III Saanto ja aldehydien kokonaismäärä suhteessa ligniinin alkukonsentraatioon.

Ligniinin todellinen alkukonsentraatio [mg/l]	**Kaasufaasi**	**Saanto [%]**	**Aldehydien kokonaismäärä/ ligniinin alkukonsentraatio [%]**
151	Ilma	2,14	4,34
473	Ilma	7,83	5,70
708	Ilma	4,25	4,88
208	Typpi-ilma seos, 5-7 % O_2	4,72	1,86
487	Typpi-ilma seos, 5-7 % O_2	8,04	3,66
919	Typpi-ilma seos, 5-7 % O_2	10,60	3,39

Kuvissa 14 ja 15 on esitetty hapetuksesta saatavien aldehydien määrä suhteessa hapettuneeseen ligniiniin hapetusajan funktiona.

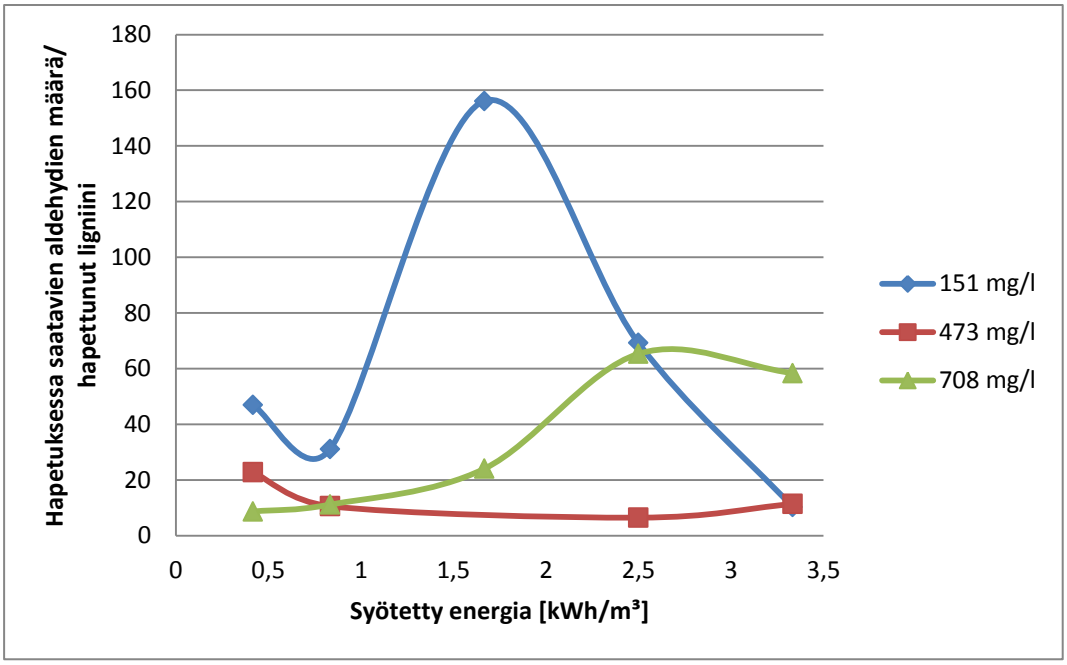


Kuva 14 Hapetuksesta saatavien aldehydien määrä suhteessa hapettuneeseen ligniiniin esitettynä hapetusajan funktiona ilmafaasissa.

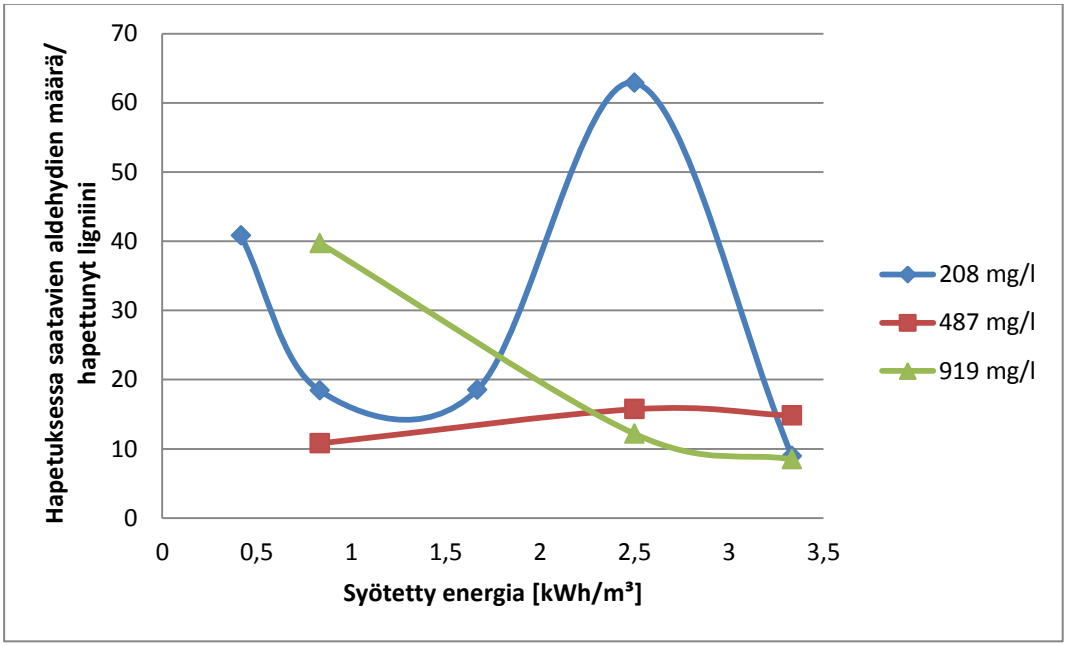


Kuva 15 Hapetuksesta saatavien aldehydien määrä suhteessa hapettuneeseen ligniiniin esitettynä hapetusajan funktiona typpi-ilmaseoksessa.

Kuvissa 16 ja 17 on esitetty hapetuksesta saatavien aldehydien määrä suhteessa hapettuneeseen ligniiniin ligniinin hapetustehokkuuden funktiona.

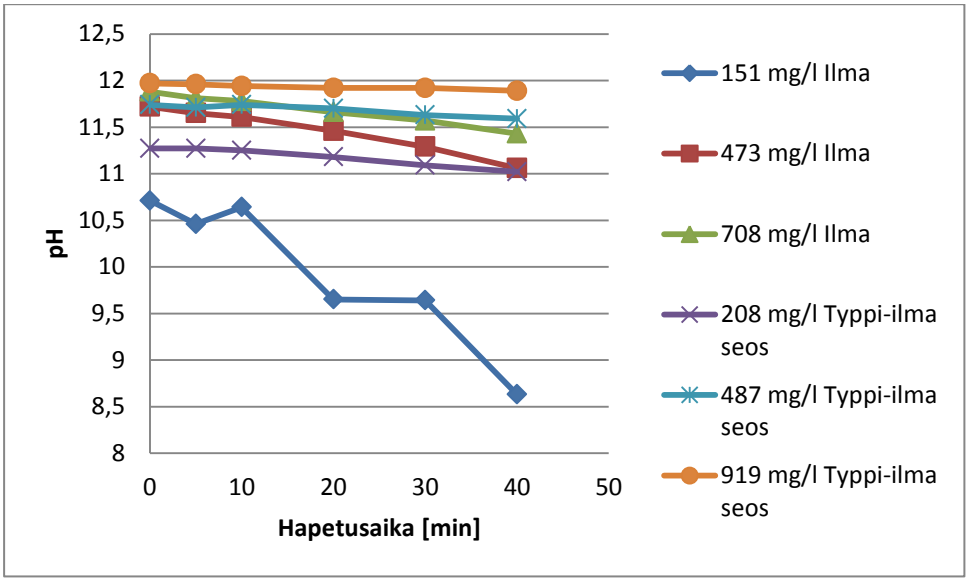


Kuva 16 Hapetuksesta saatavien aldehydien määrä suhteessa hapettuneeseen ligniiniin esitettynä systeemiin syötetyn energian funktiona ilmafaasissa.



Kuva 17 Hapetuksesta saatavien aldehydien määrä suhteessa hapettuneeseen ligniiniin esitettynä systeemiin syötetyn energian funktiona typpi-ilmaseoksessa.

Jokaisesta PCD-näytteestä mitattiin pH ja lämpötila ajanhetkillä 0, 5, 10, 20, 30 ja 40 minuuttia. Lämpötila pyrittiin pitämään samana jokaiselle näytteelle, jotta se ei vaikuttaisi pH-arvoon. Kuvassa 14 on esitetty pH-arvon muutos ajan funktiona.



Kuva 18 pH-arvon muutos esitettynä ajan funktiona kuudelle eri näytteelle, jotka hapetettiin PCD-laitteistossa kahdessa eri kaasufaasissa.

9 Johtopäätökset ja tulosten tarkastelu

Työssä tutkittiin PCD-hapetusmenetelmän soveltuvuutta mäskin sisältämän ligniinin muokkaamiseen siten, että siitä syntyvää tuotetta voitaisiin käyttää jossakin muussa sovelluksessa, kuten esimerkiksi lääkkeiden raaka-aineena lääketeollisuudessa. Tätä varten mäskistä liuotettiin ligniiniä natriumhydroksidi-vesiliuokseen. Liuosta käsiteltiin PCD-laitteistossa laimentamalla se kolmeen eri pitoisuuteen ja hapettamalla sitä kahdessa eri kaasufaasissa. Kaasufaaseina käytettiin ilmaa ja typpi-ilma seosta, jossa ilman hapen pitoisuus laskettiin typen avulla arvoon 5-7 til-%. PCD-käsitellyn liuoksen ligniini ja aldehydi pitoisuudet määritettiin spektrofotometrin avulla.

Typen tarkoituksena oli rajoittaa hapettumista korvaamalla osa ilman sisältämästä hapesta. Kuvista 10 ja 11 nähdään, että ligniinin ja aldehydien pitoisuudet eivät muutu niin jyrkästi typpi-ilma seoksessa, kuin pelkässä ilmassa. Esimerkiksi ilmafaasissa ligniinin pitoisuus alenee arvosta 473 mg/l arvoon 247 mg/l ja typpi-ilma seoksessa ligniinin pitoisuus alenee arvosta 487 mg/l arvoon 446 mg/l.

Ligniinipitoisuuden muutos on täten suurempi ilmafaasissa. Lisäksi kuvista 12 ja 13 nähdään, että ligniinin ja aldehydien muodostumistehokkuus saavuttaa maksiminsa nopeammin typpi-ilma seoksessa, kuin ilmafaasissa. Esimerkiksi aldehydien muodostumistehokkuus saavuttaa lähes maksiminsa nousten arvosta 0,27 g/kWh arvoon 1,31 g/kWh typpi-ilma seoksessa. Ilmassa muodostumisnopeus muuttuu arvosta 0,69 g/kWh arvoon 3,15 g/kWh, eikä se näytä saavuttavan maksimia vielä tuolla välillä. Tämä johtuu siitä, että happi muodostaa otsonia PCD-laitteistossa reaktioyhtälön 15 mukaan. Otsonia ei muodostu niin paljoa typpi-ilma seosta käyttäessä, jolloin ligniiniä ei hapetu ja aldehydejä ei muodostu niin paljon, kuin ilmaa käyttäessä..

Kuvista 10, 11 ja 18 nähdään, että aldehydejä muodostuu ja pH laskee hapetusajan kasvaessa. Tämä viittaa vahvasti, että systeemissä muodostuu glyoksyylihappoa, joka sisältää aldehydiryhmän. Kuitenkaan tässä kandityössä tarkempia glyoksyylihappomäärityksiä ei tehty. Kuvista 10 ja 11 nähdään myös, että ligniiniliuos sisältää aldehydejä jo ennen hapetuksen alkamista. Esimerkiksi ilmafaasissa, kun ligniinipitoisuus oli 473 mg/l, oli aldehydejä ennen hapetuksen aloittamista 9,2 mg/l. Tämä johtuu todennäköisesti siitä, että mäskäyksen yhteydessä panimolla tapahtuu reaktiota, jotka muodostavat aldehydejä. Ligniinin hapettumista PCD-laitteistossa on tutkittu myös käyttäen kraft-ligniiniä.[20] Tällöin aldehydejä ei ollut niin merkittävästi ennen hapetuksen aloittamista kuin käytettäessä viljapohjaisten mäskin sisältämää ligniiniä. Kraft-ligniiniä on hapetettu ligniinin alkupitoisuudella 100 mg/l, jolloin aldehydien pitoisuus ennen hapetuksen aloittamista on ollut noin 0,5 mg/l. Tässä työssä alin ligniinin pitoisuus hapetuskokeissa ennen hapetuksen aloittamista oli 151 mg/l, jolloin aldehydien pitoisuus ennen hapetuksen aloittamista oli 4,3 mg/l. Joten vaikka ligniinin pitoisuus ennen hapetusta on ollut noin 1,5-kertainen käyttäen mäskistä saatua ligniiniä, on aldehydien alkukonsentraatio ollut yli 8-kertainen kraft-ligniiniin nähden. Tästä voidaan todeta, että mäskin sisältämä ligniini soveltuu paremmin glyoksyylihapon valmistukseen kuin kaupallinen kraft-ligniini.

Taulukosta III nähdään, että typpi-ilma seosta käytettäessä saannot (saanto = muodostuneiden aldehydien määrä / hapettuneen ligniinin määrä) olivat hieman korkeampia kuin ilmaa käytettäessä. Esimerkiksi ligniinin alkukonsentraation ollessa 473 mg/l saanto oli 7,83 % ilmafaasissa, kun alkukonsentraation ollessa lähes sama (487 mg/l), saanto oli 8,04 %. Tämä johtuu siitä, että alhaisemmalla happipitoisuudella muodostuu vähemmän otsonia ja täten hapettuminen vähenee. Tällöin aldehydit eivät itsessään hapetu myös. Vaikka saannot ovat hieman korkeampia typpi-ilma seoksessa, aldehydejä muodostuu enemmän ilmafaasissa. Typpi-ilma seoksessa aldehydejä muodostuu suhteessa hapettuneeseen ligniiniin enemmän. Taulukosta III nähdään myös, että aldehydejä saatiin kokonaisuudessaan eniten suhteessa ligniinin alkukonsentraatioon, kun ligniinin alkukonsentraatio oli ilmassa 473 mg/l ja typpi-ilma-seoksessa 487 mg/l.

Kuvista 14 ja 15 nähdään, että tietyssä vaiheessa hapetusta aldehydejä muodostuu eniten suhteessa hapettuneeseen ligniiniin. Myös kuvista 16 ja 17 nähdään, että aldehydejä muodostuu eniten suhteessa hapettuneeseen ligniiniin kun systeemiin on syötetty tietty määrä energiaan. Tämän jälkeen ligniiniä alkaa hapettua aldehydien muodostumiseen nähden suhteessa enemmän. Tämä voi johtua siitä, että myös aldehydejä hapettuu ligniinin lisäksi hapetusajan ja systeemiin syötetyn energian kasvaessa riittävän suuriksi. Esimerkiksi ilmafaasissa ligniinin alkupitoisuudella 151 mg/l aldehydejä muodostuu eniten suhteessa hapettuneeseen ligniiniin hapetusajan hetkellä 30 min. Tämän jälkeen aldehydejä ei muodostu enää niin paljon hapettuneeseen ligniiniin nähden, mikä johtuu todennäköisesti aldehydien hapettumisesta.

Virheitä saattoi syntyä lähinnä analyysivaiheessa. Jotkin reagensseista piti valmistaa joka kerta uudestaan, koska ne eivät pysyneet pitkään stabiilina. Tämän takia reagenssien pitoisuudet saattoivat vaihdella hieman jokaisella analyysikerralla ja täten vaikuttaa tuloksiin. Virhettä tuloksiin on saattanut tulla myös mäskistä itsestään, sillä mäski ei sisällä pelkästään ligniiniä. Tällöin muut komponentit ovat saattaneet aiheuttaa virhettä tuloksissa. Myös hapetusvaiheessa typpeä käytettäessä typen pitoisuus saattoi vaihdella hieman kokeiden välillä ja täten vaikuttaa lopputuloksiin.

Tämän tutkimuksen perusteella glyoksyylihappoa on mahdollista valmistaa mäskistä. Kestävän kehityksen ja luonnonvarojen riittävyyden kannalta olisi kuitenkin hyvä, jos aiheesta suoritettaisiin vielä lisätutkimuksia. Lisätutkimusta voisi tehdä muun muassa prosessin kannattavuuden näkökulmasta, mutta myös muiden komponenttien muodostumista prosessissa voitaisiin tutkia.

Lähteet

1. Encyclopedia of Chemical Processing and Design, Vol. 4, McKetta J., 10th ed., MARCEL DEKKER, New York, 1977, s. 108-171.

2. Oy Hartwall Ab, 2012, http://www.hartwall.fi/fi/hartwall/uutiset/2012/panimot-vahensivat-energian-ja-veden-kulutusta

3. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Elvers B., Hawkins S., Schulz G., Vol. A15, VCH Publisheres, New York, 1990, s. 305-314.

4. Ducroo P., Production of beer, U.S. Patent No. 4746517, May 24, 1988.

5. T.A. Rozsa, Brewing adjunct and brewing process, U.S. Patent No. 3576645, Apr. 27, 1971.

6. 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., Vol. 48, No. 8, 2009, s. 3713-3729.

7. Sangha A.K., Petridis L, Smith J.C., Ziebell A., Parks J.M., Molecular simulation as a Tool for studying Lignin, Wiley Online Library, 2011.

8. Camarero S., Ibarra D., Martínez M.J., Martínez Á., Lignin-Derived Compaunds as Efficient Laccase Mediators for Decolorization of Different Types of Recalcitrant Dyes, Appl. Environ. Microbiol., Vol. 71, 2005, s. 1775-178.

9. Nikiema J., Rivard F., Heitz M., Lignin oxidation to generate vanillin: An integrated learning project for chemical engineering students, Education for Chemical Engineers 4, Vol. 4, 2009, s. 68-73.

10. Gottschalk C., Libra J.A., Saupe, A., Ozonation of Water and Waste Water: A Practical Guide to Understanding Ozone and its Applivation, WILEY-VCH, Germany, 2000, s. 15-17.

11. Lukeš P., Water Treatment by Pulsed Streamer Corona Discharge, Ph.D. Thesis, Institute of Chemical Technology, Prague, 2001.

12. Panorel I., Preis S., Kornekov I., Hatakka H., Louhi-Kultanen M., Oxidation of Aqueous Pharmaceuticals by Pulsed Corona Discharge, *Enviromental* Technology, Taylor & Francis, 2012.

13. Panorel I., Kornev I., Hatakka H., Preis S, Water Science & Technology: Water Supply, IWA PUBLISHING, 2011, s. 238-245.

14. Roques H., Chemical Water Treatment, Principles and Practice, 10th ed., United States of America, VCH Publishers, 1996, s.479-533.

15. Pera-Titus M., Garcıa-Molina V., Baños M.A., Giménez, J., Esplugas S., Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review, Applied Catalysis B: Enviromental 47, 2004, s.219-256.

16. Bhargava S.K., Tardio J., Prasad J., Föger K., Akolekar D.B., Grocott S.C., Wet Oxidation and Catalytic Wet Oxidation, Ind. Eng. Chem. Res., 2006, 45, s. 21221-1258.

17. Crestini C., Crucianelli M., Orlandi M., Saladino R., Catalysis Today 156, 2010, s.8-22.

18. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Elvers B., Hawkins S., Ravenscroft M., Rounsaville J.F., Schulz G., Vol. A12, New York, 1989, s. 495-497.

19. DSM 2011, http://www.dsm.com/en_US/html/dfc/rds_oxidation.htm

20. Panorel I., Kaijanen L., Kornekov I., Preis S., Louhi-Kultanen M., Sirén H., Pulced Corona Discharge Oxidation of Aqueous Lignin: Decomposition and Aldehydes Formation, Environmental Technology, Taylor & Francis, 2013.