



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

TERO ALATALO

OLKIBIOMASSA BIOKAASULAITOKSEN RAAKA-AINEENA

Diplomityö

Tarkastaja: professori Jukka Rintala
Tarkastaja ja aihe hyväksytty
Luonnontieteiden tiedekuntaneuvoston kokouksessa 8. toukokuuta
2013

TIIVISTELMÄ

TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

Biotekniikan koulutusohjelma

ALATALO, TERO: Olkibiomassa biokaasulaitoksen raaka-aineena

Diplomityö, 66 sivua, 6 liitesivua

Syyskuu 2013

Pääaine: Ympäristöbiotekniikka

Tarkastaja: professori Jukka Rintala

Avainsanat: Biokaasu, LBR, ohran olki, olkibiomassa, UASB

Tässä työssä tarkastellaan oljen hyödyntämistä biokaasulaitoksen raaka-aineena. Suomessa kasvaa vuosittain laskelmien mukaan, noin miljoona tonnia taloudellisesti hyödynnettävissä olevaa olkibiomassaa. Olkibiomassa koostuu pääosin lignoselluloosasta, joka on rakenteellisesti kestävä ja vaatii esikäsittelyä jotta se on teknis-taloudellisesti hyödynnettävissä. Anaerobisessa hajoamisessa esikäsitellystä olkibiomassasta voidaan tuottaa biokaasua, jota puhdistamisen jälkeen voidaan käyttää yhdistettyyn lämmön- ja sähköntuotantoon kaasuturbiinien avulla, paineistaa ja syöttää maakaasuverkkoon tai käyttää liikennepolttoaineena.

Viljan tuotannon sivutuotteena syntyvä olkibiomassa on haasteellinen raaka-aine, johtuen sen biokemiallisesta kestävydestä sekä alhaisesta tiheydestä. Puitu olki on kuivattava, paalattava, kuljetettava ja varastoitava ennen sen käyttöä biokaasun tuotantolaitoksella. Paalattu olki on revittävä pieneksi, jotta sitä voidaan tehokkaasti esikäsitellä. Esikäsitelyn tarkoituksena on hajottaa lignoselluloosan rakenne ja tehdä siitä mikrobeille soveltuvaa ravintoa. Eri esikäsitelymenetelmät tuottavat erilaisen hajoamistuloksen. Oleellisinta on saada ligniini irtoamaan hemiselluloosasta ja selluloosasta, jonka jälkeen edellä mainitut voivat hydrolysoitua.

Anaerobinen hajoaminen koostuu neljästä päävaiheesta, entsymaattisesta hydrolyysistä, hapon muodostuksesta, asetaatin muodostuksesta ja metaanin tuottovaiheesta. Niiden vaatimat olosuhteet poikkeavat toisistaan. Optimoimalla olosuhteet jokaiselle soveltuvaksi saadaan aikaan tehokas anaerobinen hajoaminen. Tässä työssä optimaaliset olosuhteet luotiin hajottamalla olkibiomassaa kaksivaiheisilla yhdistelmäreaktoreilla. Lietepatjareaktoreissa (LBR) tapahtui entsymaattinen hydrolyysi ja hapon muodostus, jonka jälkeen effluentti johdettiin pystyvirtaus lietepatjareaktoreihin (UASB) asetaatinmuodostukseen ja metaanintuottoon.

Kokeellisessa osiossa selvitettiin esikäsittelemättömän ohran oljen käyttöä raaka-aineena biokaasuntuotannossa. Koska raaka-aine on uusi ja vähän tutkittu, päädyttiin tutkimaan raaka-aineen käyttäytymistä bioreaktorissa. Kokeessa saatiin poistettua noin 15 % liukoisesta COD sekä noin 20 % raaka-aineen VS:stä. Metaanintuotoksi saatiin $0,27 \text{ Ndm}^3 \text{ CH}_4/\text{g VS}$ käsittelemättömästä oljesta ja liuotetusta oljesta $0,29 \text{ Ndm}^3 \text{ CH}_4/\text{g VS}$. Tulokset ovat samankaltaisia kuin kirjallisuuslähteissä. Oljen liottaminen vedessä ennen kokeen aloittamista nopeutti metaanintuottoa puolella verrattuna liottamattomaan olkeen.

Olkibiomassa on potentiaalinen biokaasun raaka-aine, koska sitä on saatavissa kohtuullisin kustannuksin ja se ei kilpaile ravinnontuotannon kanssa. Toisen sukupolven biokaasulaitokset, jotka hyödyntävät lignoselluloosapohjaista raaka-ainetta, tekevät tuloaan maailmalla.

ABSTRACT

TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Master's Degree Programme in Biotechnology

ALATALO, TERO: Straw based feedstock in biogasification plant

Master of Science Thesis, 66 pages, 6 Appendix pages

September 2013

Major: Environmental biotechnology

Examiner: Professor Jukka Rintala

Keywords: Barley straw, biogas, LBR, straw biomass, UASB

In this thesis suitability of straw biomass as a feedstock for biogas production was studied. It has been estimated that about annually about one million ton of straw biomass could be economically utilized in Finland. Straw biomass consists mainly of lignocellulose, which is structurally durable and requires pre-processing so that it could be technically and economically exploitable. Pretreated straw biomass can be used as a feedstock in an anaerobic digester for production of biogas. Treated biogas is suitable fuel for CHP-plant and it can be injected in natural gas grid or used as a fuel for transportation.

Straw is a side product of grain harvesting. It is a complicated raw material, because it is biochemically durable and its density is low. Harvested straw has to be dried, baled, transported and stored before it can be used in biogas plant. Bale of straw has to break down, so that pretreatment could be effective.

Pretreatment is needed for degradation of the structure of lignocellulose and to increase bioavailability for microbes. Degradation is dependent on pretreatment techniques that are used. The key point of suitable pretreatment is degradation of lignin, so that hemicellulose and cellulose could be hydrolyzed.

There are four main phases in anaerobic digestion; enzymatic hydrolysis, acidogenesis, acetogenesis and methanogenesis. Requirements of conditions were different in each phase. Efficient anaerobic digestion can be achieved by optimizing reaction conditions during different phases.

In this study it was used two-phase combination reactors to achieve optimal reaction conditions for different phases. In leach bed reactor (LBR) occurred enzymatic hydrolysis and acidogenesis. From LBR effluent was transferred to the up-flow anaerobic sludge blanket reactor (UASB), where acetogenesis and methanogenesis occurred. In this thesis it was studied biogas production from barley straw, without pretreatment. Barley straw is a new feedstock and less studied, so that the behavior of the barley straw in the process was decided to keep on focus. 15 % of suspended COD and approximately 20 % of volatile solids (VS) were removed. Methane production of barley straw without pretreatment was $0.27 \text{ Ndm}^3 \text{ CH}_4/\text{g VS}$ and as soaked it was $0.29 \text{ Ndm}^3 \text{ CH}_4/\text{g VS}$. The results were in line with literature. Straw was soaked in water before anaerobic digestion, in which case there was two times faster methane production than unsoaked straw.

Straw biomass is suitable feedstock for biogas production. Straw is economically obtainable and it doesn't compete with food production. 2nd generation biogas plants that are able to utilize lignocellulosic feedstock, are on their way.

ALKUSANAT

Professori Jukka Rintala esitti talvella 2012 diplomityöni aiheeksi oljen hyödyntämistä biokaasulaitoksen raaka-aineena. Aihe kiinnosti minua ja olin aiemmin perehtynyt biokaasulaitoksen sivuvirtojen hyödyntämiseen ammattikorkeakoulun opinnäytetyössäni. Ryhdyin muokkaamaan tutkimussuunnitelmaa professori Rintalan avustuksella TES-apurahaa varten. Minulle myönnettiin Gasum Oy:n maakaasurahastosta 10 000 € apuraha tämän diplomityön tekemiseen.

Haluan erityisesti kiittää TTY:n laboratorioinsinööri Antti Nuottajärveä materiaalihankinnoista, teknisestä tuesta, reaktorisuunnitelmieni puhtaaksi piirtämiseksi CAD:llä. Lisäksi haluan kiittää nopeasta avusta erikoislaboratoriomestari Tarja Ylijoki-Kaistetta materiaalihankinnoissa. Kiitän ohjaajani professori Jukka Rintalaa avusta, tuesta ja vapauden antamisesta tämän työn tekemisin suhteen. Lisäksi haluan kiittää vaimoni Senni Alataloa, joka uhrasi valtavasti omaa aikaansa mahdollistaakseen minulle tämän työn kirjoittamisen. Haluan kiittää Gasum Oy ja TES myöntämästään apurahasta, joka mahdollisti tämän työn tekemisen.

Hyödynsin aiempia suhteitani MTK Etelä-Hämeen aluepäällikkö Jyrki Näsiin, ohran oljen hankkimisessa. Hänen kauttaan sain yhteystiedot oljen toimittajaan Vesa Liehuun, joka toimii Akaan MTK:n paikallisyhdistyksen puheenjohtajana. Haluan erityisesti kiittää Jyrki Näsiä ja Vesa Liehua raaka-aineen hankinnasta.

Akaassa 26.9.2013

Tero Alatalo

Tämä työ on omistettu äidilleni Tarja Maritta Alatalolle 1.1.1953 – 22.12.2009.

SISÄLLYS

1	Johdanto	1
2	Olkibiomassa.....	2
	2.1 Oljen koostumus	2
	2.2 Oljen korjuu	4
3	Olkibiomassan käyttö.....	5
	3.1 Olki Suomessa.....	6
	3.2 Olki maailmalla.....	10
	3.2.1 Eurooppa.....	10
	3.2.2 Muu maailma	10
	3.3 Olkea hyödyntävät laitokset.....	10
4	Lignoselluloosa	12
	4.1 Selluloosa	12
	4.2 Hemiselluloosa.....	14
	4.3 Ligniini.....	15
	4.4 Lignoselluloosan rakenne.....	16
5	Oljen esikäsittelymenetelmät	18
	5.1 Esikäsittelyn vaikutus lignoselluloosaan.....	19
	5.2 Esikäsittelymenetelmiä	20
	5.2.1 Mekaaniset esikäsittelymenetelmät	21
	5.2.2 Kemialliset esikäsittelymenetelmät	22
	5.2.3 Fysikaaliset esikäsittelymenetelmät.....	22
	5.2.4 Biologiset esikäsittelymenetelmät	25
	5.2.5 Yhdistelmä esikäsittelymenetelmät	25
	5.3 Esikäsittelymenetelmän valinta.....	26
6	Anaerobinen hajoaminen	31
	6.1 Hydrolyysi.....	31
	6.2 Asidogeneesi	31
	6.3 Asetogeneesi	32
	6.4 Metanogeneesi.....	32
	6.5 Optimaaliset olosuhteet.....	32
	6.6 Biokaasuntuotto	34
	6.7 Inhibitio	36
7	Reaktoritekniikka	39
	7.1 Raaka-aine.....	39
	7.2 Biokaasureaktori	39
	7.3 Reaktorin kontrollointiin soveltuvia parametrejä.....	41
8	Menetelmät.....	42
	8.1.1 Olki	42
	8.1.2 Reaktorit.....	42
	8.1.3 Kokeen käynnistys.....	45

8.1.4	Analyysimenetelmät ja laskelmat	45
9	Tulokset ja tulosten tarkastelu.....	48
9.1	Metaanintuotto ja COD	48
9.2	pH.....	51
9.3	VFA.....	53
10	Johtopäätökset.....	59
	Lähteet.....	61
	Liite 1: Viljan viljely maailmalla	
	Liite 2: Esikäsittelymenetelmien ominaisuuksia	

TERMIT JA NIIDEN MÄÄRITELMÄT

AFEX	Ammoniakki esikäsitteilymenetelmä joka perustuu fysikaaliseen (paine) ja kemialliseen (ammoniakkia) esikäsitteilyyn. (Ammonia fibre expansion)
ARP	Lämpöesikäsitteily sisäisellä ammoniakkikierrolla (Ammonia Recycled Percolation Pretreatment)
C5-sokeri	Pentoosi, viidestä hiilestä koostuva sokeri (ksyloosi)
C6-sokeri	Heksoosi, kuudesta hiilestä koostuva sokeri (glukoosi)
CSTR	Jatkuva sekoitteinen reaktori. (Continuous stirred-tank reactor)
COD	Kemiallinen hapenkulutus (Chemical oxygen demand), joka voidaan jakaa kemialliseen kokonaishapenkulutus = TCOD (Total chemical oxygen demand) ja liuenneen aineen kemialliseen hapenkulutukseen (SCOD = Suspended chemical oxygen demand).
DAP	Laimea happokäsittely, eräs happoesikäsitteilyistä. (Dilute acid pretreatment)
DP	Polymeeriketjun pituus (Degree of polymerization)
DT ₉₀	90 % metaanin kokonaistuotosta
FID	Liekki-ionisointiin perustuva detektori (Flame ionization detector)
GC	Kaasukromatografi (Gas chromatograph)
HDPE	Korkea tiheysinen polyetyleni (High density polyethylene)
HI	Satoindeksi (Harvest index)
HMF	Hydroksimetyylifurfuraali (5-(hydroksimetyyli)-2-furalaldehydi)
HRT	Hydraulinen viipymäaika (Hydraulic retention time)
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LBR	Lietepatja reaktori. (Leach bed reactor)
LHW	Kuumavesi käsittely, eräs hydrotermisistä esikäsitteilymenetelmistä. (Liquid hot water)
LCC	Ligniinin ja hemiselluloosan muodostama kompleksi. (Lignin-carbohydrate complex)
LCFA	Pitkäketjuiset rasvahapot, C13-C21 (Long-chain fatty acid)
NPK	Lannoitetyyppi, joka sisältää on typpeä, fosforia ja kaliumia
NTP	Normaali ilman lämpötila ja paine (IUPAC, International union of pure and applied chemistry: 100 kPa, 273,15 K)
OLR	Orgaaninen kuorma (Organic loading rate)
pH	Liuokseen liuenneiden vetyionien (H ⁺) aktiivisuus negatiivisena logaritmina ilmaistuna.

PP	Polypropyleeni (Polypropylene)
Redox	Hapetus-pelkityspotentiaali (Reduction-oxidation potential, l. Oxidation/ reduction potential – ORP)
SE	Höyryllä tehtävä paineräjätys esikäsitely (Steam explosion)
TCD	Lämmönjohtokykyyn perustuva detektori (Thermal conductivity detector)
TKN	Kokonaistyyppi Kjeldahlin–menetelmällä (Total Kjeldahl nitrogen)
TS	Kuiva-aine (Total solids)
UASB	Pystyvirtaus lietepatjareaktori. (Upflow anaerobic sludge blanket)
VFA	Haihtuvat rasvahapot (Volatile fatty acids)
VS	Hehkutushäviö, haihtuva kiintoaines (Volatile solids)
VSS	Liuennut haihtuva kiintoaines (Volatile suspended solids)
WO	Märkähapetus (Wet oxidation)

1 JOHDANTO

Öljyn korvaaminen uusiutuvilla polttoaineilla vähentää kasvihuonepäästöjä sekä vakauttaa tuotteiden hintoja. Raaka-aineena lignoselluloosat ovat kilpailukykyisiä öljylle, mutta tuotantokustannukset ovat toistaiseksi korkeammat ja vaativat kustannustehokkaampia prosesseja. (Wyman, et al. 2005)

Metaanintuottoon soveltuvan kasvipohjaisen raaka-aineen valintaan tärkeimpänä tekijänä vaikuttaa Lehtomäen et al. (2008) mukaan nettoenergian saanto hehtaaria kohden. Tähän kuuluu biomassan saanto, konversio raaka-aineesta metaaniksi ja kasvatukseen kulutettu energia. Raaka-aine tulee olla helposti kasvatettavissa, korjattavissa ja säilytettävissä.

Oljen käyttö biopolttoaineiden raaka-aineena ei kilpaile ravinnontuotannon kanssa, vaan pikemminkin tukee sitä ja tuo viljelijälle lisätuloja. Koska olki on tavallisesti jätetty peltoon maanparannus tarkoituksessa, on olkea käytettäessä kiinnitettävä huomiota myös ravinteiden kiertoon. Biokaasun tuotannossa syntyvä lopputuote on ravinteidensa puolesta soveltuvaa lannoitteeksi ja/tai maanparannusaineeksi. Kasviperäistä raaka-ainetta hyödynnettäessä voidaan tuottaa luomukelpoista lannoitevalmistetta biokaasun ohella.

Biokaasun kysyntä tulee Euroopassa tulevaisuudessa kasvamaan, EU:n ajaessa direktiivein biokaasun/maakaasun jakeluasemaverkoston kehittämistä ja rakentamista. Olkibiomassa voisi olla eräs potentiaalisista raaka-aineista kestävään biokaasuntuotantoon, jolla tulevaisuuden kysynnän kasvuun pystytään vastaamaan.

Kirjallisuusselvityksessä paneudutaan oljen käytön erityispiirteisiin, sekä selvitetään millaisia haasteita lignoselluloosa raaka-aineena tuo prosessiin. Oljen koostumus ja sen ominaisuudet vaikuttavat esikäsitteilyyn ja prosessiin. Anaerobisen hajoamisen eri vaiheet on tunnettava ja niiden merkitys prosessin suunnitteluun on huomiotava. Kirjallisuusselvityksen selvitetään lisäksi oljen käytön soveltuvuutta biokaasutukseen Suomessa ja tarkastellaan oljen käyttöä biokaasun tuotannossa maailmalla. Selvityksessä esitetään kokemuksia ja tuloksia laboratorio- ja pilot-mittakaavan kohteista sekä mahdollisista demo- ja täydenmittakaavan laitoksista maailmalla.

Kokeellisessa osiossa tarkastellaan oljen soveltuvuutta biokaasutukseen kahdella identtisellä yhdistelmäreaktorilla, jotka koostuvat LBR-UASB-yhdistelmästä. Yhdistelmäreaktori 1 toimii vertailureaktorina ilman esikäsitteilyä ja yhdistelmäreaktori 2 testataan oljen liottamista vedessä ennen metaanintuottoa.

2 OLKIBIOMASSA

Tässä työssä olkibiomassalla tarkoitetaan vehnän, ohran, kauran ja rukiin olkibiomassaa. Viljan viljelyn sivutuotteena syntyvästä oljesta hyödynnetään Suomessa noin 20 % eläinten rehuna ja kuivikkeena. Jäljelle jäänyt olki on tavallisesti käytetty parantamaan pellon laatua. Kasvituotannon sivuvirroilla (esimerkiksi oljella) on peltoon jäädessään positiivisia vaikutuksia, kuten maan suojaaminen tuuli- ja vesieroosiolta, humusmassan lisääminen, sekä kosteuden tehokkaampi sitoutuminen maaperään. Oljen hyödyntämisen riskinä ovat peltojen hiilivarastojen väheneminen sekä maan köyhtyminen, mikä johtaa lannoitustarpeen lisääntymiseen. Kuvassa 1 on Suomalaista rehuohraa, jonka olkea voitaisiin hyödyntää bioenergian tuotannossa. (Pahkala, et al. 2009; Virtanen, et al. 2009)



Kuva 1 Rehuohraa, jonka olkea voidaan käyttää biopolttoaineiden raaka-aineeksi. (kuva Alatalo 2013)

2.1 Oljen koostumus

Viljan olkien kemiallinen koostumus poikkeaa eri lajikkeiden kesken sekä kasvupaikan mukaan. Kirjallisuudessa esiintyvät koostumustiedot ovat siten suuntaa antavia. On havaittu, että oljen koostumus muuttuu kasvun aikana. Kasvun eri vaiheissa olevat oljet tuottavat toisistaan poikkeavia määriä metaania biokaasutuksessa (taulukko 1). (Taipale 1996; Lehtomäki, et al. 2008)

Taulukko 1 Eri viljojen alkuaine koostumus. (Taipale 1996)

Alkuaine	Viljan olki			Ohran olki	Vehnän olki
	Yleisesti/keskiarvo	Aikaisin korjattu olki	Myöhään korjattu olki		
Alkuainepitoisuus kuiva-aineessa, p-%					
C	45-47 / 46	49	51	45,8 ± 0,7	46,2 ± 0,7
H	5,8-6,0 / 5,9	5,9	6,1	5,7 ± 0,4	5,8 ± 0,3
N	0,4-0,6 / 0,5	0,41	0,48	0,52 ± 0,19	0,59 ± 0,20
O	39-41 / 40	44	45	41,9 ± 1,8	41,3 ± 2,1
S	0,01-0,13 / 0,08	0,19	0,15	0,12 ± 0,04	0,08 ± 0,03
Cl	0,14-0,97 / 0,31	0,88	0,24	0,4 ± 0,4	0,15 ± 0,10
Tuhkaa muodostavien alkuaineiden pitoisuus kuiva-aineessa, p-%					
Si	0,6-4,0 / 1,8	0,6	0,6	1,2 ± 0,4	1,8 ± 0,9
Al		0,035	0,04	0,037 ± 0,033	0,023 ± 0,022
Fe		0,12	0,08	0,026 ± 0,023	0,026 ± 0,027
Mg	0,06-0,14 / 0,11	0,06	0,05	0,10 ± 0,03	0,11 ± 0,02
Ca	0,26-0,66 / 0,4	0,3	0,15	0,40 ± 0,09	0,40 ± 0,12
K	0,69-1,3 / 0,99	0,6	0,4	1,1 ± 0,5	0,94 ± 0,25
Na	0,01-0,6 / 0,11	0,07	0,05	0,20 ± 0,17	0,042 ± 0,052
P	0,04-0,10 / 0,07	0,06	0,05	0,092 ± 0,032	0,075 ± 0,020

Viljalajikkeiden väliset biokemialliset koostumukset ovat hyvin samankaltaisia. Proteiinin määrällä voi on merkitystä biokaasutuksen kannalta suuremman typpipitoisuuden vuoksi. Proteiinin määrä on Kanadan preeria kevätvehnässä lähes kaksinkertainen verrattuna kauraan. Tamaki ja Mazza (2010) ovat tutkineet eri viljalajikkeiden biokemiallisia koostumuksia (taulukko 2). Panagiotopoulos et al (2011b) havitsivat kokeissaan ohran oljen soveltuvan vehnää ja maissia paremmin anaerobiseen käsittelyyn, johtuen ohran oljen korkeammasta ravinnepitoisuudesta.

Taulukko 2 Viljalajikkeiden biokemiallinen koostumus (Tamaki & Mazza 2010)

	Oljen koostumus (% kuivapaino)					
	Kanadan preeria kevätvehnä	Durum-vehnä	Ohra	Kaura	Ruisvehnä AC Ultima Pronghorn	
Glykaanit	66,97	68,82	68,54	68,94	70,90	71,45
Glukaani	42,14	44,11	44,67	43,77	43,18	42,71
Ksylaani	21,36	21,6	20,41	21,89	23,66	25,28
Galaktaani	0,86	0,92	1,03	1,00	1,06	1,11
Arabinaani	1,69	1,73	2,04	2,01	2,25	2,19
Mannaani	0,92	0,46	0,4	0,28	0,76	0,16
Ligniinit	20,69	20,92	20,78	20,24	18,34	18,41
Happoon liukenemattomat	19,52	19,68	19,53	19,08	17,03	17,13
Happoliukoiset	1,17	1,24	1,24	1,16	1,32	1,28
Proteiinit	4,02	2,54	2,88	2,09	3,68	2,53
Uronihapot	1,59	1,75	2,02	1,71	1,73	2,02
Asetyyli	2,27	2,56	2,06	1,93	2,34	2,80
Tuhka	1,36	1,54	1,19	1,60	1,63	1,10
Uuteaineet	3,11	1,86	2,53	3,48	1,38	1,69

2.2 Oljen korjuu

Olkea syntyy viljan viljelyn sivutuotteena. Oljen määrää voidaan arvioida keskimääräisellä satoindeksillä (ruis: 0,4, ohra: 0,55, vehnä: 0,45 kaura: 0,5). Satoindeksi (Harvest Index, HI) kuvaa korjatun sadon kuiva-aineen suhdetta kokonaisbiomassaan. Viljan kosteudeksi voidaan käyttää 14 % (TS 86 %). Näin saatua teoreettista oljen määrää ei voida kuitenkaan hyödyntää kokonaisuudessaan, sillä korjuutappioiden osuus tulee huomioida. Oljen leikkuukorkeus riippuu maaperän ominaisuuksista (tasainen vs. kivinen). Sängen keskimääräiseksi pituudeksi voidaan olettaa 15 cm, jolloin olkibiomassasta noin 27 % jää peltoon. Riittävää tutkimustietoa siitä, riittääkö 15 cm oljen sänki ylläpitämään kasvumaan kuntoa, ei ole saatavissa. Arvioiden mukaan biomassaa voidaan korjata joka kolmas vuosi, joka toinen vuosi tai kaksi kertaa kolmen vuoden aikana. (Pahkala & Kontturi 2008; Pahkala, et al. 2009; Virtanen, et al. 2009; Pahkala, et al. 2012)

Oljen korjuuvaiheessa syntyy päästöjä ympäristöön, erityisesti korkean vesipitoisuuden omaavat oljet aiheuttavat rehevöittäviä valumavesiä. Oljen suuren kuiva-ainepitoisuuden (oljen puintikosteus on yleensä 30 – 60 %) vuoksi, sen korjuusta ei aiheudu kuitenkaan merkittäviä valumavesiä ympäristöön. Korjuussa menetetään osa pelton ravinteista, jotka joudutaan korvaamaan. Ravinteet korvataan lannoittamalla peltoa NPK-lannoitteella (NPK = Natrium, Fosfori, Kalium). Käytettäessä NPK-suhteeltaan 18:8:16 lannoitetta, on sopivin lannoite määrä noin 40 kg/ha. Laskenta perustuu typen määrän korvaamiseen lannoitteella. Kyseillä lannoitus määrällä, fosforin määrä on hie-man liian korkea. Oljen mukana poistuu pellolta runsaasti kaliumia. Taulukossa 3 on esitetty korjuun aiheuttama ravinteiden poistuma pellolta. (Taipale 1996; Alakangas 2000; Virtanen, et al. 2009)

Taulukko 3 Oljen korjuun aiheuttama lannoitustarve. (Alakangas 2000; Virtanen, et al. 2009)

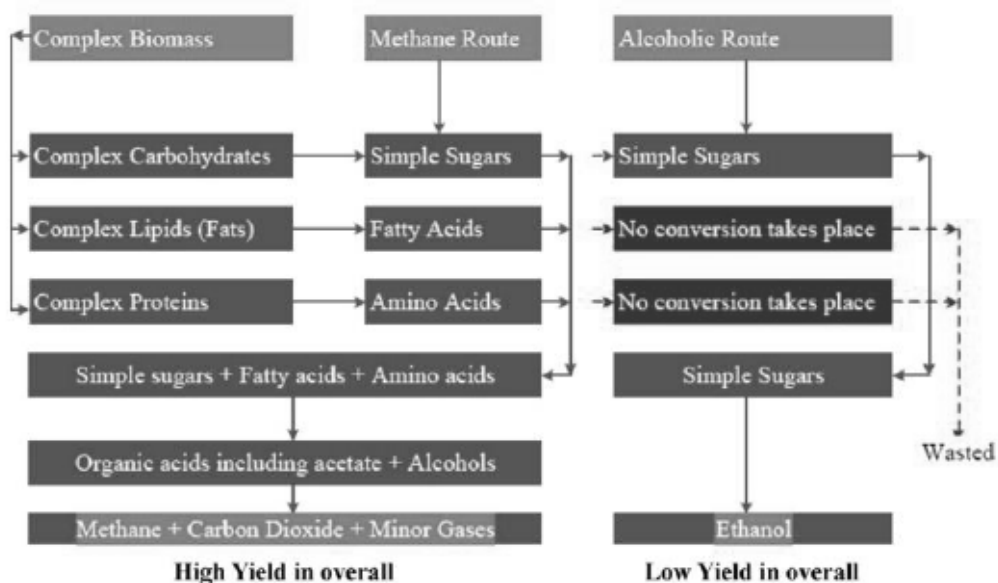
Viljan olki yleisesti	Pitoisuus % kuiva-aineesta	Korvattava ravinnemäärä, kg/ha
Typpi	0,5	6,9
Fosfori	0,07	1
Kalium	0,99	13,7

Suomessa ei ole soveltuvaa laitteistoa oljen tehokkaaseen puintiin. Olki voidaan puida leikkuupuimurilla (suunniteltu viljan puintiin) esimerkiksi 20 - 40 cm pituuteen sekä paalaamalla se suurkanttipaalaimella. Suomessa ei ole montaa suurkanttipaalainta, johon niiden suuresta koosta ja huonosta soveltuvuudesta pelloille. Perässä vedettävä paalain soveltuu huonosti suuren massansa vuoksi kostealle pellolle. (Pahkala, et al. 2012)

3 OLKIBIOMASSAN KÄYTTÖ

Perinteisesti olkea on hyödynnetty maailmalla polttamalla sitä energialaitoksissa. Oljen sisältämät silikaatit ja matala irtotiheys vaikeuttavat sen tehokasta hyödyntämistä energialaitoksissa. Oljen poltosta on luovuttu tai suunnitellaan luovuttavan joissakin maissa (Englanti, Tanska), johtuen sen teknisistä haastavuudesta sekä osittain osana uudistuvaa ilmastopolitiikkaa. Oljen riittävyttä teolliseen hyödyntämiseen on tutkittu ympäri maailmaan.

Chandra et al. (2012) havaitsivat tarkastellessaan anaerobisen käsittelyä, että erityisesti tulee selvittää todellinen biomassan hyödyntämisenaste prosessissa sekä prosessiin kulunut kokonaisenergia. Kuvassa 2 on havainnollistettu anaerobisen käsittelyn ja bioetanolin tuotannon väliset erot biomassan hyödyntämisen mahdollisuuksista. Näyttäisi, että anaerobinen käsittely olisi saannon kannalta parempi tapa tuottaa energiainkantaajia kuin etanolifermentaatio. Ero johtuu anaerobisen käsittelyn kyvystä hyödyntää hiilihydraattien lisäksi myös rasvoja ja proteiineja. Etanolifermentaatioissa vain sokeri voidaan hyödyntää ja muut jakeet päätyvät sivuvirtoihin. Etanolifermentaatioissa syntyy tämän vuoksi suuria määriä rehuksi soveltuvia jakeita (kuten OVR, ohran valkuaisrehu). Vaikka olki sisältää pääosaltaan lignoselluloosaa, on siinä 1 - 2 % rasvaa ja 3 - 4 % raakaproteiinia. Chandra et al. (2012) mukaan biokaasutus on lignoselluloosapohjaiselle raaka-aineella aina parempi vaihtoehto kuin bioetanolin tuotto. (Chandra, et al. 2012)



Kuva 2 Anaerobinen käsittely ja etanolifermentaatioita energiainkantaajina. (Chandra, et al. 2012)

3.1 Olki Suomessa

Suomessa muodostuu vuosittain olkea 2,5 miljoonaa tonnia (2,3 milj. t_{ka}/a , ka 86 %), josta arvioidaan noin miljoona tonnia/a olevan hyödyntämiskelpoista. Taulukossa 4 on havainnollistettu olkipotentiaalin jakautumista ELY-keskuksittain vuonna 2013. Olkipotentiaali on laskettu vuoden 2013 satoarvion avulla. (Alakangas 2000; MMM 2013)

Taulukko 4 Viljan viljelyalat ja niiltä saatava olkipotentiaali ELY -keskuksittain. (MMM 2013)

ELY-keskus	vehnä 1000 ha	ruis 1000 ha	ohra 1000 ha	kaura 1000 ha	seosvilja 1000 ha	Viljan viljelyala 1000 ha*	Olkipotentiaali 1000 t_{ka}/a
Uusimaa	49,1	1,5	33,6	24,8	1	110,4	193
Varsinais-Suomi	71,7	2	85,6	39,7	2	201,6	376
Satakunta	16,8	1,1	35,2	35,6	1,1	89,9	172
Häme	23,8	1,4	51,3	39	0,7	116,4	226
Pirkanmaa	14,8	1	30,6	41,4	1,3	89,4	169
Kaakkois-Suomi	18,6	0,6	26,5	28,6	1,4	75,7	141
Etelä-Savo	1,6	0,5	10,5	10	2,1	24,8	49
Pohjois-Savo	2,1	0,3	29,3	12,8	3,1	47,9	101
Pohjois-Karjala	2,7	0,5	10,1	11,8	2,6	27,7	53
Keski-Suomi	2,2	0,4	14	16,3	1,4	34,4	68
Etelä-Pohjanmaa	13,2	1,4	70,8	50,7	5,7	141,8	287
Pohjanmaa	10,2	0,9	70,6	22,6	3,5	107,9	230
Pohjois-Pohjanmaa	2,6	0,5	59,2	31,5	6,1	99,8	211
Kainuu	0,1	0	3,1	1,7	0,5	5,5	11
Lappi	0	-	2,1	0,2	0,2	2,5	6
Ahvenanmaa	1,4	0,2	1	1,6	0,1	4,4	7
Koko Suomi	230,9	12,6	533,3	368,2	32,7	1179,9	2300

* sisältää myös muut viljat (23000ha). HI: vehnä 0,45; ruis 0,4; ohra 0,55; kaura 0,50; seosvilja 0,50

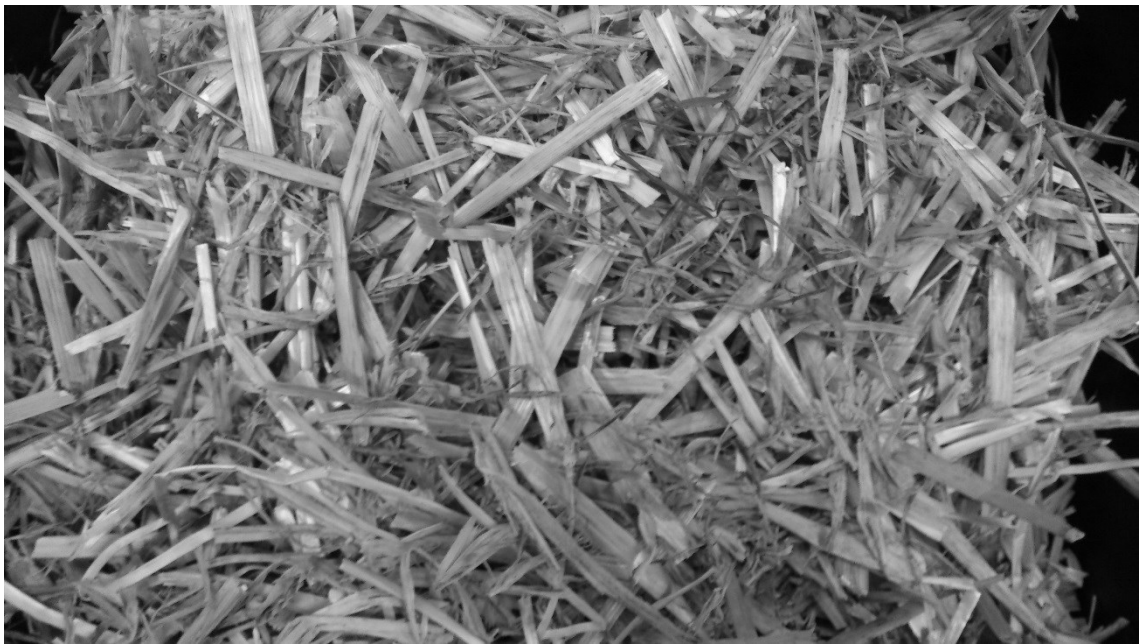
Olkisato saadaan korjattua ja paalattua Suomessa elokuun puolenvälin tienoilla. Suomessa saadaan yksi olkisato vuodessa. Vaikka olki korjattaisiin aiemmin (esimerkiksi keskikesällä) ei olki versoa riittävästi toista satoa varten. Ympäri vuoden toimivan tuotantolaitoksen on pystyttävä hankkimaan läpi vuoden tasalaatuista olkea sekä kyettävä säilyttämään riittävää puskurivarastoa tuotannon ylläpidon turvaamiseksi. Oljen käyttöön vaikuttaa myös voimakkaasti tuotantolaitoksen sijainti sekä kuljetuskustannukset. Oljen käyttöä rajoittaa sen alhainen tiheys (irto-olki 30 - 40 $kg/i-m^3$) mikä nostaa kuljetusten hintaa ja vaikeuttaa varastointia. Tämän vuoksi olki paalataan kuljetukseen soveltuvaan muotoon jotta sen kuljetus olisi tehokasta. Olkipaali on revittävä tuotantolaituksella hajalle, jotta sitä voidaan esikäsitellä ja hyödyntää tehokkaasti. Oljen säilytys vaatii suuria varastotiloja ja tehokasta logistiikkaa, johtuen alhaisesta energiatiheydestä tilavuuteensa nähden (paalien tiheys 110 – 120 kg/m^3). (Salo 2000)

Salo (2000) on laskenut Suomessa käytettävien paalityyppien (kova-, pyörö- ja suurkantipaali) lastausmääriä täysperävaunuyhdistelmään. Taulukkoon 5 on koottu erimuotoisten ja kokoisten paalien kuormapainoja. Kovapaali on suorakaiteen muotoinen jonka leveys on 35 - 50 cm ja korkeus 30 - 45 cm sekä pituudeltaan 80 - 120 cm. Pyöröpaali muistuttaa rengasta, jonka halkaisija 120 - 180 cm ja leveys 120 - 150 cm. Suurkantipaalit ovat kovakantipaalien kaltaisia, mutta selvästi suurempia. Suurkanti-

paalien pituus on 120 - 250 cm ja muut dimensiot riippuvat paalainkoneen merkistä ja mallista. Olkipaalien tiheys on 110 – 120 kg/m³ luokkaa. Kuvassa 2 on tässä työssä käytettyä pyöröpaalattua ohran olkea. (Alakangas 2000; Salo 2000)

Taulukko 5 Erialaisten paalityyppien lastausmäärät täysperävaunuyhdistelmään. (Virtanen, et al. 2009)

Paalityyppi	Olki, massa t/kuorma
Pyöröpaali, 1,2 m	10
Pyöröpaali, 1,5 m	13
Suurkanttipaali, 0,7 m	20
Suurkanttipaali, 0,9 m	19
Orkel-paalaimen paali	23



Kuva 3 Pyöröpaalattua ohran olkea. (kuva, Alatalo 2013)

Olkisadon korjuu on monivaiheista (puinti, karhotus, paalaus, peittäminen, varastointi) ja säästä riippuvaa. Kosteana korjattu olki on kuivattava tai käsiteltävä esimerkiksi AIV:llä säilyvyyden takaamiseksi. Koska Suomessa ei ole soveltuvaa korjauskalustoa oljen tehokkaaseen korjaamiseen tai paalaamiseen, muodostuu korjuussa tappioita ja kustannuksia joilta voitaisiin välttyä investoinneilla. Kuvissa 4 ja 5 on oljen puinnin eri vaiheista karhotus ja paalaus. (von Weymarn 2007; Pahkala, et al. 2012)



Kuva 4 Oljen karhotuksen jälkeen pelloille jää jäljelle oljesta sänki. (Kuva, Alatalo 2013)



Kuva 5 Vasta paalattu pyöröpaali. (Kuva, Alatalo 2013)

Pahkala et al. (2012) mukaan haasteet oljen käytölle voidaan jakaa karkeasti kolmeen luokkaan viljelyyn, logistiikkaan ja jalostamiseen. Uuden viljelmän perustaminen on kallista ja vaatii perustajaltaan pitkäaikaista sitoutumista. von Weymarn (2007) mukaan laskennallinen oljen tuottajahinta olisi luokkaa 35 €/t_{ka} (sisältää korjauskustannukset sekä lannoitearvon mukaisen korvauksen). Oljen tuottajahinta on kuudesosa viljan hinnasta, kesäkuussa 2013 viljan tuottajahinnat olivat luokkaa 190 - 220 €/t (lajikkeesta riippuen). von Weymarn (2007) sai koeviljelmältään ohran olkisatoa vuonna 2006 noin

2,8 t_{ka}/ha, jos sen avulla lasketaan tuottajahinta (edellä mainittu laskennallinen arvo 35 €/t_{ka}) hehtaaria kohden, saadaan noin 100 €/ha. Ohran viljalla sitä vastoin saadaan rehuohrasta noin 690 €/ha ja mallasohrasta 815 €/ha (Suomessa vuonna 2012 keskimäärin saatiin mallasohraa 3,7 t/ha ja rehuohraa 3,45 t/ha, mallasohran tuottajahinta on keskimäärin 220 €/t ja rehuohran 200 €/t). Suomessa keskimääräinen peltoala on 20 – 40 ha (mediaani 26 ha ja keskiarvo 39 ha), näin ollen 30 ha peltoalalla rehuohrasta saatavat vuositulot on ilman maataloustukia 20 700 € viljasta ja 3000 € oljesta, vastaavasti mallasohrasta 24 450 € viljasta ja 3000 € oljesta. (MMM 2013)

Logistiikka on oljen käytön keskeisimpiä ongelmia. Olkea pitää olla saatavilla ja sen koostumus tulee olla suhteellisen sama läpi vuoden (anaerobireaktorin adaptaatio hidastaa). Olki on pystyttävä kuivaamaan säilyvyyden parantamiseksi (puintikosteus 30 – 60 %) sekä tehokkaasti logistiikan järjeistämiseksi. Oljentuotanto on saatava maanviljelijälle kannattavaksi sekä hankintahinnaltaan sopivaksi biokaasun tuotantolaitokselle. von Weymarn (2007) mukaan olisi logistisesti kannattavaa ylläpitää muutaman viikon puskurivarastoja tuotantolaitoksella ja loppu oljesta varastoida maatiloilla. Järjestelmä vaatii viljelijöiltä investointeja varasto- ja kuivauskapasiteetin kasvattamiseksi. Taulukossa 6 on koottu logististen kustannusten rakennetta ja arvioita raaka-aineen hinnasta eri etäisyyksiltä.

Taulukko 6 Oljen korjuusta ja kuljetuksesta aiheutuvat kustannukset. (von Weymarn 2007)

Korjuu pyöröpaaleina ja peittäminen pellonreunavarastoihin			
		-karhottaminen	2,8 €/t _{ka}
		-paalaus	17,7 €/t _{ka}
		-siirto pellon reunaan	3,2 €/t _{ka}
		-peittäminen	6,4 €/t _{ka}
		yhteensä:	29,5 €/t _{ka}
Lannoitearvon mukainen korvaus oljesta viljelijälle			
		-Kustannus	6,7 €/t _{ka}
Kaukokuljetus biokaasulaitokselle		Oljen hinta biokaasulaitoksella	
10 km	9,3 €/t _{ka}	10 km	45,5 €/t _{ka}
25 km	12,0 €/t _{ka}	25 km	48,2 €/t _{ka}
50 km	16,1 €/t _{ka}	50 km	52,3 €/t _{ka}
75 km	19,9 €/t _{ka}	75 km	56,2 €/t _{ka}
100 km	23,5 €/t _{ka}	100 km	59,7 €/t _{ka}

von Weymarn (2007) ehdottama logistinen järjestely vaatii kattavaa olkivarastoverkostoa tuotantolaitoksen läheisyyteen (esimerkiksi 50 km etäisyydellä laitoksesta, 100 km säde) sekä maaseudun tiestön kunnostamista soveltuvaksi lisääntyvälle raskaalle liikenteelle. Koska oljen kuljettaminen kustannustehokkaasti onnistuu vain suhteellisen lyhyitä matkoja, on taloudellisesti kannattavaa perustaa olkea hyödyntävä täyden mittakaavan tuotantolaitos lähelle raaka-aineen hankinta aluetta.

Toisen sukupolven biokaasuntuotantolaitoksen on kyettävä jalostamaan riittävän tehokkaasti ja edullisesti olkibiomassa energiaksi. Tuotannon on kyettävä sopeutumaan vaihteleviin raaka-aineen laatuihin ja hintoihin. Raaka-aineen hinta saattaa lähteä selvään kasvuun kun kysyntä kasvaa. Oljen käytöstä raaka-aineena, ollaan kiinnostuneita myös muiden tuotteiden valmistuksessa. Toisen sukupolven bioetanolia ja Neste Oil Oyj mikrobiöljyä suunnitellaan valmistettavan oljesta. (von Weymarn 2007)

3.2 Olki maailmalla

Suomen lähialueiden valtiot (erityisesti Itämeren valtiot) tuottavat olkea on suuria määriä. Venäjä, Saksa, Puola, Tanska sekä Ruotsi tuottavat Suomea selvästi enemmän olkea. Tämä avaa mahdollisuuden tuoda olkea tarvittaessa meriteitse Suomeen, sekä rautateitse Venäjältä. Oljen kuljetus on tuskin nykyisillä hinnoilla kannattavaa, mutta kysynnän kasvaessa mahdollisesti huomioitava vaihtoehto. (Pahkala, et al. 2012)

3.2.1 Eurooppa

Vehnän ja ohran olki muodostavat kaksi suurinta maatalouden sivuvirtaa Euroopassa. Euroopan maiden peltobiomassasta valtaosa (70 – 90 %) koostuu viljan oljista, muutamaa poikkeusta (Alankomaat) lukuun ottamatta. Joidenkin arvioiden mukaan, oljen hyödyntäminen on maailman tehokkainta Tanskassa. Tanskassa oljen hyödyntämisellä energiantuotannossa on pitkät perinteet. Tanskassa etäisyydet ovat varsin lyhyitä, joten oljen kuljetuskustannukset eivät ole este sen hyödyntämiselle. Pelkät rahtikustannukset eivät selitä Tanskan oljen käyttöä, vaan se on ollut looginen vaihtoehto vähä metsäisessä maassa. Suurimmat olkipotentiaalit Euroopassa löytyvät, Ranskasta, Venäjältä ja Saksasta. (Kim & Dale 2004; Pahkala, et al. 2012)

3.2.2 Muu maailma

Yhdysvaltojen olkipotentiaali on lähes viisi kertaa Ranskaa (noin 100 miljoonaa tonnia) ja Venäjää (Euroopan puoleinen osa) suurempi. Kiinan valtavista olkivaroista kertoo pelkän vehnän oljen määrän olevan 126,6 miljoonaa tonnia vuonna 2009. (Jiang, et al. 2012; Pahkala, et al. 2012)

Liitteessä 1 on FAO:n kokoomia tilastoja maailman viljan tuotannosta, satoindeksin ja korjuu tappioiden jälkeen olkipotentiaali on luokka 70 % viljatuotannosta (satoindeksi 0,5 luokkaa kaikilla viljoilla ja korjuutappio 15 cm olkisänki noin 27 %).

3.3 Olkea hyödyntävät laitokset

Maailmalla on useita toisen sukupolven pilot- ja demo mittakaavan bioetanolilaitoksia jotka hyödyntävät olkea. Biokaasulaitoksia ei vastaavasti juurikaan ole. Olkea kyllä esiintyy raaka-aineena, mutta useimmiten se on kuivikkeena käytettyä olkea, jota käsitellään yhdessä lannan tai lietelannan kanssa. Seuraavassa on kerätty laitoksia joissa on

tarkoitus käsitellä olkea tai ne ovat muuten kiinnostavia. Laitoksia on suunniteltu useita, mutta erinäisistä syistä hankkeita ja laitoksia on lopetettu ympäri maailmaa. (Bacovsky, et al. 2013)

Suomeen (Jepua, Uusikaarlepyy) on rakenteilla Weltec Biopowerin 1,8 MW CSTR-laitos (90000 t/a), joka hyödyntää mahdollisesti olkea yhteismädätyksessä. Mahdollisen oljen lisäksi, laitoksella käytettävä raaka-aine koostuu elintarviketeollisuudesta ja maataloilta saatavia sivuvirtoja. Syntyvä metaani joko johdetaan kaasuverkkoon tai paineistetaan liikennepolttoaineeksi. (Doranova Oy 2013; Weltec Biopower 2013)

Aalborg yliopistolla Kööpenhaminassa (Tanska) on vuonna 2009 käynnistetty pilotmittakaavan laitos, joka tuottaa etanolia ja biokaasua vehnän oljesta ja koiranheinästä (*Dactylis glomerata*). Vuosittainen käsittely määrä on 11 tonnia. (Bacovsky, et al. 2013)

IBUS (Integrated biomass utilisation system) on Inbicon A/S kehittämä pilotmittakaavan toisen sukupolven bioetanolilaitos Tanskassa. Sen kolmannessa vaiheessa oleva laitos käyttää vehnän olkea 1000 kg/h. Siirryttäessä toisesta vaiheesta kolmanteen, muutettiin esikäsittely kaksiportaisesta kolmiportaiseksi scale-up vaiheessa (100 kg/h → 1000 kg/h). Esikäsittelyprosessin alkaa olkipaalin repimisellä ja hiekanerotuksella (stone trap: hiekka, kivet, metalli). Tämän jälkeen olki silputaan 5 cm partikkelikokoon ja liotetaan kuumalla vedellä (80 °C) 10 m mittaisessa ruuvikuljettimella varustetussa reaktorissa 20 minuutin ajan. Liotettu olki syötetään paineistettuun ruuvireaktoriin, jossa sitä käsitellään 170 - 180 °C lämpötilassa 7,5 - 15 minuuttia. Vaiheen tarkoituksena on tehostaa hemiselluloosan hydrolyysiä. Olki ja vesi siirretään tämän jälkeen kolmanteen reaktoriin (vastavirtareaktori), jossa sitä lämmitetään höyryllä 195 °C 3 minuutin ajan. Viimeinen vaihe tehostaa sokeroitumista, tämän jälkeen olki siirretään jatkokäsittelyyn. (Thomassen, et al. 2008)

Tanskalainen BioGasol luopui Aakirkebyn suunnitellun laitoksen rakentamisen investointiongelmien vuoksi ja on päättänyt rakentaa tuotantolaitoksen Yhdysvaltoihin. Lisää biokaasulaitoksia löytyy IEA bioenergy task 39 ylläpitämästä <http://demoplants.bioenergy2020.eu/projects/mapindex> sekä IEA bioenergy task 37 ylläpitämästä http://www.iea-biogas.net/_content/plant-list/plant-list.html.

4 LIGNOSELLULOOSA

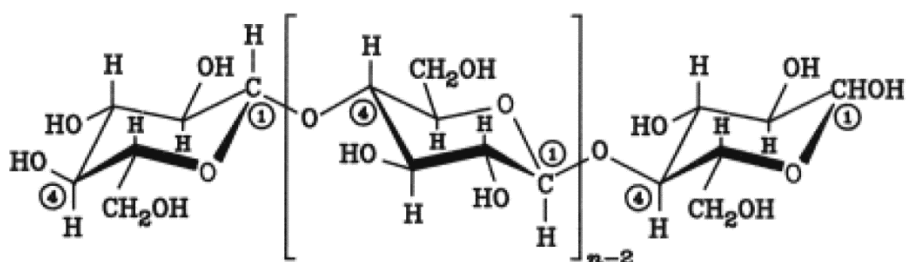
Lignoselluloosalla tarkoitetaan kasvisolujen seinämien muodostamaa biomassaa. Se koostuu selluloosasta, hemiselluloosasta, ligniinistä, uuteaineista ja muutamista epäorgaanisista yhdisteistä. Lignoselluloosan koostumus vaihtelee eri kasvilajikkeilla. Taulukkoon 7 on kerätty Harmsen et al. (2010) kokoamista kasvityypeistä joitakin, sekä niiden lignoselluloosan koostumus. Lignoselluloosat muodostavat maailman suurimman raaka-aine reservin.

Taulukko 7 Lignoselluloosan koostumus raaka-aineen mukaan. (Harmsen, et al. 2010)

Lignoselluloosan koostumus (% kuiva-ainetta)			
raaka-aine	selluloosa	hemiselluloosa	ligniini
havupuut	40-55	24-40	18-25
lehtipuut	45-50	25-35	25-35
maissintähkä	45	35	15
ruoho	25-40	35-50	10-30
olki	30	50	15
kasvien lehdet	15-20	80-85	0

4.1 Selluloosa

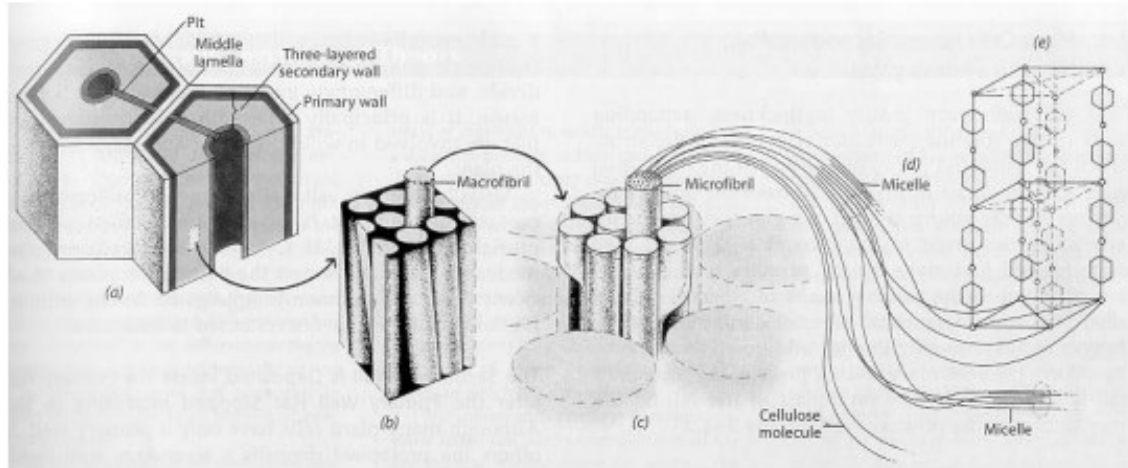
Selluloosa on lineaarinen polymeeri, joka koostuu (1→4)-glukosidi sidoksin sitoutuneista β-D-glukopyranoosi yksiköistä (kuva 6) ja jotka muodostavat toistuvia sellobioosi yksiköitä.



Kuva 6 Lineaarisen selluloosan β-D-glukopyranoosit polymeroituvat (1→4)-glukosididoksin

Selluloosaketjut muodostavat keskenään kimppuja sitoutuen toisiinsa vetysidoksin, jotka kasautuvat elementaarisiksi fibrilleiksi (leveys 3 nm) ja edelleen mikrofibrilleiksi (leveys 10 - 20 nm). Vetysidokset saavat aikaan selluloosan kestävyuden sekä kasautu-

misen kiteiseksi rakenteeksi (aggregaation). Mikrofiibrillirakenteita pitää kasassa vetysidosten lisäksi myös van der Waalsin -voimat. Mikrofiibrillit voivat joskus muodostaa kasautumia tai makrofibrillejä. Kuvassa 7 on kaavakuva selluloosakuitujen sisäisistä rakenteista. (Sun & Cheng 2002; Mosier, et al. 2005; Kontturi 2008; Pu, et al. 2008)



Kuva 7 Selluloosakuitujen rakenne (Harmsen, et al. 2010)

Selluloosa on rakenteeltaan kiteistä ja vahvaa. Mikrofibrilleissä on kiteisiä ja amorfisia jaksoja, joiden suhteellista määrää kuvataan selluloosan kiteisyydellä. Tyypillisesti kiteisessä muodossa glukaani-ketjut ovat yhdensuuntaisia ja niiden välillä on vetysidoksia. Selluloosaa esiintyy luonnossa useita erilaisia rakenteellisia muotoja. Selluloosa I (natiivimuoto) on kaksi kiteistä suballomorfista muotoa selluloosa I α (trikliininen) ja I β (monokliininen). Näistä jälkimmäinen esiintyy yleisesti kasveilla ja korkeammilla eläimillä ja I α on yleinen mikrobien soluseinissä. Selluloosa II syntyy selluloosa I rakenteen tuhoutumisen jälkeisessä uudelleenjärjestäytymisessä. Se on selluloosa I termodynaamisesti kestävämpää ja se koostuu vastakkaissuuntaisista selluloosa ketjuista. Sen kestävyys johtuu kahdesta uudesta vetysidoksesta, jotka muodostuvat lomittain olevien molekyylien välille. (Stone 2005; Kontturi 2008; Taherzadeh & Karimi 2008; Hu & Ragauskas 2012)

Selluloosassa vuorottelevat siis kiteiset ja amorfiset rakenteet. Amorfiset alueet mahdollistavat selluloosafiibrillit sekä I α ja I β rakenteen. Valtaosa (noin 2/3) selluloosasta on kiteisessä muodossa, joka on amorfista muotoa kestävämpää entsymaattista hyökkäystä vastaan (sellulaasit). Korkean kiteisyyden omaavat raaka-aineet hajoavat hitaammin biologisesti, kuin matalan kiteisyyden omaavat. On havaittu että vähentämällä selluloosan kiteisyyttä, voidaan tehostaa lignoselluloosien hajoamista. Selluloosaa, jonka ominaisuudet ovat kiteisen ja amorfisen väliltä (puolikiteinen) on myös havaittu olevan olemassa. (Larsson, et al. 1999; Laureano-Perez, et al. 2005; Kontturi 2008; Taherzadeh & Karimi 2008)

Selluloosaketjun pituutta käytetään yhtenä laadun mittarina ja sitä merkitään DP (Degree of polymerization). Ketjun pituudella voidaan arvioida selluloosan hajoamisen

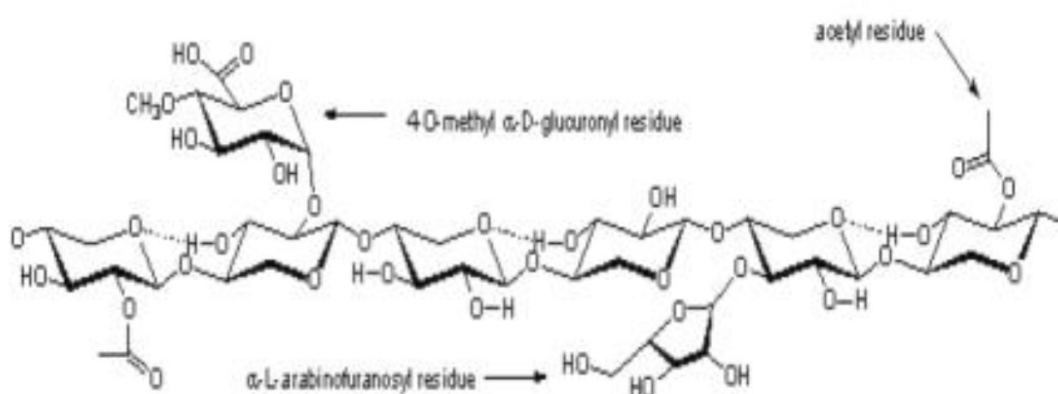
astetta sekä selluloosa kuidun biokemiallisia ja fysikaalisia ominaisuuksia. Se on kasveilla luokkaa 800 – 17000 glukoosiyksikköä. Selluloosa on maailman yleisin polymeeri. (Stone 2005; Harmsen, et al. 2010)

4.2 Hemiselluloosa

Hemiselluloosa on selluloosan jälkeen toiseksi yleisin polymeeri luonnossa. Hemiselluloosa koostuu useista erilaisista monomeereistä; pentooseista (ksyloosi ja arabinoosi), heksooseista (mannoosi, galaktoosi ja glukoosi) sekä pienistä määristä ramnoosia, glukuronihappoa, metyyli-glukuronihappoa ja galakturonihappoa. (Pu, et al. 2008; Hu and Ragauskas 2012)

Hemiselluloosa on usein asetyloitunut ja siinä voi esiintyä lisäksi myös muita sivuketjuja kuten uronihappoa ja 4-O-metyylieetteriä. Hemiselluloosan rakenteellinen koostumus vaihtelee eri kasvilajeilla. Hemiselluloosan rakenne on satunnaista, haaroittunutta ja amorfista. Haaroittumisesta johtuen sillä on taipumus hydrolysoitua happojen vaikutuksesta monomeereikseen. Hemiselluloosalla on hydrofiilinen rakenne ja se sitoutuu selluloosan pintaan, sitoen sen mikrofibrillit yhteen. Hemiselluloosa muodostaa selluloosamikrofibrillien päälle vaipparakenteen, jonka uskotaan toimivan steerisenä esteenä entsyymejä vastaan. (Pu, et al. 2008; Taherzadeh & Karimi 2008; Vuorinen 2008a; Hu & Ragauskas 2012)

Ksyloosi on vallitseva monomeeri oljen hemiselluloosan ksylaanirungossa. Ksylaani on heteropolysakkaridi, jossa runkona on (1→4)-β-D-ksylopyranoosi homopolymeeri, johon voi olla liittynyt sivuketjuiksi arabinoosia, glukuronihappoa, 4-O-metyylieetteriä, etikkahappoa (asetaatti), ferulahappoa ja p-kumariinihappoa. Hemiselluloosalle tyypillisiä rakenteita on havainnollistettu kuvassa 8. (Morrison 2001; Pu, et al. 2008)



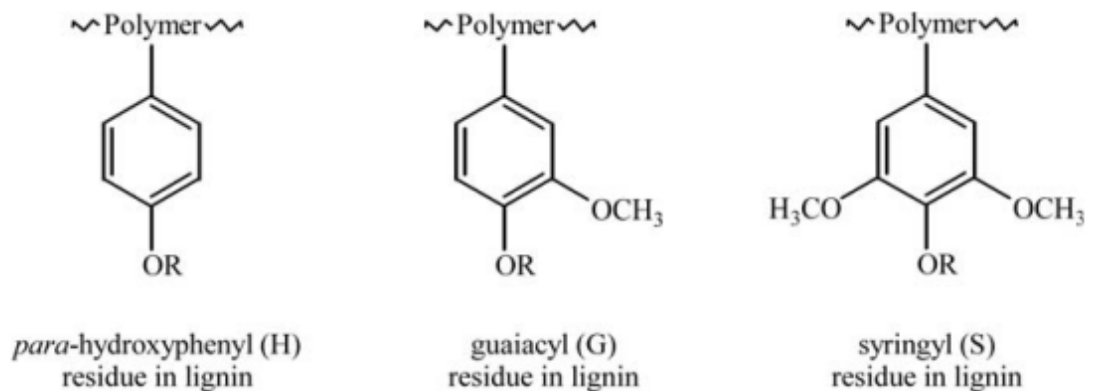
Kuva 8 Hemiselluloosan molekylaarinen rakenne (Harmsen, et al. 2010)

Haaroittumatomat hemiselluloosat (ksyloglukaani, homoksylaani ja mannaani) muodostavat vetysidoksia selluloosa kuidun pinnan kanssa. Haaroittuneet hemiselluloosat (uro-

nihappo ja arabinoosi) voivat muodostaa kovalenttisia sidoksia ligniinin kanssa. Hemiselluloosan ja ligniinin välille muodostuu entsyymejä läpäisemätön ristosidosverkosto (LCC, lignin-carbohydrate complex). Sen arvellaan muodostuvan fenyyliglukosidi-, ester- ja bentsyylieetterisidoksista. Hemiselluloosan polymeeraatioaste (DP) on luokka 50 - 300. (Pu, et al. 2008; Balakshin, et al. 2011; Hu & Ragauskas 2012)

4.3 Ligniini

Ligniini on amorfista, kolmiulotteista fenyylistä polymeeriä, jossa on ristosidoksia. Se koostuu kolmesta rakenneyksiköstä guajasyyli, syringyyli ja p-hydroksifenyylistä (kuva 9). Rakenneyksiköiden prekursoreita ovat koniferyyli, sinapyyli ja p-kumariinialkoholi. Ligniini on suhteellisen hydrofobista ja sitoutuu kovalenttisesti hemiselluloosaan. Selluloosan ja ligniinin välillä saattaa myös olla vetysidoksia. Ligniinillä on hyvin kompleksinen kolmiulotteinen rakenne, joka on huonosti biohajoava. Ligniini on pysyvin (rekalsitrantti) yhdiste kasvin soluseinän rakenteessa, ja sen määrä korreloi sen kemikaali- ja entsyymikestävyYTEEN. Korkea ligniinipitoisuus vaikeuttaa lignoselluloosa pohjaisten raaka-aineiden hyödyntämisessä. (Taherzadeh 1999; Palmqvist & Hahn-Hägerdal 2000; Pu, et al. 2008; Taherzadeh & Karimi 2008; Hu & Ragauskas 2012)



Kuva 9 Ligniini koostuu kolmesta erilaisesta rakenneyksiköstä. R:llä merkitään kohtaa joka voi muodostaa ester-, eetteri-sidoksia, mikäli R:n paikalla on H, on kyseessä vapaa fenoli. (Klinke, et al. 2004)

Ligniinin koostumus riippuu kasvilajikkeesta, erityisesti havupuilla ligniini on lehtipuita ja olkea vaikeammin hajoavaa. Tämän arvellaan johtuvan rakenteellisista eroista. Havupuiden ligniini koostuu pääosin guajasyyliligniistä (koniferyylialkoholi) kun lehtipuiden ja oljen ligniinit ovat guajasyylin ja syringyylin seosta (koniferyyli- ja sinapyylialkoholi). Guajasyyli estää tehokkaammin kuidun turpoamisen ja entsyymien pääsyn kuidun pintaan. Oljen ligniinipitoisuus on 15 % luokkaa. Heinäkasvien ligniini koostuu guajasyyli-, syringyyli-, p-hydroksifenyylillä yksiköistä sekä p-hydroksikanelihapoista (p-kumariini-, ferula- ja sinappihappo). (Ramos, et al. 1992; Ralph, et al. 2007; Taherzadeh & Karimi 2008)

Ligniini toimii fyysisenä esteenä lignoselluloosaan kohdistuvalle entsyymaattiselle hydrolyysille. Entsyymit sitoutuvat irreversiibelisti ligniiniin hydrofobisten vuorovaiku-

tusten seurauksesta ja menettävät aktiivisuutensa. Esikäsittelyssä liuenneen ligniinin on havaittu olevan useille entsyymeille (sellulaasit, ksylanaasit ja glukosidaasit) inhiboivaa. (Berlin, et al. 2006; Pu, et al. 2008; Vuorinen 2008b; Hu & Ragauskas 2012)

4.4 Lignoselluloosan rakenne

Lignoselluloosan kolmiulotteisessa rakenteessa on useita kohtia jotka vaikuttavat sen kemialliseen ja biologiseen hajoamiseen. Selluloosan kiteisyys, ligniini-hemiselluloosarakenteen huokoisuus (onkalot, joiden kautta entsyymit tavoittavat selluloosan rakenteen, ja pääsevät kosketuksiin tarvitsemiinsa vapaisiin reaktiopintoihin), selluloosan polymerisaatioaste ja hemiselluloosan asetylaatioaste ovat tärkeimmät parametrit, jotka vaikuttavat lignoselluloosien biologiseen hajoamiseen. Mikään näistä parametreista ei ole yksistään riittävä määrittämään/kuvaamaan materiaalin biohajoavuutta, mutta yhdessä ne kuvaavat sitä hyvin ja siksi niitä tulee tarkastella yhdessä. (Wyman 1996; Taherzadeh & Karimi 2008)

Huokoisuuden kasvun (onkaloiden määrän ja niiden koon) on havaittu tehostavan lignoselluloosan hajoavuutta. Tämä johtuu sellulaasien pääsystä kosketukseen selluloosan kanssa. Toisaalta ligniini voidaan poistaa kemiallisesti ja/tai fysikaalisesti hemiselluloosan ja selluloosan ympäriltä, jolloin biohajoaminen tehostuu. Vapaan reaktiopinnan on osoitettu olevan oleellinen parametri biologisen (entsyymaattinen hydrolyysi) hajoamisen kannalta. Ligniini rakenteen huokoisuuden ja entsyymaattisen hajoavuuden välillä on havaittu selvää korrelaatiota. (Wyman 1996; Kim & Holtzaple 2006)

Entsyymaattinen hydrolyysireaktio sisältää kolme vaihetta: 1) Sellulaasin adsorptio nestefaasista selluloosan pintaan. 2) Selluloosan biohajoaminen sellobiosiksi ja oligomeereiksi. 3) Sellulaasin desorptio takaisin nestefaasiin. Hydrolyysiä rajoittaa siis fyysikaalisten olosuhteiden lisäksi, myös entsyymien pääsy vapaalle reaktiopinnalle. Entsyymaattinen hydrolyysi on aluksi nopeaa, mutta hidastuu reaktion edetessä. Tämä johtuu siitä, että entsyymit pilkkovat ensin helposti hajoavan amorfisen selluloosan, jonka seurauksena kiteisen selluloosaan suhteellinen osuus kasvaa. Kiteisen selluloosan hajoamisnopeus on alhaisempi kuin amorfisen selluloosan. (Taherzadeh & Karimi 2008)

Lignoselluloosasta koostuvassa materiassa on sisäistä ja ulkoista reaktiopinta. Sisäinen reaktiopinta on riippuvainen selluloosakuitujen kapillaarirakenteista. Ulkoisen reaktiopinnan määrä riippuu partikkelin koosta ja muodosta. Kuivalla selluloosakuidulla (15 – 40 µm) on ulkoista pintaa 0,6 - 1,6 m²/g. Sisäistä pintaa on hieman vähemmän. Kuidut turpoavat vedestä ja poolisista liuottimista, jolloin sisäinen pinta-ala kasvaa merkittävästi. Rakenteen huokokset ovat avoimia entsyymaattiselle toiminnalle, kuivuessaan huokokset painuvat kasaan estäen entsyymaattista toimintaa. Toisaalta veden tiedetään myös lisäävän selluloosan kiteisyyttä, tällöin osa amorfisesta selluloosasta uudelleen kiteytyy. (Wyman 1996; Taherzadeh & Karimi 2008)

Ligniini sitoo hemiselluloosan ja selluloosan toisiinsa sekä estää lignoselluloosan turpoamisen, mikä aiheuttaa lignoselluloosapitoisen materiaalien biologisen hajoamattomuuden. Tämän vuoksi ligniini joudutaan poistamaan (delignifikaatio) selluloosan ja

hemiselluloosan ympäriltä ennen lignoselluloosa pitoisen materian hyödyntämistä. Esikäsittelymenetelmiä on useita erilaisia ja erityyppiseen vaikutukseen perustuvia. Useimmat niistä hydrolysoivat myös hemiselluloosaa, joka aiheuttaa raaka-aineen hävikkiä esikäsittelyn aikana. Koska lignoselluloosa on huonosti biohajoavaa, se vaatii esikäsittelyä tehostamaan esimerkiksi biokaasuntuottoa. (Wyman 1996; Taherzadeh & Karimi 2008; Zhong, et al. 2011)

Taulukossa 8 on esitetty lignoselluloosa pitoisten raaka-aineiden sisältämiä kemiallisia sidostyyppisiä ja taulukossa 9 lignoselluloosassa esiintyviä funktionaalisia ryhmiä. Raaka-aineen rakenteen tunteminen on tärkeää, oikean esikäsittelymenetelmän valinnassa. Erityisesti se on tunnettava, jos ligniini on tarkoitus poistaa raaka-aineesta ja ohjata bioaktiivisten kemikaalien valmistukseen. Ligniinin biologinen aktiivisuus häviää lähes kaikissa esikäsittelyissä, jonka jälkeen se ei sovellu bioaktiivisten kemikaalien valmistukseen. (Harmsen, et al. 2010; Kolppo 2013)

Taulukko 8 Lignoselluloosan komponenttien väliset erityyppiset sidokset. (Harmsen, et al. 2010)

Polymeerien sisäiset sidokset (intrapolymeeriset sidokset)	
eetterisidos	ligniini, hemiselluloosa, selluloosa
hiili-hiilisidos	ligniini
vetysidos	selluloosa
esterisidos	hemiselluloosa
Sidokset eri polymeerien välillä (interpolymeeriset sidokset)	
eetterisidos	selluloosa-ligniini hemiselluloosa-ligniini
esterisidos	hemiselluloosa-ligniini
vetysidos	selluloosa-hemiselluloosa selluloosa-ligniini hemiselluloosa-ligniini

Taulukko 9 Funktionaalistenryhmien esiintyminen lignoselluloosassa. (Harmsen, et al. 2010)

Funktionaalinenryhmä	Ligniini	Selluloosa	Hemiselluloosa
aromaattinenrenkas	x	-	-
hydroksyyli-ryhmä	x	-	-
hiili-hiili-sidos	x	-	-
eetterisidos (glukosidi)	x	x	x
esterisidos	-	-	x
vetysidos	-	x	x

X = Esiintyy

- = Ei esiinny

Ligniinin bioaktiivisten yhdisteiden ja muiden hyödynnettävissä olevien komponenttien (prekursorit) eristäminen jatkojalostusta varten ennen biokaasutusta, voi tulevaisuudessa olla kannattavaa sekä taloudellisesti ja prosessin kannalta. Ligniiniä voidaan hyödyntää myös erilaisten tuotteiden raaka-aineena (esimerkiksi antioksidantit, asfaltti, rakennusmateriaali, hartsit). (Kolppo 2013; Ragauskas 2013)

5 OLJEN ESİKÄSITTELYMENETELMÄT

Esikäsittelyn tehtävänä on parantaa lopputuotteen saantoa sekä alentaa jätteenkäsittelykustannuksia. Esikäsittelyllä voidaan vaikuttaa merkittävästi tuotantolaitoksen investointikustannuksiin. Osa esikäsittelytavoista vaati kalliita prosessilaitteita, kemikaaleja sekä erikoismateriaaleja. Toisaalta esikäsittely ei saa aiheuttaa liikaa raaka-ainehävikkiä. Esikäsittelyn valinta vaikuttaa myös voimakkaasti down-stream-prosesseihin, kuten esikäsittelystä aiheutuva inhibitio, esikäsittelystä aiheutuva hävikki ja jätevirrat, energiankulutus sekä esikäsittelyn vaatimat muut osaprosessit. (Wyman, et al. 2005)

Esikäsittely on merkittävä osaprosessi biopolttoaineiden valmistuksessa, koska se vaikuttaa raaka-aineen entsyymaattiseen hydrolyysiin, fermentaatioon, tuotteen puhdistusmenetelmiin sekä jätehuoltoon. Teolliseen mittakaavaan soveltuvia esikäsittelymenetelmiä on lignoselluloosa-pohjaisille raaka-aineille (biopolttoaineet) vähän ja niitä tulee kehittää taloudellisempaan suuntaan. Bacovsky, et al. 2013 mukaan hydrotermisiä esikäsittelymenetelmiä on jo saatu kehitettyä kaupalliselle asteelle. (Galbe & Zacchi 2012)

Lignoselluloosan entsyymaattinen ja kemiallinen hydrolyysi ovat tehottomia ilman esikäsittelyä, koska sen rakenne on hyvin kemiallisia- ja biologisia reaktioita kestävä. Entsyymaattista hydrolyysiä rajoittavat selluloosan kiteisyys, polymerisaatioaste (DP), kosteus, ligniinipitoisuus ja entsyymeille käytettävissä oleva pinta-ala sekä inhiboivat yhdisteet. Selluloosan kiteisyys hidastaa, mutta ei estä hydrolyysiä. Lignoselluloosan rekalsitranttisuus johtuu ligniinistä, asetyloityneestä hemiselluloosasta sekä ligniinihiilihydraatti-komplekseista. Esikäsittelyllä on usein prosessin kallein vaihe. (Taherzadeh & Karimi 2008; Hendriks & Zeeman 2009; Hu & Ragauskas 2012)

Pedersen ja Mayerin (2010) mukaan esikäsittelymenetelmää ja prosessia suunniteltaessa on huomioitava raaka-aineen ominaisuudet (koostumus ja kompleksisuus) sekä se mitä siitä valmistetaan. Usein joudutaan tekemään kompromissi esikäsittelymenetelmien myönteisten ja kielteisten vaikutusten välillä. Tärkeitä parametreja tarkasteltaessa lignoselluloosan esikäsittelyä ovat kiteisyys, reaktio pinta-ala (sellulaasille) sekä hemiselluloosan ja ligniinin suojaava vaikutus. (Taherzadeh & Karimi 2008)

Alvira et al. (2010) ovat koonneet tärkeitä ominaisuuksia hyvälle esikäsittelymenetelmälle:

- Korkea saanto raaka-aineesta
- Korkea ja riittävän tehokas hajotusaste
- Ei merkittävää sokereiden hajoamista
- Toksisten yhdisteiden alhainen pitoisuus

- Raaka-aineen partikkelikoon pienentämistä ei tarvittaisi
- Prosessi on soveltuva kokoluokkansa ja käyttökustannusten osalta
- Ei aiheuta jätevirtoja
- Tehokkuus alhaisissa kosteuspitoisuuksissa
- Ligniinin hyödyntäminen
- Energian ja lämmönkulutuksen minimointi

Galbe ja Zacchi (2012) ovat esittäneet hyvän esikäsittelyn vaatimuksiksi: Korkea saanto hiilihydraateissa (selluloosat ja hemiselluloosat), Selluloosan saattaminen hydrolysoitavaan muotoon (entsyymiherkkyyden nostaminen), sokereiden ja ligniinin muodostamien inhiboivien yhdisteiden vähäisyys, sokereiden hyvä erottuminen ja korkea kiintoaine pitoisuus, energiatehokkuus ja/tai energian hyödyntäminen uudelleen, alhaiset investointi- ja käyttökustannukset.

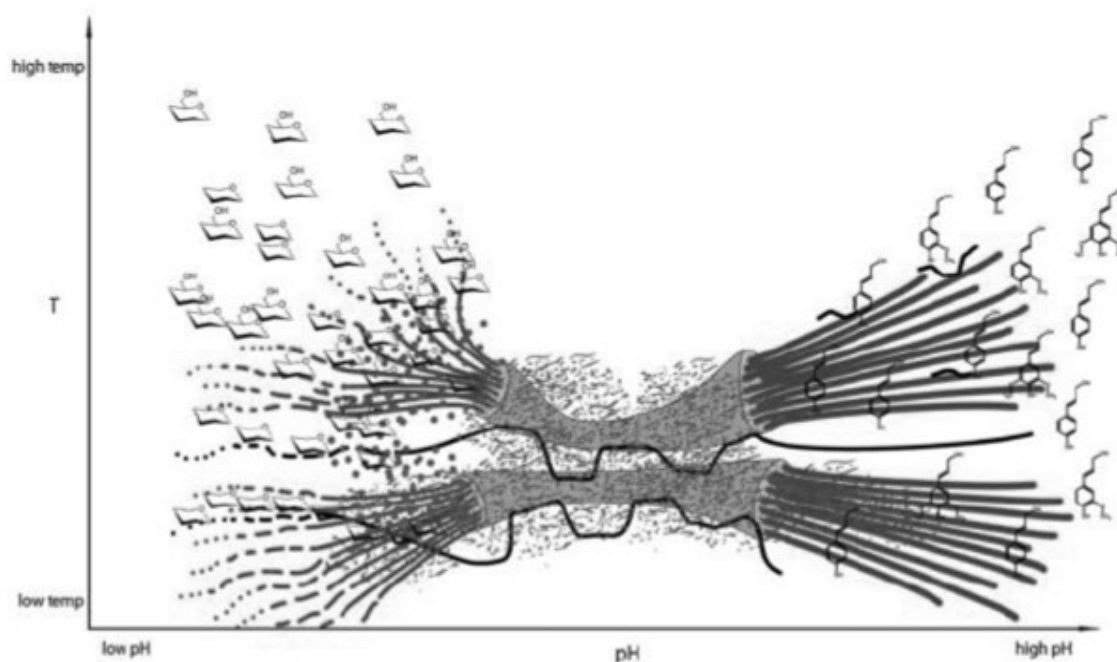
5.1 Esikäsittelyn vaikutus lignoselluloosaan

Autohydrolyysi tapahtuu raaka-aineesta vapautuvan orgaanisen hapon vaikutuksesta, joka alkaa kun pH on neutraali ja loppuu kun pH on luokka 3,5 - 4. Happohydrolyysi tapahtuu parhaiten kun pH on alle 2 (epäorgaaniset hapot, H₂SO₄, HCl, H₃PO₄) ja on autohydrolyysiä tehokkaampi hemiselluloosien hydrolyysiin. (Galbe & Zacchi 2012)

Hemiselluloosassa esiintyvien monosakkaridien liukoisuus noudattaa järjestystä (korkeammasta heikoimpaan) mannoosi, ksyloosi, glukoosi, arabinoosi ja galaktoosi. Ksylaani liukenee helposti happamissa ja emäksissä oloissa, kun glukomannaani on vaikeasti liuotettavissa ja vaatii vahvemman emäksen kuin ksylaani. Sokereiden liukoisuutta tehostaa lämpötila (yli 150 °C, pH ja kosteus, noin 75 %). Hemiselluloosa on lignoselluloosan herkin yhdiste termokemialliselle esikäsittelylle. Ensimmäiseksi reagoivat sivuketjut ja sen jälkeen runko. (Hendriks & Zeeman 2009)

Poistamalla hemiselluloosa selluloosakuidun pinnalta, voidaan suurentaa huokosten kokoa ja lisätä entsyymien (sellulaasien) vaatimaan reaktiopinta-alaa selluloosakuidun pinnalta. Sellulaasien toiminta vaatii entsyymin sitoutumiseen sopivaan reaktiiviseen kohtaan, jotta entsyymaattinen reaktio voi käynnistyä. Raaka-aineen kuivaaminen voi heikentää hydrolyysiä, koska huokokset saattavat kutistua ja biosaatavuus heikkenee. (Hendriks & Zeeman 2009)

Ligniini on kestävä mikrobitoimintaa vastaan, koska se toimii steerisenä esteenä entsyymeille ja hidastaa siten hydrolyysiä. Ligniini on kestävä myös oksidatiivista stressiä vastaan. Sen hajottaminen on vaikeaa ja se alkaa liukenemaan kun lämpötila on 180 °C luokkaa. Kuvassa 10 on havainnollistettu lämpötilan ja pH:n vaikutusta lignoselluloosaan. Kuvassa on kuvattu esikäsittelyolosuhteiden vaikutus lignoselluloosan rakenteeseen sekä muodostuviin hajoamistuotteisiin. (Hendriks & Zeeman 2009; Pedersen & Meyer 2010; Hu & Ragauskas 2012)

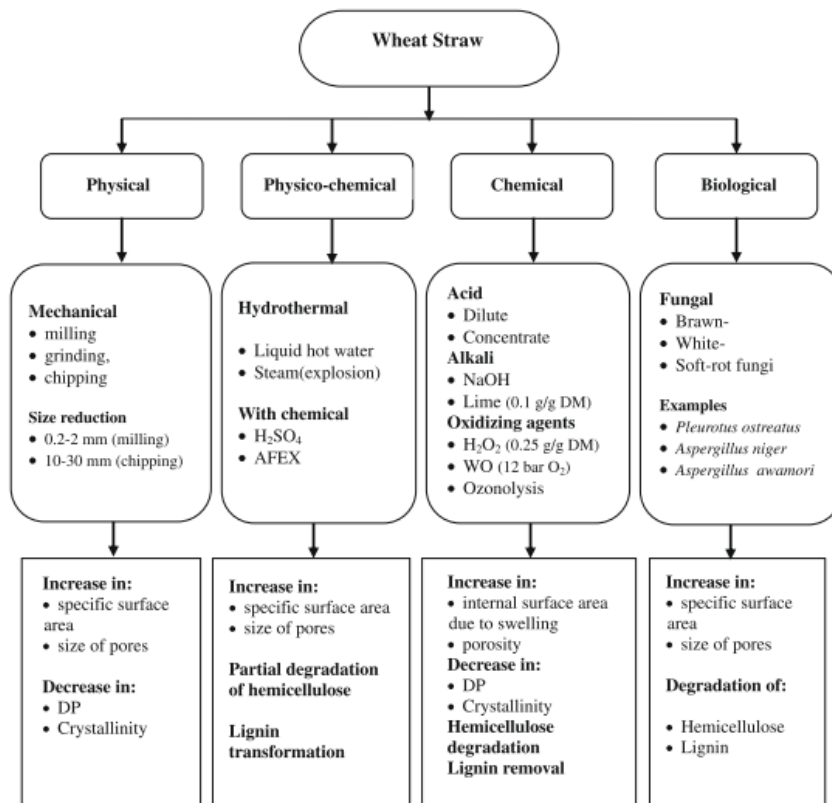


Kuva 10 Lämpötilan ja pH:n vaikutus lignoselluloosa kuituun. Harmaa utu kuvaa ympäröivää ligniiniä, tuppi ja säikeet kuvaavat selluloosan fibrillejä ja mikrofibrillejä, mustalla viivalla esitetään hemiselluloosan ksylaanin ja harmailla pisteillä uudelleen järjestäytyneitä ligniiniä. (Pedersen & Meyer 2010)

5.2 Esikäsittelymenetelmiä

Esikäsittelyt voidaan jakaa esimerkiksi pH:n, prosessityypin ja vaikuttamismekanismin mukaan erilaisiin luokkiin. pH:n mukaan voidaan jakaa seuraaviin luokkiin; matalaan (DAP), neutraaliin (LHW ja SE) ja korkeaan (AFEX). (Galbe & Zacchi 2012)

Prosessityypillä jaoteltaessa puhutaan panos-, panossyöttö-, puolijatkuva- ja jatkuvatöihin prosesseihin. Laittevalmistajilla on toisistaan poikkeavia menetelmiä saman esikäsittelyn toteuttamiseen. Esimerkiksi höyryllä esikäsittely voidaan toteuttaa panostyyppisesti, vastavirtaan, myötävirtaan tai ristivirtaan tapahtuvalla tekniikalla. Esikäsittelymenetelmät voidaan luokitella myös vaikutusmekanismin mukaan. Vaikutusmekanismi voi olla mekaaninen (jauhaminen), kemiallinen (happo, emäs, hapetin), fysikaalinen (lämpö, kosteus), näiden yhdistelmä (yleensä fysikaalis-kemiallinen, esimerkiksi AFEX) sekä biologinen (entsyymaattinen, mikrobialinen). Jokaisessa esikäsittelyssä on omat etunsa, haittansa ja rajoitteensa. Kuvassa 11 on Talebnia et al. (2010) esittämät vehnän oljelle soveltuvat esikäsittelymenetelmät. Ne on jaettu toimintaperiaatteensa mukaan neljään luokkaan; fysikaaliseen, kemiallis-fysikaaliseen, kemialliseen ja biologiseen. Jako eri luokkien kesken vaihtelee kirjallisuudessa jonkin verran, lähinnä eroavaisuudet ovat fysikaalisen ja kemiallis-fysikaalisen (yhdistelmä esikäsittelyt) jaotellun välillä. Erityisesti höyryräjäytys (SE) luokitellaan usein eri vaikutusmekanismiluokkiin eri lähteiden välillä. Kuvaan 11 on lisäksi merkitty menetelmille tyypilliset ominaisuudet.



Kuva 11 Oljen esikäsittely voidaan tehdä usealla eri tavalla. Talebnia, et al. 2010 on koontanut esikäsittelymenetelmiä niiden vaikutusmekanismien mukaan neljään luokkaan. Jokaisesta luokasta on esitetty erilaisia esikäsittelyvaihtoehtoja sekä niiden vaikutus olkeen.

5.2.1 Mekaaniset esikäsittelymenetelmät

Mekaanisilla menetelmillä tarkoitetaan palakoon pienentämistä. Pienentäminen voidaan tehdä esimerkiksi erilaisilla leikkureilla, myllyillä, jauhimilla, silppureilla ja hakettimilla. Partikkelikoon pienentäminen tehostaa biohajoamista, koska soluseinän rakenteet hajoavat ja materiaalin biosaatavuus kasvaa. (Zhong, et al. 2011)

Mekaanisella esikäsittelyllä voidaan siis hienontaa partikkelikokoa (alle partikkelikoolla 0,40 mm ei ole enää merkittävää vaikutusta hydrolyysiin) sekä pienentää polymeeraatioastetta. Hienontaminen tehostaa hydrolyysiä ja lyhentää käsittelyaikaa reaktorissa. Mekaaninen esikäsittely ei ole korkean energian tarpeensa vuoksi taloudellista teollisessa mittakaavassa. Mekaanista esikäsittelyä voidaan käyttää ennen varsinaista esikäsittelyä tehostamaan sen vaikutusta. (Hendriks & Zeeman 2009)

Mekaanisen esikäsittelyn hinta kWh/t kohden riippuu raaka-aineen halutusta partikkelikokoosta. Esimerkiksi vehnän oljen hienontaminen seuraaviin palakokoihin vasaramyllyllä kuluttaa energiaa seuraavasti, \varnothing 0,8 mm 51,6 kWh/t ja \varnothing 3,2 mm 11,4 kWh/t. Myös esikäsittelymenetelmien kesken energiankulutus vaihtelee menetelmien välillä, esimerkiksi oljen mekaanisen esikäsittelyn käyttämä energia veitsimyllyllä (knife mill) \varnothing 1,6 mm \rightarrow 7,6 kWh/t, \varnothing 2,5 mm \rightarrow 6,4 kWh/t ja vasaramyllyllä (hammer mill) \varnothing 1,6 mm \rightarrow 42 kWh/t, \varnothing 2,5 mm \rightarrow 29 kWh/t. (Sun & Cheng 2002; Talebnia, et al. 2010)

Århus Yliopistossa on kehitetty uusi esikäsitelymenetelmä, jossa kuivaa olkea puristetaan pieniksi pelleteiksi, mikä saa aikaan rakenteellisia muutoksia lignoselluloosassa ja sen biohajoavuus anaerobisessa käsittelyssä kasvaa. Menetelmä kuluttaa vähemmän energiaa kuin perinteisemmät esikäsitelymenetelmät. Menetelmän soveltuvuutta testaan parhaillaan 10 000 t olki määrällä. (Harel 2012)

5.2.2 Kemiaalliset esikäsitelymenetelmät

Kemiaallinen esikäsitely voidaan tehdä hapoilla, emäillä, orgaanisilla liuottimilla sekä hapettavilla kemikaaleilla. Teollisessa mittakaavassa happojen ja emästen käyttö on kemiaallisista esikäsitelyistä parhaiten tunnettua.

Emäskäsittelyssä ligniini hajoaa (saponifikaatio) emäksen (NaOH, CaOH₂, NH₃/NH₄OH) vaikutuksesta polymeeriketjun päästä ja tuottaa lyhytketjuisia yhdisteitä kuten karboksyylihappojen suoloja ja alkoholeja jo varsin miedoissa olosuhteissa. Reaktiossa syntyy myös hiilidioksidia, joka poistuu kaasuna aiheuttaen hävikkiä. Alkaalien lisääminen tehostaa ligniinin irtoamista ja selluloosan liukenemistä. Niiden käyttö on usein kallista, koska niiden talteenotto ja kierrättäminen on vaikeaa. Alkaalikäsittelyn etuihin lukeutuu selluloosan kasvanut tiheys ja sen parempi termodynaaminen stabiilius. Huonoina puolina kemikaalikuorman lisäksi on osittain hajonneen ligniinin ja alkaalin reagoiminen alkaalisessa lämpökäsittelyssä, jossa muodostuu metanogeeneja inhiboivia yhdisteitä. (Hendriks & Zeeman 2009; Pedersen & Meyer 2010)

Laimea happohydrolyysi (dilute acid hydrolysis, DAH; korkea lämpötila 120 – 190 °C ja laimea happo 0,1 - 1,0 % H₂SO₄) ja väkevä happohydrolyysi (acid hydrolysis, AH; matala lämpötila 40 °C ja väkevä happo 30 - 70 %) tuottavat inhiboivia yhdisteitä, kuten karboksyylihappoja, furaaneja sekä fenolisia yhdisteitä. Ne eivät rajoita entsyymaattista hydrolyysiä, mutta inhiboivat fermentaatiota. Hapoesikäsitelyssä syntyy aina HMF ja 2-furfuraldehydiä, jotka ovat inhibiittoreita glykolyttisille entsyymeille. Inhibiittorit voidaan poistaa vesipesulla, mutta samalla menetetään monosakkarideja (hemiselluloosan pentooseja), ellei niitä oteta talteen pesuvedestä. (Taherzadeh & Karimi 2008; Pedersen & Meyer 2010)

DAP (eräs laimea happo hydrolyysi menetelmä) esikäsitelyyn on havaittu lisäävän merkittävästi hemiselluloosan konversiota C5-sokereiksi. Väkevän hapon menetelmä vaatii prosessilaitteisiin erikoismateriaalit korroosion välttämiseksi sekä hapon kierrätykseen ja neutralointiin. Laimea menetelmä (DAP) on luultavimmin eniten käytetty menetelmä biokaasuntuotannossa tällä hetkellä, soveltuu usean eri lopputuotteen (metaani, etanoli) esikäsitelymenetelmäksi. DAP on tehokas hemiselluloosan liuottaja, mutta huono ligniinille (muodostaa HMF ja 2-furfuraldehydiä), parantaa selluloosan herkkyyttä entsyymaattiselle hydrolyysille. (Aden 2008; Taherzadeh & Karimi 2008)

5.2.3 Fysikaaliset esikäsitelymenetelmät

Fysikaalisilla esikäsitelyillä tarkoitetaan lämpö- ja painekäsittelyitä. Esikäsitelyyn tehokkuuteen vaikuttaa lämpötilan ja paineen muutos. Esimerkiksi lämpötilan nostolla

voidaan nopeuttaa esikäsitteilyn kestoa (120 °C → 30 – 90 min, 180 °C → 5 min). Käsitteilyaikaan vaikuttaa myös raaka-aineen kosteus. Korkeamman kosteuspitoisuuden omaava raaka-aine vaatii pidemmän käsitteilyajan optimaalisen lopputuloksen kannalta. Hendriks ja Zeemanin (2009) tekemässä autoklaavi esikäsitteilyssä ei havaittu kovin suurta vaikutusta vehnän oljelle (120 °C, 2 bar, 300 min). Lämpökäsitteilyt voivat muodostaa toksisia/inhiboivia aineita, toisaalta helposti haihtuvat yhdisteitä kuten VFA voivat haihtua käsitteilyn aikana ja pienentää metaanin saantoa. Hydrotermisen esikäsitteilyn etuihin lukeutuu esimerkiksi hemiselluloosan hajoaminen oligomeereinä eikä monomeereinä, jolloin inhibiittoreiden syntyminen on vähäisempää. Esikäsitteilyt hemiselluloosa oligomeerit (DP 15 tai yli) voivat haitata sellulaasien toimintaa adsorboitumalla selluloosaan. Hemiselluloosan liukeneminen veteen muuttuu eksotermiseksi kun lämpötila ylittää 180 °C. (Taherzadeh & Karimi 2008; Hendriks & Zeeman 2009; Petersen, et al. 2009)

Seuraavassa esitellään kolme fysikaalista esikäsitteilymenetelmää; kuumavesi (LHW, liquid hot water), höyryräjäytys (SE, steam explosion) sekä muista poikkeava PlantroseTM-menetelmä.

LHW (Liquid hot water) liuottaa hyvin hemiselluloosan, pilkkoen sen oligo- ja polysakkarideiksi. Tällöin vältetään monomeerien hajoamista aldehydeiksi, jotka voivat inhiboida mikrobi- ja entsyymitoimintaa. Se liuottaa myös osan ligniinistä. LHW on tavanomaisista höyrykäsitteilyä tehokkaampi ksylaanin talteenotossa. LHW:n voidaan toteuttaa esimerkiksi seuraavin parametrein, lämpötila 180 – 200 °C ja käsitteilyaika 15 – 20 min. Soveltuva kiintoainepitoisuus on alhainen, 1 – 8 % luokkaa. (Wyman, et al. 2005; Taherzadeh & Karimi 2008)

LHW:ssa paine pidetään niin korkeana että vesi pysyy nestemäisessä muodossa kyseissä paineessa. LHW:ssa valtaosa hemiselluloosan sokereista vapautuu oligomeereinä. Hemiselluloosan saanto on alhaisempi kuin DAP:ssa, johtuen hemiselluloosan oligomeerien ja reagoimattoman hemiselluloosan taipumuksesta muodostaa vetysidoksia veden kanssa. Muodostunut jään kaltainen kerros hidastaa hydrolyysiä, vastaavaa kerrosta ei DAP:ssa muodostu. Selluloosan saanto on myös alhaisempi kuin DAP:lla, johtuen LHW heikosta kyvystä hajottaa kiteistä selluloosaa. Furfuraalia ja HMF muodostuu LHW käsitteilyssä korkean lämpötilan vuoksi. Syntyvät määrät ovat pienempiä kuin DAP:ssa. Ne eivät inhiboi merkittävästi fermentaatiota. Furfuraalin muodostumista voidaan ehkäistä emäksen käytöllä pH säätöön käsitteilyn aikana. LHW maksimoi hemiselluloosan liukoisuuden samalla kun se minimoi monosakkaridien muodostumisen. Monosakkaridien hajoamistuotteilta vältetään, kun pH pidetään 4 - 7 välillä. Amorfiselle selluloosalle alin hajoamislämpötila on 150 °C ja kiteiselle 180 °C. Lyhyt ketjuisia oligomeereja muodostuu lämpötilan ollessa alle 180 °C ja pitkäketjuisia sen ollessa yli 200 °C. Pseudo-ligniinin muodostumisesta ei ole raportoitu LHW:n yhteydessä. (Hu & Ragauskas 2012)

Hydrotermisellä esikäsitteilyllä saadaan hemiselluloosasta liuotetta vain laimeita sokeriliuoksia. Höyryräjäytys (Steam explosion, SE) hyödyntää sekä kemiallista että fysikaalista käsitteilyä. Katalysoimattomassa esikäsitteilyssä vesi toimii korkeassa lämpöti-

lassa ja paineessa heikon hapon tavoin. Asetyloituneet hemiselluloosan osat vapauttavat asetaattia, joka muodostaa etikkahappoa ja katalysoi edelleen hemiselluloosan liukenemistä. Hemiselluloosan liukeneminen alkaa oligosakkarideina ja jatkuu happohydrolyysissä liukenemistään monosakkarideina. SE-käsittely tuottaa kiinteän ja nestemäisen jakeen. Höyryräjäytyksen (SE) olosuhteet saavat aikaan hemiselluloosan ja ligniinin repolymeroitumista sekä furfuraalin ja ligniinin keskenään muodostamaa pseudo-ligniiniä, mikä voidaan havaita happoon liukenemattomana ligniininä (Klason-ligniini), myös HMF muodostuu. (Sun & Cheng 2002; Hu & Ragauskas 2012)

Selluloosa muuttuu vähiten lignoselluloosan komponenteista SE:n aikana, johtuen suuresta kiteisyydestä sekä mikrofibrillien saatavuuden alenemisesta. Selluloosan DP (degree of polymerization) laskee merkittävästi käsittelyn ajan pidentyessä. Käsittelyn on havaittu muuttavan amorfista selluloosaa kiteiseksi (10 – 20 %), toisaalta käsittelyn pidentyessä kiteinen muuntuu takaisin ei-kiteiseen muotoon. (Hu & Ragauskas 2012)

Sun ja Cheng (2002) mukaan vehnän oljella tehdyissä kokeissa on havaittu rekalsitranttien määrän kasvua esikäsittelyn jälkeen. Yhdistettynä SO₂ tai H₂SO₄ kanssa, saadaan tehostettua selluloosan ja hemiselluloosan talteenottoa sekä sokeroitumista. Mekaaninen esikäsittely kuluttaa noin 70 % enemmän energiaa kuin samaan lopputulokseen kykenevä SE (Steam explosion), eikä siitä aiheudu jätevirtoja. SE on yksi kustannustehokkaimmista esikäsittelymenetelmistä maatalous jätteille. SE:n tuottamat inhiboivat yhdisteet voidaan pestä vedellä pois. Tosin samalla menetetään osa hemiselluloosan liukoista sokereista, vesipesussa voidaan menettää noin 20 - 25 % hemiselluloosan kuivapainosta. (Sun & Cheng 2002)

Vertailu LHW vs. SE: SE muodostaa enemmän kiintoaineita nesteeseen ja voi siten edesauttaa inhiboivien yhdisteiden syntymistä. Lisäksi se tuottaa enemmän monosakkarideja kun LHW, joka tuottaa pääsääntöisesti oligosakkarideja. LHW hemiselluloosan saanto on suurempi, mutta oligosakkaridit pitää saada hydrolysoitua. LHW tuottaa vähemmän liukoista tuotetta (konsentraation alhaisempi) ja kuluttaa enemmän vettä kuin SE. Korkea veden kulutus vaatii enemmän energiaa mikä aiheuttaa merkittäviä lisäkustannuksia kaupallisessa mittakaavassa. (Hu & Ragauskas 2012)

Renmatix-yhtiön kehittämä plantroseTM – menetelmä, jossa hyödynnetään ylikriittistä vettä. Menetelmä koostuu kahdesta vaiheesta, ensimmäisessä vaiheessa biomassa fraktioidaan ja kiintoaineet erotetaan. Toisessa vaiheessa selluloosa hydrolysoidaan ylikriittisellä vedellä (kuuma vesi + paine: veden kriittinenpiste minimissään 374 °C + 221 bar), jossa vesi toimii liuottimena. Ensimmäisessä vaiheessa tapahtuu hemiselluloosan C5-sokerien hydrolyysi ja toisessa vaiheessa selluloosan C6-sokerit hydrolysoitavat (C5-sokerit poistettu). Menetelmä vaatii biomassan hienontamista ennen prosessia. UPM aikoo ottaa käyttöönsä plantroseTM-menetelmän uudessa biojalostamossaan. Poikkeavan korkealla lämpötilla ja paineella suoritettava esikäsittelyn käyttöönottoaminen Suomalaisen yrityksen tuotantolaitoksessa, tekee siitä mielenkiintoisen. (Renmatix 2013)

5.2.4 Biologiset esikäsittelymenetelmät

Biologisella esikäsittelyllä tarkoitetaan esimerkiksi entsyymattista esikäsittelyä tai aerobisten lahottajien käyttämistä raaka-aineen hajotuksessa. Taherzadeh ja Karimin (2008) mukaan biologinen esikäsittely on liian hidasta teolliseen tuotantoon. Entsyymattinen esikäsittely on kallista ja vaatii ligniinin poistamisen, jotta entsyymit voivat sitoutua selluloosaan ja hemiselluloosaan. Teolliseen mittakaavan biokaasulaitokseen entsyymien käyttö on liian kallista ja vaatii entsyymien talteenottoyksikön ennen biokaasutusta. Taloudelliseen hyödyntämiseen biologinen esikäsittely vaatii arvokkaampia lopputuotteita (vertaa biojalostamo) kuin metaani ja lannoitekelpoinen lopputuote. (Talebnia, et al. 2010)

5.2.5 Yhdistelmä esikäsittelymenetelmät

Esikäsittely menetelmiä voidaan myös yhdistää, jolloin voidaan hyödyntää eri tekniikoiden vahvuuksia ja minimoida haittoja. Höyryräjäytys (SE) voidaan luokitella myös yhdistelmä käsittelyksi, koska vesi toimii heikon hapon tavoin. Koska esikäsittelyn aikana ei lisätä kemikaalia, voidaan höyryräjäytystä pitää myös fysikaalisena esikäsittelynä. Tässä kohdassa esitellään kaksi menetelmää joissa kummassakin käytetään kemiallista ja fysikaalista esikäsittelymenetelmää ja käytettävänä kemikaalina on ammoniakki. Toinen esikäsittelymenetelmä soveltuu teollisen mittakaavan tuotantolaitokseen ja toinen vaikuttaa lupaavalta laboratorio-mittakaavassa. Jälkimmäinen esitellään AFEX:n yhteydessä.

Ammoniakkiräjäytyksessä (Ammonia fibre explosion - AFEX) hyödynnetään ammoniakin, lämmön ja paineen yhteisvaikutusta. Ammoniakki on tehokas lignoselluloosan esikäsittely kemikaali. Se turvottaa lignoselluloosaa ja rikkoo esterisidokset LCC:ssä, eikä se korrosoi ja on helppo kierrättää korkean haihtuvuutensa vuoksi. AFEX voidaan suorittaa sekä läpivirtaus- että panosreaktorissa. Esikäsittely poistaa tehokkaasti ligniinin, jättäen selluloosa- ja hemiselluloosafraktiot. AFEX ei tuota merkittäviä määriä inhiboivia yhdisteitä, eikä liuota merkittävästi hemiselluloosaa. Menetelmä vaatii tehokkaan ammoniakin talteenotto ja kierrätyksen. Se soveltuu parhaiten vähän ligniiniä sisältäville raaka-aineille. (Taherzadeh & Karimi 2008; Hu & Ragauskas 2012)

Panosreaktorissa tapahtuva esikäsittely tehdään usein 60 – 100 °C lämpötilassa ja korkeassa paineessa. Suuren mittaluokan panosreaktorissa AFEX toteutetaan kostealla raaka-aineella (0,1 – 2 g H₂O/g kuivaa raaka-ainetta), käyttäen nestemäistä ammoniakia (0,3 – 2 g NH₃/g kuivaa raaka-ainetta) ja lämmittäen seosta (5 - 60 min) sekä alentamalla nopeasti painetta tämän jälkeen. Tämän seurauksesta lignoselluloosa kuidut turpoavat ja hajoavat. Lähes 95 % ammoniakista voidaan kerätä talteen kaasumaisena ja kierrättää uudelleenkäyttöä varten. Esikäsiteltyyn lignoselluloosa pohjaiseen raaka-aineeseen jää jonkin verran ammoniakia, jonka on havaittu toimivan typpilähteenä mikrobeille jatkoprosesseissa. AFEX:ssä ei synny nestemäistä fraktiota vaan raaka-aine pysyy kiinteänä. AFEX ei sovellu korkean ligniinin omaaville lignoselluloosa pohjaisille raaka-aineille, mutta soveltuu hyvin esimerkiksi riisin ja maissin varsille sekä ruohol-

le. Koska oljen ligniinipitoisuus on samaa luokkaa kuin edellä mainituilla raaka-aineilla, on todennäköistä sen soveltuvan hyvin myös oljelle. (Hu & Ragauskas 2012)

AFEX-käsittely saa hemiselluloosan osittain liukoiseen muotoon (depolymeraatio emäskatalyyysin vaikutuksesta). AFEX:n aikana tapahtuu sarja ammonolyttisiä (amidinmuodostus) ja hydrolyyttisiä (haponmuodostus) reaktioita, jotka rikkovat LCC:n esterisidoksellisia ristsidoksia, minkä seurauksena ligniini ja hemiselluloosan oligomeerit irtoavat. Sen seurauksena selluloosakuidut tulevat entsyymien ulottuville. Hemiselluloosa hajoaa esikäsitellyssä pääsääntöisesti oligomeereiksi. Paineen äkillinen laskeminen laajentaa lignoselluloosassa olevia onteloita (lumen) sekä huokosia ja mahdollistaa entsyymien pääsyn niihin (erityisesti eksosellulaasien). (Wyman, et al. 2005; Hu & Ragauskas 2012)

Ammoniakki rikkoo asetyylisidoksia sekä hajottaa kiteista selluloosaa, mikä tehostaa selluloosan hydrolyysiä. Esikäsitellyssä muodostuu vain hieman furfuraalia ja HMF, lisäksi vähäisiä määriä asetamidia, mikä toimii mikrobeja stimuloivana tekijänä jatkokäsittelyssä. Käsittelyssä selluloosaan jää pieniä määriä ligniinistä fenolisia yhdisteitä, alifaattisia orgaanisia happoa, soluseinien rakenteita sekä arabinoksyylaani-oligomeerejä. AFEX ei katko selluloosakuituja ja ehkäisee siten myös dekrystalloitumista. Sen on havaittu lisäävän amorfisen selluloosan määrää, mikä nopeuttaa hydrolyysiä. AFEX:n on havaittu poistavan vähiten asetyyliryhmiä yleisesti käytetyistä esikäsitelymenetelmistä. Näin ollen syntyvien inhiboivien asetyloituneiden ksylo-oligomeerien määrä on muita esikäsitelymenetelmiä vähäisempi. (Wyman, et al. 2005; Hu & Ragauskas 2012)

AFEX on muita kemikaaleja hyödyntävää menetelmiä edullisempi, koska ammoniakki on helposti kierrättävissä eikä aseta erityisvaatimuksia laitteistoille tai materiaaleille (ei korrosoi). Se on myös tehokas esikäsitelytapa. Esikäsitelyssä ei tapahdu häviötä kuiva-aineen suhteen, kuten monissa muissa menetelmissä joissa syntyy myös neste-fraktio. AFEX liuottaa ja/tai poistaa hieman ligniiniä ja hemiselluloosaa. Ligniinin rakenne muuttuu jatkokäsittelyn kannalta edulliseen suuntaan ammoniakki-käsittelyllä. (Wyman, et al. 2005; Hu & Ragauskas 2012)

AFEX:sta on kehitetty tehokkaampi menetelmä, jossa lämpöesikäsitely toteutetaan sisäisellä ammoniakkikierrolla (Ammonia Recycled Percolation Pretreatment – ARP). Käsittelyssä ligniini irtoaa ja hemiselluloosa liukenee pääsääntöisesti oligomeereinä. ARP deasetyloi AFEX:a tehokkaammin hemiselluloosaa, mutta hiilihyaattien hajoaminen on vähäisempää kuin AFEX:lla, joten inhiboivia yhdisteitä syntyy vähemmän. Selluloosan osalta ARP ja AFEX ovat hyvin samankaltaisia, tosin suhteellinen kiteisyys lisääntyy ARP:ssä kun amorfisen selluloosa liukenee. (Hu & Ragauskas 2012)

5.3 Esikäsitelymenetelmän valinta

Esikäsitelymenetelmää valittaessa on laskettava kokonaiskustannukset ja takaisinmaksuajat up-stream- ja down-stream-prosesseille. Teollisenmittakaavan tuotantolaitoksella raaka-aineen esikäsitelyllä on suuri merkitys prosessin tehokkuuteen ja taloudellisuuteen. Raaka-ainetta joudutaan usein käsittelemään ennen esikäsitelyä, esimerkiksi sitä

on varastoitava ja mahdollisesti kuivattava sekä ja partikkelikokoa pienennettävä tehokasta varastointia varten. Partikkelikokoa joudutaan usein pienentämään tehokasta esikäsittelyä varten. (Ewanick & Bura 2010; Galbe & Zacchi 2012)

Hendriks ja Zeemanin (2009) mukaan esikäsittelyssä kannattaa keskittyä entsyymien tarvitseman reaktiopinta-alan kasvattamiseen (biosaatavuus) sekä partikkelikoon pienentämiseen. Palakoon ollessa liian suuri, esikäsittelyssä ulkopintaan kohdistuu voimakkaampi käsittely kuin kappaleen sisäosiin (oljella tosin merkityksetön), toisaalta liian pieni palakoko johtaa helposti liian voimakkaaseen käsittelyyn ja johtaa ei-toivottuihin inhiboiviin sivutuotteisiin. Prosessiteknisin keinoin voidaan myös vaikuttaa esikäsittelyn tehoon, esimerkiksi pH:lla (pH ~ 4) ja veden virtausnopeudella voidaan säätää hemiselluloosan hajoamista läpi- ja vastavirtausprosesseissa.

Väärin mitoitettu (ylitehokas) esikäsittely voi myös hidastaa fermentaatiota ja vähentää tuottoa, syntyvien inhiboivien yhdisteiden vuoksi. Oleellimmat inhibiittorit ovat pääsääntöisesti ligniinistä vapautuvat furaanit, orgaaniset hapot ja aromaattiset yhdisteet (orgaaniset hapot, aldehydit ja ketonit). Vedenkierrätys on tärkeää prosessin vedenkulutuksen kannalta. Sen sisältämien inhiboivien yhdisteiden vuoksi, veden uudelleen hyödyntäminen saattaa vaatia detoksifikaation. Detoksifikaatio voidaan suorittaa anaerobisella käsittelyllä. (Klinke, et al. 2004; Ewanick & Bura 2010; Galbe & Zacchi 2012)

Jotta esikäsittelymenetelmiä voidaan jotenkin verrata toisiinsa, on otettu käyttöön CS-arvo (Combined severity factor, CS) sekä R_0 -arvo (CS-arvon \log_{10}). CS-arvossa huomioidaan aika, lämpötila ja pH. R_0 -arvo on muokattu yksinkertaistetumpaan muotoon ja on yleisemmin käytetty vertailuarvo. CS- ja R_0 -arvojen määrittäminen on esitetty kaavoissa 1 ja 2.

Kaava 1 CS-arvon laskeminen voidaan suorittaa seuraavan kaavan avulla.

$$CS = \log\{t \exp[(T - T_{\text{ref}})/14,75]\} - pH$$

jossa,

t = esikäsittely aika (min)

T = esikäsittelylämpötila (°C),

$T_{\text{ref}} = 100$ °C

Kaava 2 CS-arvo voidaan ilmoittaa yksinkertaistetun R_0 avulla, joka on CS-arvon logaritmi.

$$R_0 = t \exp[(T - 100)/14,75]$$

jossa,

t = esikäsittely aika (min)

T = esikäsittelylämpötila (°C)

Taulukkoon 10 on koottu muutamia esikäsitelymenetelmiä, menetelmään liittyviä olosuhde-parametreja sekä R_o -arvoja. Taulukosta voidaan havaita toisistaan selkeästi poikkeavia lämpötiloja sekä käsittelyaikoja. Kalkkiesikäsitelyllä sekä mikrobiesikäsitelyllä (biologinen) käsittely ajat ovat selvästi pidemmät kuin muilla menetelmillä. Tästä voidaan päätellä niiden huonompi soveltuvuus joustavaan tuotantoon. Toisaalta niiden kustannukset ovat todennäköisesti merkittävästi alemmat kuin muiden esikäsitelyjen, joihin nopeampien menetelmien suuremmista investointikustannuksista. Reaktoreissa tapahtuva esikäsitely ei ole riippuvainen ympäristöolosuhteista, mutta ovat riippuvaisia energiasta. Hitaat menetelmät soveltuvat tehtäviksi varastoinnin yhteydessä.

Taulukko 10 Esikäsitelyn tehoa voidaan verrata keskenään R_o -arvon avulla. (Pedersen & Meyer 2010)

Esikäsitely menetelmä	Lämpötila, °C	pH	Aika, (min)	Severity log, (R_o)
<i>kalkki</i>	54 - 160	emäksinen	60 - 4800	2,1 - 3,9
<i>AFEX</i>	50 - 180	emäksinen	5 - 30	0,4 - 3,5
<i>AWO</i>	175 - 200	emäksinen	5 - 15	3,2 - 4,0
<i>IBUS</i>	180 - 200	neutraali	5 - 15	3,1 - 4,1
<i>WO</i>	175 - 195	neutraali	5 - 15	3,2 - 4,0
<i>SE</i>	160 - 230	neutraali	5 - 10	2,8 - 4,5
<i>MIC</i>	28 - 40	neutraali	14 - 72 (vrk)	2,4 - 2,8
<i>2-vaihe</i>	140	hapan, emäksinen	10 + 10	2,5
<i>ASE</i>	180 - 210	hapan	2 - 12	3,0 - 4,3
<i>AH</i>	30	hapan	30	-0,6
<i>DAP</i>	120 - 140	hapan	15 - 60	1,9 - 2,7

AFEX = ammonia fibre explosion, AWO = alkaline wet oxidation, IBUS = integrated biomass utilization system, WO = wet oxidation, SE = steam explosion, MIC = mikrobialinen, 2-vaihe = happo-emäskäsittely, ASE = acidic steam explosion, AH = acid hydrolysis, DAP = dilute acid pretreatment.

Eggman ja Elander (2005) ovat laskeneet muutamille esikäsitely menetelmille suhteelliset investointikustannukset. Laskelmat on tehty bioetanolilaitokselle, jonka kokonaiskustannukset ovat luokkaa 200 miljoonaa dollaria. Taulukossa 11 on esitetty perustamiskustannuksia ja niiden jakautumiseen reaktorin ja muun laitteistojen kesken. Arvot ovat suuntaa antavia, eikä niitä tule käyttää hankintojen pohjatietona. Niiden tarkoitus on auttaa hahmottamaan kustannusten suuruusluokkaa. Liitteessä 2 on koottu useammasta erilaisesta esikäsitelymenetelmästä tietoja ja esitetty niiden ominaisuudet sekä arvioitu kustannuksia.

Biokaasutukseen soveltuvan raaka-aineen ravannesuhde tulisi olla luokkaa C:N:P – 100:5:1 (oljen C:N-suhde on luokkaa 75 - 150:1). Lignoselluloosapohjaisen raaka-aineen kohdalla tulee huomioida voidaanko sopivalla esikäsitelyllä muuttaa suhdetta edullisempaan suuntaan. Esimerkiksi ammoniakkin käyttö voi nostaa typen määrää biokaasutukseen paremmin soveltuvaksi. (Zhong, et al. 2011; Dandikas, et al. 2012)

Tarvittava palakoko voi ratkaista vaadittavan esikäsitelymenetelmän. Mekaanisesti esikäsitelty olki hajoaa entsyymaattisesti parhaiten mahdollisimman pienenä palakokona (53 - 149 μ m), mutta esimerkiksi fysikaalisen esikäsitelyn jälkeen paras entsyymaattinen

hydrolyysi saatiin aikaan isommalla palakoolla (707 - 1000 μm). (Sun & Cheng 2002; Talebnia, et al. 2010)

Taulukko 11 Eri esikäsitteilytekniikoiden perustamiskustannukset sekä kustannusten jakautuminen prosentuaalisesti reaktorin ja muun laitteistojen kesken. (Egeman & Elander 2005)

	Perustamiskustannukset	
	Esikäsitteily, kiinteä kustannus,	Esikäsitteilyn kustannusrakenne, %
DAP	25	64/36
HW	4,5	100/0
AFEX	25,7	26/74
ARP	28,3	25/75
Ei esikäsitteily	0	-

Hu ja Ragauskas (2012) mukaan hydroterminen esikäsitteily on lupaava esikäsitteilymenetelmä, koska se ei vaadi erikoisreaktoreita, ei partikkelikoon pienentämistä ja eikä siinä tarvita katalyyttejä. Hydroterminen esikäsitteily voidaan toteuttaa kuumalla vedellä (LHW) tai höyryräjäytyksellä (SE). Ewanick ja Bura (2010) mukaan LHW soveltuu teollisenmittakaavan laitosten esikäsitteilymenetelmäksi, koska se on tehokas ja edullinen. SE-, LHW- ja ammoniakiesikäsitteilyt ovat taloudellisesti edullisimpia teollisen mittakaavan laitoksissa. Inhibiittoreita syntyy myös neutraalin alueen esikäsitteilyssä (SE, LHW) koska käsitteilylämpötilat ovat korkeat. (Hendriks & Zeeman 2009; Pedersen & Meyer 2010)

DAP (dilute acid pretreatment) on kallein vaihtoehto biopolttoaineille, johtuen kemikaalien käytöstä ja erikoisreaktorin tarpeesta sekä hapon neutralointi tarpeesta. CS-arvon ollessa alhainen ksyylaani päätyy nesteeseen ksyloosina. Korkealla CS-arvolla osasta ksylaanista muodostuu inhiboivia yhdisteitä, kuten furfuraalia, muurahaishappoa, etikkahappoa, uronihappoa, jotka liukenevat nesteeseen. Etikkahapon käyttöä tulee välttää DAP:ssa, sillä asetaatti-ryhmä katalysoi ksylaaniketjun depolymeraatiota sekä asetyloi hemiselluloosan ksylaanirungon. Asetaatti-ryhmä muodostaa irronneiden (depolymerisoituneet) ksylo-oligosakkarideihin asetyyliesterisidoksia, muodostuvat asetyloidut ksylo-oligosakkaridi on inhiboivampia sellulaaseille kuin pelkkä ksylo-oligosakkaridi, johtuen steeristen esteiden muodostumisesta. Glukoosista muodostuu korkealla CS-arvolla (HMF) 5-hydroksimetyylifurfuraalia, levuliinihappoa ja muurahaishappoa. Heikkojen happojen (muurahaishappo, etikkahappo, uronihappo ja levuliinihapon) on todettu inhiboivan mikrobitoimintaa, erityisesti anionien akkumuloitumista soluihin. (Hu & Ragauskas 2012)

DAP ei johda merkittävään ligniinien vähentymiseen ja on havaittu että happoon liukenemattoman (Klason) ligniinien määrä on noussut käsitteilyn aikana. Repolymeroituneet polysakkaridien hajoamistuotteen, kuten furfuraali ja HMF voivat muodostaa yhdessä ligniinien kanssa pseudo-ligniiniä. On havaittu, että myös hiilihydraatit voivat

muodostaa furfuraalin ja HMF kanssa pseudo-ligniiniä ilman ligniiniä hyvin ankarien esikäsittelyolosuhteiden vallitessa (korkea CS-arvo). (Hu & Ragauskas 2012)

Alvira et al. (2010) ovat esittäneet muutamien lignoselluloottisen raaka-aineen esikäsittelyyn soveltuvien menetelmien vahvuuksia ja heikkouksia (taulukko 12).

Taulukko 12 Lignoselluloosan esikäsittelymenetelmien vahvuudet ja heikkoudet. (Alvira, et al. 2010)

Esikäsittelymenetelmä	Vahvuudet	Heikkoudet
Biologinen	- ligniinin ja hemiselluloosan hajoaminen - alhainen energian kulutus	- alhainen hydrolyysin aste
Jauhaminen	- kiteisen selluloosan väheneminen	- korkea sähkön ja energian kulutus
SE	- ligniinin transformaatio ja hemiselluloosan liukeneminen - kustannustehokas - glukoosin ja hemiselluloosan korkeampi saanto kaksivaiheisessa menetelmässä	- muodostaa toksisia/inhiboivia yhdisteitä - osittainen hemiselluloosan hajoaminen
AFEX	- tehostaa entsymaattista hydrolyysiä parantamalla selluloosan biosaatavuutta - muodostaa vähän inhiboivia yhdisteitä	- ei ole tehokas korkean ligniinipitoisuuden omaaville raaka-aineille - ammoniakista aiheutuvat kustannukset
Väkevä happo	- korkea glukoosi saanto - ei vaadi lämmitystä	- haposta aiheutuvat kustannukset, hapon neutralointi - korroosio ongelmat reaktorissa - muodostuu inhiboivia yhdisteitä
Laimea happo	- vähemmän inhibiittoreiden muodostumista ja ongelmia korroosion kanssa kuin väkevän hapon menetelmässä	- hajoamistuotteiden muodostuminen - alhainen sokeripitoisuus effluentissa

Happokäsittely laimealla rikkihapolla (DAP) on tällä hetkellä eniten käytetty esikäsittelymenetelmä, koska se on hyvin tunnettu ja tehokas menetelmä sekä toimii hyvin lignoselluloosan eri komponentteihin. Panagiotopoulos et al. (2012a) mukaan DAP:ssa käytettävät hapot voidaan asettaa seuraavaan paremmuusjärjestykseen $H_3PO_4 > H_2SO_4 > HNO_3 > HCl$. He havaitsivat, ettei reagoimattomalla fosforihapolla ollut inhiboivaa vaikutusta ohran oljen entsymaattiselle hydrolyysille. (Hendriks & Zeeman 2009; Panagiotopoulos, et al. 2012a)

6 ANAEROBINEN HAJOAMINEN

Biokaasua voidaan tuottaa hiilihydraateista, proteiineista, lipideistä, haihtuvista yhdisteistä, sekä pieninä pitoisuuksina olevista inhiboivista yhdisteistä kuten furfuraalista ja liukoisesta ligniinistä. (Hendriks & Zeeman 2009)

Anaerobinen hajoaminen on monimutkainen bioprosessi, joka voidaan jakaa neljään vaiheeseen: hydrolyysiin, asidogeneesiin, asetogeneesiin ja metanogeneesiin. Hajoamisessa toimii useita eri mikrobeja (bakteereja ja arkkeja), jotka elävät keskenään syntrofiassa. Anaerobisen hajoamisen eri vaiheiden aikana optimiolosuhteet vaihtuvat, reaktioon osallistuvien mikrobien kasvuvaatimusten mukaan. (Deublein & Steinhauser 2008)

6.1 Hydrolyysi

Veteen liukenemattomat yhdisteet (hiilihydraatit, lipidit ja proteiinit) hajoavat monomeereikseen, fakultatiivisten ja obligaatisten anaerobisten bakteerien hydrolaasien (eksoentsyymi joka liittyy molekyyliin vettä) avustuksella. Fakultatiiviset anaerobit käyttävät hydrolyysissä liuenneen hapen, aiheuttaen alhaisen redox-potentiaali, mikä luo kasvu edellytykset obligaatille anaerobeille. Hydrolaasit osallistuvat lohkeamisreaktioon, jossa vesi reagoi kemiallisesti kovalenttisten sidosten kanssa. Reaktio on suhteellisen hidasta, hiilihydraatin (yksinkertaiset) hydrolyysi kestää muutamia tunteja, proteiinien sekä lipidien hydrolyysi saattaa kestää muutamia päiviä. Hydrolyysi on usein rajoittavana tekijänä anaerobisessa hajotuksessa (hajotus tapahtuu solun ulkopuolella eksoentsyymien avustuksella). Hiilihydraatit hajoavat sokereiksi (heksosolit, pentoosit), proteiinit aminohapoiksi ja lipidit rasvahapoiksi ja glyseroliksi. Lignoselluloosan hajoaminen on hidasta ja epätäydellistä steeristen esteiden vuoksi. Tyypillisiä hydrolyyttisesti fermentoivia bakteereja ovat *Clostridium* ja *Peptococcus*. (Evans & Furlong 2003; Gerardi 2003; Bitton 2005; Deublein & Steinhauser 2008)

6.2 Asidogeneesi

Syntyneet monomeerit hajoavat fakultatiivisten ja obligaatisten bakteerien toimesta lyhytketjuisiksi orgaanisiksi hapoiksi (C1-C5; esimerkiksi etikkahapoksi, propionihapoksi, butyyrihapoksi), alkoholeiksi, ketoneiksi, vedyksi ja hiilidioksidiksi. Muodostuneen vedyn osapaine, ohjaa seuraavien reaktioiden suuntaan. Mitä suurempi on vedyn osapaine reaktiossa, sitä vähemmän muodostuu vähän pelkistyneitä tuotteita (kuten ase-taattia). Asidogeneesissä muodostuu pääosin lyhytketjuisia happoja ja sekä alkoholeja. (Gerardi 2003; Bitton 2005)

6.3 Asetogeneesi

Lyhytketjuiset hapot ja alkoholit muokataan eksergonisesti vedyksi, hiilidioksidiksi ja asetaatiksi homoasetogeenisten mikrobien toimesta. Asetogeeniset bakteerit elävät symbioosissa metanogeenisten mikrobien kanssa, tuottaen näille asetaattia. Metanogeenit kuluttavat vetyä tuottaessaan metaania, tällöin sen osapaine ei pääse nousemaan asetaatin muodostusta inhiboivalle tasolle. Butyraatin ja propionaatin hajoaminen asetaatiksi vaatii alhaista vedyn osapainetta (negatiivinen ΔG°). Alhaisen osapaineen saavuttamiseksi tarvitaan mikrobien lajienvälistä vedynsiirtoa (syntrofia). Asetogeenisille tyypillisiä bakteereita ovat vetyä käyttävät *Acetobacterium spp.* ja *Clostridium spp.*, sekä vetyä tuottavat heteroasetogeeniset *Enterobacter spp.*, *Citrobacter spp.*, *Serratia spp.*, *Syntrobacter spp.* ja *syntrophomonas spp.*. (Puhakka 2002; Evans & Furlong 2003; Gerardi 2003; Bitton 2005; Nielsen 2006; Wong & Chu 2006)

6.4 Metanogeneesi

Metaaninmuodostuminen on myös eksergoninen ja vaatii ehdottoman anaerobiset olosuhteet. Metanogeenisissä on useampia reaktioireittejä, joista vastaavat erityyppiset metanogeenit. Asetoklastiset metanogeenit (*Methanosarcina*, *Methanothrix*, *Methanosaeta*, *Methanococcoides* ja *Methanobolus*) tuottavat asetaatista metaania ja hiilidioksidia. Hydrogenotrofiset metanogeenit (*Methanobacterium*, *Methanomicrobium*, *Methanococcus*, *Methanogenium* ja *Methanobrevibacterium*) käyttävät vetyä ja hiilidioksidia metaanin muodostamiseen ja metyyliitrofit hajottavat metanolia metaaniksi ja vedeksi. Metanogeenillä on kyky hapettaa vetyä ja pelkistää hiilidioksidia. Hiilidioksidi toimii metanogeenillä terminaalisenä elektronin vastaanottajana. (Gerardi 2003; Wong & Chu 2006; Chandra, et al. 2012)

6.5 Optimaaliset olosuhteet

Anaerobiseen hajoamiseen vaikuttavat mikrobien ohella lämpötila, pH, substraattien väliset suhteet, kuiva-ainepitoisuus ja redox-potentiaalia. Koska anaerobinen hajoaminen jakautuu neljään päävaiheeseen, on ymmärrettävä, että niissä toimivat entsyymit ja kemialliset reaktiot vaativat toisistaan poikkeavia olosuhteita. Jotta jokainen anaerobisen hajoamisen vaihe saadaan tapahtumaan mahdollisimman tehokkaasti, on niiden vaatimat olosuhteet tunnettava.

Kirjallisuudesta löytyy toisistaan hieman poikkeavia optimiolosuhteiden arvoja, mutta ne ovat keskenään samansuuntaisia. Olosuhteet voivat poiketa toisistaan reaktori-tyyppin mukaan, esimerkiksi panosreaktorin ja kaksivaiheisen yhdistelmäreaktorin optimiolosuhteet voivat vaihdella keskenään. Panoskokeessa olosuhteet ovat, hydrolyysi-asidogeneesi- ja asetogeneesi-metanogeneesi-vaiheen optimiolosuhteiden kompromissi. Gerardi (2003) esittää anaerobiselle hajoamiselle optimiolosuhteiksi seuraavanlaisia arvoja (taulukko 13). Kyseiset arvot optimiolosuhteille soveltuvat tehtävää koesarjaa

varten, koska siinä on eritelty hydrolyysi-asidegeneesi-vaiheen ja metanogeesin olosuhteet toisistaan.

Taulukko 13 Optimiolosuhteet anaerobisen hajoamisen eri vaiheille. (Gerardi 2003)

Parametri	Hydrolyysi/asidogeneesi	metanogeneesi
Lämpötila	25 - 35 °C	32 - 42 °C, 50 - 58 °C
pH	5,2 - 6,3	6,7 - 7,5
C:N-suhde	10 - 45:1	20 - 30:1
Kuiva-aine	< 40 %	< 30 %
Redox-potentiaali	+400 - -300 mV	< -250 mV

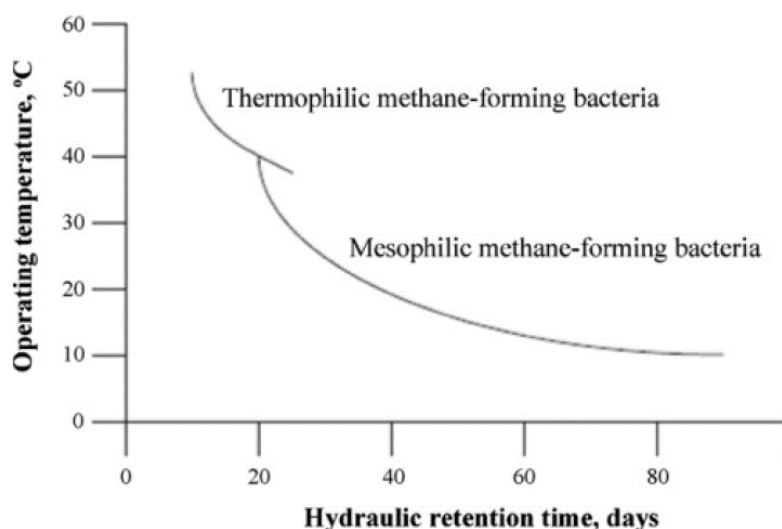
Koska hydrolyysin ja asidogeesin optimiolosuhteet poikkeavat metaanogeesin optimiolosuhteista, voidaan nämä vaiheet erottaa toisistaan ja säätää prosessiolosuhteet optimeiksi molemmille reaktiosarjoille. (Gerardi 2003; Nasr, et al. 2012)

Metaania tuottavat mikrobit toimivat kahdella eri lämpötila alueella, mesofiilisellä (20 – 45 °C, optimi 30 – 35 °C) ja termofiilisellä (50 – 60 °C). Lämpötila alueen välissä on inhiboiva lämpötila-alue (40 – 50 °C). Lämpötila vaikuttaa hydrauliseen viipymäaikaan (hydraulic retention time, HRT) kuvan 12 mukaisesti. Valtaosa metanogeenistä toimii mesofiilisellä alueella ja vain harvat termofiilisellä alueella. Termofiili alueen metaanin tuoton etuina ovat nopeampi hajoamisaika, suurempi kaasuntuotto, patogeenien inaktivoituminen, rikkivetyä tuottavien mikrobin inaktivoituminen ja stabiilimpi lopputuote, haitta-puolena on prosessin vaikeampi hallinta. Metanogeenit ovat herkkiä lämpötilan vaihteluille ja siksi sitä tulee välttää prosessissa. (Gerardi 2003; Bitton 2005; Deublein & Steinhauser 2008)

pH:lla on myös suuri vaikutus prosessin toimivuuteen, metanogeenit toimivat parhaiten pH:n ollessa 6,0 - 8,5 välillä. Olosuhteet tämän pH-alueen ulkopuolella muuttuvat ensin inhiboiviksi ja sen jälkeen toksisiksi. Asidogeeniset bakteerit toimivat alemmassa pH:ssa (5,2 - 6,3) kuin metanogeenit. Anaerobisessa hajoamisessa syntyy tasapaino happojen ja hiilidioksidin välille (puskurivaikutus), jolloin pH asettuu molemmille vaiheille soveltuvalla tasolla. (Angelidaki & Ahring 1994; Deublein & Steinhauser 2008)

Kuiva-ainepitoisuus on anaerobisessa hajoamisessa tärkeä tekijä, liian alheinen pitoisuus johtaa alhaiseen kaasuntuottoon ja liian korkea kuiva-ainepitoisuus aiheuttaa etikkahapon konsentroitumiseen inhiboivalle tasolle. Deublein ja Steinhauser (2008) esittävät soveltuvaksi kuiva-ainepitoisuudeksi noin 10 %.

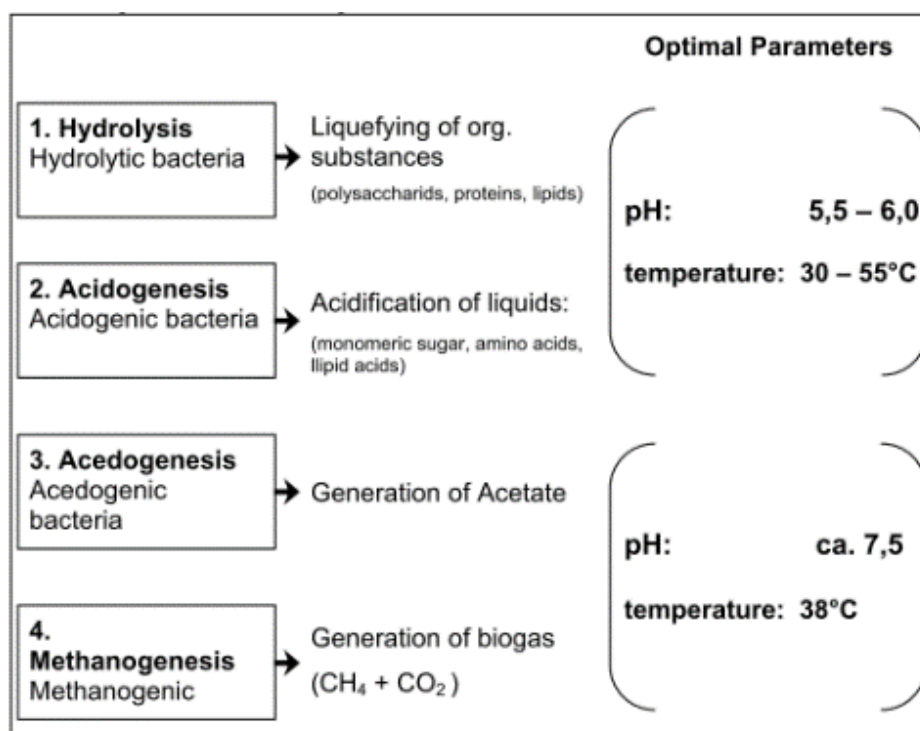
Ravinteiden tulee olla tasapainossa (nyrkkisääntönä C/N-suhde ~ 25:1) optimaaliselle kaasutuotannolle. Liian korkea C/N-suhde johtaa huonoon metaanisaantoon, kun typpi kulutetaan loppuun liian nopeasti ja hajotukseen osallistuvien mikrobin proteiinisynteesi estyy. Vastaavasti liian alhainen C/N-suhde johtaa NH₄ akkumuloitumiseen ja johtaa pH:n nousuun, mikä lopulta inhiboi metanogeenien toimintaa. (Bitton 2005; Deublein & Steinhauser 2008)



Kuva 12 Lämpötilan vaikutus viipymäaikaan. (Gerardi 2003)

6.6 Biokaasuntuotto

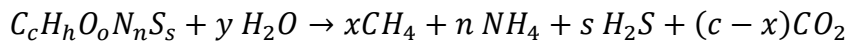
Kun esikäsiteltyä lignoselluloosaa käsitellään anaerobisesti, mikrobit (bakteerit ja arkit) hajottavat helposti hajoavan orgaanisen aineksen metaaniksi ja hiilidioksidiksi. Koska orgaanisen aineksen anaerobinen hajotus tapahtuu vaiheittain ja niiden optimiolosuhteet poikkeavat toisistaan, voidaan erottaa hydrolyyis/haponmuodostus ja metaanintuotto toisistaan. Gerath, et al. (2008) on esittänyt anaerobisen hajoamisen vaiheet ja niiden optimiolosuhteet seuraavasti (kuva 13).



Kuva 13 Anaerobisen hajoamisen eri vaiheiden optimaaliset olosuhteet. (Gerath, et al. 2008)

Kun tunnetaan metaanin muodostumisen reitit ja raaka-aineen koostumus, voidaan ryhtyä arvioimaan teoreettista metaanisaantoa. Metaanin muodostuminen biomassasta noudattaa yleisesti Deublein ja Steinhauserin (2008) esittämää yhtälöä (kaava 3). Kaavan avulla voidaan laskea yksinkertaistetusti raaka-aineen, metaanin, ammonium-ionin, rikkivedyn ja hiilidioksidin moolisuhteet. Käytettäessä tätä kaavaa on huomioitava kaikki raaka-aineissa olevat yhdisteet.

Kaava 3 Yleisellä metaaninmuodostumisen yhtälöllä voidaan arvioida teoreettista metaanisaantoa. (Deublein & Steinhauser 2008)



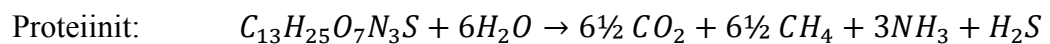
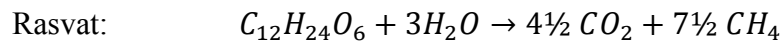
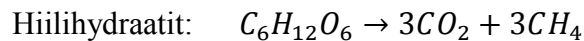
jossa,

$$x = \frac{1}{8}(4c - h - 20 - 3n + 3s)$$

$$y = \frac{1}{4}(4c - h - 20 + 3n + 3s)$$

Koska kaavan 3 käyttö on usein työlästä, voidaan arvioida approksimaatioiden avulla syntyvän metaanin määrää. Hiilihydraatit, rasvat ja proteiinit voidaan laskea raaka-aine kohtaisesti yhteen ja arvioida seuraavien approksimointikaavojen avulla metaanin moolimäärä. Kaavassa 4 on esitetty raaka-aine kohtaiset reaktiokaavat, joilla voidaan arvioida teoreettista metaanintuottoa.

Kaava 4 Ravintoaineiden metaanintuoton arviointiin, voidaan käyttää approksimaatiokaavoja. (Deublein & Steinhauser 2008)



Usein raaka-aineen koostumusta ei tarkkaan tunneta (esimerkiksi yhteismädätys, cooperative reactor), eikä sitä ole kannattavaa selvittää tarkasti. Biokaasun teoreettista metaanintuottoa ($B_{o,teoreettinen}$) voidaan Kaparaju, et al. (2009) mukaan arvioida alku- ja välituotteiden avulla (kaava 5).

Kaava 5 Biokaasun metaanipitoisuuden teoreettista määrää voidaan arvioida alku- ja välituotteiden avulla. (Kaparaju, et al. 2009)

$$B_{o,teoreettinen} = \frac{0,415 \times \text{hiilihydraatit} + 0,496 \times \text{proteiinit} + 1,014 \times \text{lipidit} + 0,373 \times \text{asettaatti} + 0,530 \times \text{propionaatti}}{\text{hiilihydraatit} + \text{proteiinit} + \text{lipidit} + \text{asettaatti} + \text{propionaatti}}$$

Tämän lisäksi on huomioitava rikin pidättyminen solumassaan, hiilidioksidin ja ammoniakkin väliset reaktiot, raaka-aineen sisältämät epäpuhtaudet sekä hiilidioksidin ja vedyn

konversio metaaniksi. Kokeellisesti saatuja tuloksia tarkasteltaessa, voidaan niitä verrata teoreettiseen saantoon. Näin voidaan arvioida anaerobisen hajotuksen asteetta, sekä arvioida mahdollista säädön tarvetta prosessissa. (Coates, et al. 1996; Deublein & Steinhäuser 2008)

Taulukkoon 14 on koottu metaanin muodostumisen kannalta tärkeimpiä prekursoreita anaerobisessa hajotuksessa. Taulukossa on esitetty myös prekursorin tuottama metaanin määrä moolia kohden.

Taulukko 14 Metaanintuotto moolia kohden

Reaktiotuotteet	mol CH₄
etanoli	1
asettaatti	1
butanoli	2
butyraatti	3
isobutyraatti	3
propionaatti	1
valeriaatti	3

6.7 Inhibitio

Lignoselluloosan hajotessa muodostuneet inhibiittorit sekä esikäsitelyssä käytetyt kemikaalit voivat vapautuessaan hidastaa tai estää anaerobisen hajoamisen etenemisen. Inhiboivia yhdisteiden määrään voidaan vaikuttaa esikäsitelyvaiheessa sopivalla esikäsitelymenetelmällä ja -olosuhteita muuttamalla edullisempaan suuntaa, kuten nostamalla pH:ta. Esikäsitellyn raaka-aineen voi myös puhdistaa vesipesulla. Vesipesussa menetetään aina raaka-ainetta, erityisesti osa hemiselluloosasta peräisin olevista pentooseista. (Taherzadeh & Karimi 2008; Pedersen & Meyer 2010)

Koska inhiboivia yhdisteitä voi syntyä ja vapautua moninaisten olosuhdetekijöiden vaikutuksesta, on tärkeää tuntea niiden lähteet ja vaikutukset prosessiin. Taulukkoon 14 on kerätty tärkeimpiä inhiboivia yhdisteitä, joita esiintyy esikäsitelyssä lignoselluloosa pohjaisissa raaka-aineissa. Metaania tuottava mikrobipopulaatio voi adaptaation kautta parantaa kestävyyttä inhibiittoreita vastaan ja kyetä hajottamaan niitä. (Hendriks & Zeeman 2009)

Anaerobisissa oloissa epäorgaanisista elektronin vastaanottajista on puutetta (pois lukien hiilidioksidi), mikä hidastaa mikrobien kasvua ja aineenvaihduntaa. Orgaanisen aineen asteittainen pelkistyminen ja hiilidioksidin käyttäminen vastaanottajana tuottavat vain vähän energiaa. (Angelidaki & Sanders 2004)

pH:n merkitys hydrolyysissä on monimutkainen. Hydrolysaatioasteella on sille ominainen pH optimi, jossa useat eri entsyymit toimivat, toisaalta se vaikuttaa myös substraatin liukoisuuteen ja hapetusarvoon. Erityisesti proteiineja sisältävät substraatit ovat herkkiä hapetusarvojen muutoksille pH:n muuttuessa. Hydrolyysituotteet voivat inhiboida entsyymituotantoa sekä entsyymiaktiivisuutta. Aminohapot, konsentroituneet epäorgaaniset fosfaatit sekä glukoosi voivat inhiboida proteinaasi-tuotantoa mikrobeis-

sa. Sellulaaseja tuotetaan mikrobeissa kun glukoosipitoisuus on alhainen, mutta glukosipitoisuuden kasvaessa se muuttuu inhiboivaksi. Sellulaaseilla on havaittu vastaavaanlaista inhibitiota kuin proteinaaseilla. Vapaiden aminohappojen ei ole havaittu vaikuttavan vastaavasti sellulaasien tuotantoon. (Angelidaki & Sanders 2004)

Taulukko 15 Lignoselluloosan termokemiallisessa hajoamisessa syntyviä inhiboivia yhdisteitä. (Harmsen, et al. 2010)

Komponentti	Inhibiittori	Maksimi konsentraatio [g/l]	Huomioitavaa
Hemiselluloosa			
>> Ksyloosi	Etikkahappo	3	- Etikkahapon inhibiition on riippuvainen pH:sta.
>> Mannoosi, galaktoosi, glukoosi	Furfuraali	< 0,25	
	HMF	0,25	
Selluloosa			
>> Glukoosi	HMF	0,25	- HMF voi hajota muurahaishapoksi ja levuliinihapoksi.
Ligniini			
	Aromaattiset-, polyaromaattiset-, aldehydit-, fenoliset yhdisteet	< 0,1	- Vanilliinihappo, kapronihappo, kapryylihappo, pelargonihappo, palmitiinihappo

Ammonium-ionin inhiboivan vaikutuksen tiedetään myös laskevan sellulaasi-hydrolyysiä. Inhibition syytä ei tiedetä, se voi johtua suoraan vapaasta ammoniakista tai epäsuorasti korkeasta VFA-tasosta. LCFA (Long chain fatty acid) akkumuloituminen lipidi-vesi-kerroksen rajapintaan inhiboi lipaasien aktiivisuutta ja muuttaa pinnan fysiikaalis-kemiallisia ominaisuuksia, kuten pintajännitystä. (Angelidaki & Ahring 1994)

Asidogeneettinen tila voidaan estää kokeen aikana, arvioimalla maksimaalinen VFA-tuotto ja säätämällä ympin määrä riittäväksi siten, että sen metanogeeninen aktiivisuus on riittävä poistamaan VFA:ta koko ajan. VFA:n korkein tuotto on ensimmäisen vuorokauden aikana, tämän tiedon perusteella voidaan laskea riittävä ympin määrä. (Angelidaki & Sanders 2004)

Ligniinin fenoliset komponentit ovat usein inhiboivia tai toksisia metanogeenille, joten ligniinin liukoisuus tulee minimoida. Ligniinistä irronneet komponentit ovat reaktiivisia. Ne voivat kondensoitua ja kiteytyä biomassaan. Ligniinin komponenttien inhibiition yhteisvaikutus on keskenänsä antagonistinen (katekoli, guajakoli ja koneferyyli-alkoholi). (Hendriks & Zeeman 2009; Pienkos & Zhang 2009)

Fenoliset yhdisteet häiritsevät solun kasvua, heikentämällä entsyymaattisia ja biologisia toimintoja. Ne rikkovat DNA:ta ja inhiboivat proteiini- ja RNA-synteesejä. Lisäksi ne häiritsevät sokerin kuljetusta sekä vaurioittavat solukalvojen rakenteita. Furfuraali ja HMF inhiboivat muiden fenolisten yhdisteiden tapaan glykolyysiä, lisäksi ne häiritsevät erityisesti dehydrogenaasin aktiivisuutta. Furfuraalin ja HMF yhteisvaikutus on synerginen. HMF voi lisäksi pidentää hajotustoimintaan osallistuvien mikrobien lag-vaihetta. Furfuraalin ja etikkahapon on myös havaittu tehostavan toistensa toimintaa, toimimalla

antagonistina solun kasvulle. Etikkahappoa muodostuu aina lignoselluloosasta kun siinä esiintyy asetyloitunutta hemiselluloosaa tai ligniiniä. (Klinke, et al. 2004; Ewanick & Bura 2010; Panagiotopoulos, et al. 2011a)

Muita inhiboivia yhdisteitä ovat esimerkiksi happamat yhdisteet, jotka voivat häiritä solun energian tuotannon romahduttamalla pH-gradientin. Niiden toksisuus perustuu hydrofobisuuteen, jolloin ne pääsevät helposti solukalvojen läpi soluun. Hajoamisessa syntyvät aldehydit ja alkoholit voivat olla inhiboivia. Niiden toksisuus perustuu myös hydrofobisuuteen, alkoholit vaurioittavat tämän lisäksi solun kalvorakenteita. Useilla uuteaineilla on havaittu biologista ja anti-mikrobiaalista aktiivisuutta, oljen uuteainepitoisuus on kuitenkin suhteellisen pieni. (Klinke, et al. 2004)

7 REAKTORITEKNIikka

Biokaasun tuottaminen onnistuu hyvinmonenlaisessa reaktorissa, olennaisinta on anaerobia-vaatimus, soveltuva ravinnetasapaino ja reaktio-olosuhteet, sekä biosaatavuus. Raaka-aineen soveltuvuutta biokaasutukseen voidaan arvoida, kun tunnetaan sen koostumus, TS ja VS.

7.1 Raaka-aine

Biokaasun tuottaminen oljesta on energettisesti tehokkaampaa kuin bioetanolin tuottaminen. Ohran olki soveltuu vehnää ja maissia paremmin anaerobiseen käsittelyyn, johon siinä olevista ravinteista. (Kaparaju, et al. 2009; Panagiotopoulos, et al. 2011b)

Koska viljan oljet ovat koostumukseltaan suhteellisen samankaltaiset, voitaneen olettaa, että niiden metaanipotentialit ovat samaa suuruusluokkaa. Paras C:N-suhde kirjallisuuden mukaan anaerobiselle käsittelylle, on luokkaa 20 - 25:1. Oljella se on luokka 75 - 150:1, joten typen määrää tulee lisätä esimerkiksi esikäsittelyn avulla (AFEX). (Zhong, et al. 2011; Dandikas, et al. 2012)

Kirjallisuuden mukaan ohran oljessa on uuteaineita luokkaa 2,5 - 7 % kuiva-aineesta, uuteaineet ovat orgaaniseen liuottimeen tai veteen liukenevia pienimolekyylisiä yhdisteitä (happotähteet, triglyseridit, steryyliesterit, rasvahapot, sterolit, rasva-alkoholit ja fenoliset yhdisteet). Uuteaineiden määrä ja laatu vaikuttavat biokaasun käynnistymiseen, koska ne voivat hydrolysoitua selvästi lignoselluloosaa nopeammin ja siten käynnistää metaanintuoton. Toisaalta uuteaineet voivat inhiboida ja siten viivästyttää metaanintuoton alkua. (Peng, et al. 2010; Tamaki & Mazza 2010)

7.2 Biokaasureaktori

Teollisen mittakaavan tuotantolaitokseksi soveltuvia reaktoritekniikoita oljelle ovat esimerkiksi LBR (Leach bed reactor), UASB (upflow anaerobic sludge blanket) ja CSTR (Continuous stirred-tank reactor). Näiden reaktorien käyttö perustuu niiden toimintavarmuuteen sekä tunnettuun tekniikkaan.

LBR ja CSTR ovat pitkäviipymän reaktoreita, jotka soveltuvat alhaiselle orgaaniselle kuormalle. Ne soveltuvat kiinteän ja liukoisen COD:n hajotukseen. Joten niitä voidaan käyttää sekä nestemäiselle että kiinteälle raaka-aineelle. UASB soveltuu edellä mainittuja korkeammalle orgaaniselle kuormalle ja lyhemmälle viipymäajalle. Lyhyt viipymä asettaa sille vaatimuksia raaka-aineen suhteen, sen on oltava helposti hajoava ja sen biosaatavuus oltava hyvä. UASB soveltuu liukoisen COD hajotukseen.

Lietepatjareaktori (Leach bed reactor, LBR) on eräs yksinkertaisimmista bioreaktoreista, joita voidaan käyttää teollisessa mittakaavassa. Siinä nestettä pumpataan reaktorin yläosasta sisään ja poistetaan vastaava määrä reaktorin pohjalta. Reaktori ei ole tukkeuma herkkä, mutta väljässä oleva raaka-aine, kuten olki nostaa riskiä oikovirtausten syntymiselle. Oikovirtauksessa reaktorin läpi muodostuu kanavia, joita pitkin syöttövesi valuu reaktorin pohjalle, jolloin kanavan ulkopuolella olevan raaka-aineen anaerobinen hajoaminen on epätäydellistä. Oikovirtauksia voidaan välttää hienontamalla raaka-ainetta, käyttämällä riittävästi vettä sekä levittämällä syöttövesi suuttimien ja välipohjien avulla tasaisesti. Muodostunut kaasu kerätään reaktorin yläosasta talteen.

Täyssekoitteinen reaktori (Continuous Stirred-Tank Reactor, CSTR) on yleisesti käytössä usean eri tyyppisen raaka-aineen anaerobisessa käsittelyssä. Siinä syöte syötetään reaktorin yläosasta ja massaa sekoitetaan jatkuvatoimisesti moottorin avulla. Rejekti ohjataan reaktorin alaosaan ulos ja muodostunut biokaasu kerätään reaktorin yläosan kautta talteen. Reaktorin seinille on usein kiinnitetty haittoja, jotta sekoitus olisi täydellisempää. Oljen kanssa ongelmaksi saattaa muodostua oljen kelluminen.

Pystyvirtauslietepatjareaktoriin (Upflow anaerobic sludge blanket, UASB) syöte johdetaan reaktorin alaosaan. Syötö joutuu kosketuksiin esimerkiksi granulan kanssa, samalla nousee ylöspäin reaktorissa. Puhdistettu syöte poistuu ylivuotona reaktorin yläosasta. Reaktorissa käytetään immobilisoitua biomassaa, kuten granulaa. Muodostunut kaasu johdetaan ulos reaktorista ylhäältä. UASB-reaktorit ovat korkeakuormitteisia reaktoreita eli ne pystyvät käsittelemään suhteellisen korkeita COD-pitoisuuksia. UASB on jatkuvatoiminen reaktori. (Puhakka 2002)

Granulat ovat kerroksellisia (< 1 - 5 mm) aggregoituneita biofilmejä, joissa metanogeenit (arkit) muodostavat ytimen, keskikerroksessa vetyä muodostavat ja -käyttävät asetogeenit ja uloimman kerroksen muodostavat fermentoivat ja vetytuottavat kokit, sauvat ja filamentit. Mikrobikerrokset ovat vuorovaikutuksessa toisten mikrobikerrosten kanssa. (Bitton 2005)

Valittaessa reaktorityyppejä, on arvioitava raaka-aineen, esikäsittelyn ja lopputuotteiden vaikutus reaktoriin. Energiantuotantoon suunniteltu reaktori on kyettävä tehokkaaseen ja nopeaan biomassan hajotukseen. Koska hydrolyysi on suhteellisen hidasta, on mahdollista käyttää pitkän viipymän reaktorityyppejä hydrolyysi-asidogeenivaiheessa (kuten leach bed reactor, LBR). Metanogeneesi on puolestaan suhteellisen nopeaa, on se mahdollista toteuttaa lyhyen viipymän reaktorissa (esimerkiksi up-flow anaerobic sludge blanket, UASB). Toisaalta metanogeenit ovat hitaasti regeneroituvia ja adaptoituvia on myös sen vuoksi kannattavaa erottaa vaiheet toisistaan. Asidogeneesi- ja metanogeneesi-vaiheen erottaminen toisistaan parantaa anaerobisen hajotuksen osallistuvien mikrobien stabiilisuutta ja prosessin kontrollointia. Sen on myös havaittu parantavan metaanin saantoa. (Nasr, et al. 2012)

Reaktorityypistä riippuvia prosessitekniisiä parametreja, ovat esimerkiksi jatkuvatoimisen reaktorin orgaaninen kuorma (OLR, organic loading rate, [kg COD/dm³·d]) sekä hydraulinen viipymäaika (HRT, hydraulic retention time, [h, d]) jotka määräytyvät käytettävästä raaka-aineesta ja syötteen tilavuusvirtausnopeudesta. OLR arvolla kuva-

taan kuinka paljon reaktorissa on orgaanista ainesta tilavuusyksikköä kohden tunnissa/vuorokaudessa. (Mahmoud 2002)

OLR saadaan laskemalla COD:n ja HRT osamäärä (kaava 6). HRT tarkoitetaan sitä aikaa, joka kuluu reaktorin tilavuuden vaihtumiseen yhden kerran. Se voidaan määrittää kun tunnetaan reaktoriin tulevan/poistuvan syötteen tilavuusvirtausnopeus (Q) sekä reaktorin käyttötilavuus (V_{reaktori}) (kaava 7). OLR ja HRT arvot pyritään pitämään vakiona reaktorin toiminnan aikana (kemostaatti).

Kaava 6 Orgaanisen kuorman määrä saadaan seuraavasti.

$$OLR = \frac{COD}{HRT}$$

jossa,

COD = Orgaanisen aineen määrä [g/dm^3 , kg/m^3]

HRT = Hydraulinen viipymäaika [h, d]

Kaava 7 Hydraulinen viipymäaika määritetään seuraavasti.

$$HRT = \frac{V_{\text{reaktori}}}{Q}$$

jossa,

Q = tilavuusvirtausnopeus, [m^3/s]

V_{reaktori} = reaktorin käyttötilavuus, [m^3]

7.3 Reaktorin kontrollointiin soveltuvia parametrejä

Vedyn määrällä on tärkeä rooli prosessin toimivuuden kannalta, se säätelee prosessia kokonaisuudessaan ja erityisesti VFA:n hapettumista. Tämän vuoksi vedyn määrää tulee tarkkailla prosessin aikana ja on siten eräs soveltuva parametri prosessin kontrollointiin. Toinen kontrolloitava parametri on VFA, se kertoo prosessin tilasta sekä vedyn määräs-
tä. Nielsen, et al. (2007) havaitsivat että prosessissa aiheutuu häiriöitä jos VFA-arvot ylittävät seuraavat arvot: asetaatti >45 mM, propionaatti >15 mM, iso-valeriaatti $>2,0$ mM, iso-butyraatti $>1,0$ mM, butyraatti $>0,75$ mM ja valeriaatti $>0,5$ mM. Toisaalta propionaatti/asetaatti-suhde tulee olla alle 1,4. (Nielsen, et al. 2007)

Koska biokaasutuksen loppuvaiheessa metaanin tuotto on hidasta ja tehotonta, voidaan ottaa käyttöön termi DT_{90} . DT_{90} (digestion time of 90 % reduces) kuvaa sitä metaanintuotto aikaa, joka kuluu siihen kun 90 % kokonaismetaanintuotosta on tuotettu. Mitoitettaessa hydraulinen viipymä siten, että se vastaa DT_{90} , voidaan tehostaa metaanin tuottoa jopa 40 %. (Zhong, et al. 2011)

8 MENETELMÄT

Kokeelliseen osioon valittiin kaksivaiheinen yhdistelmäreaktori, jossa hyödynnettiin pitkän- ja lyhyenviipymän reaktorityypin parhaita ominaisuuksia. Hydrolyysi- asidogeneesi-vaiheen reaktorityypiksi valittiin LBR ja asetogeneesi-metanogeneesi-vaiheen reaktorityypiksi valittiin UASB. Reaktorien valintaan vaikutti raaka-aineena käytettävän esikäsittelemättömän oljen ominaisuudet sekä kontrolloitavuus.

8.1.1 Olki

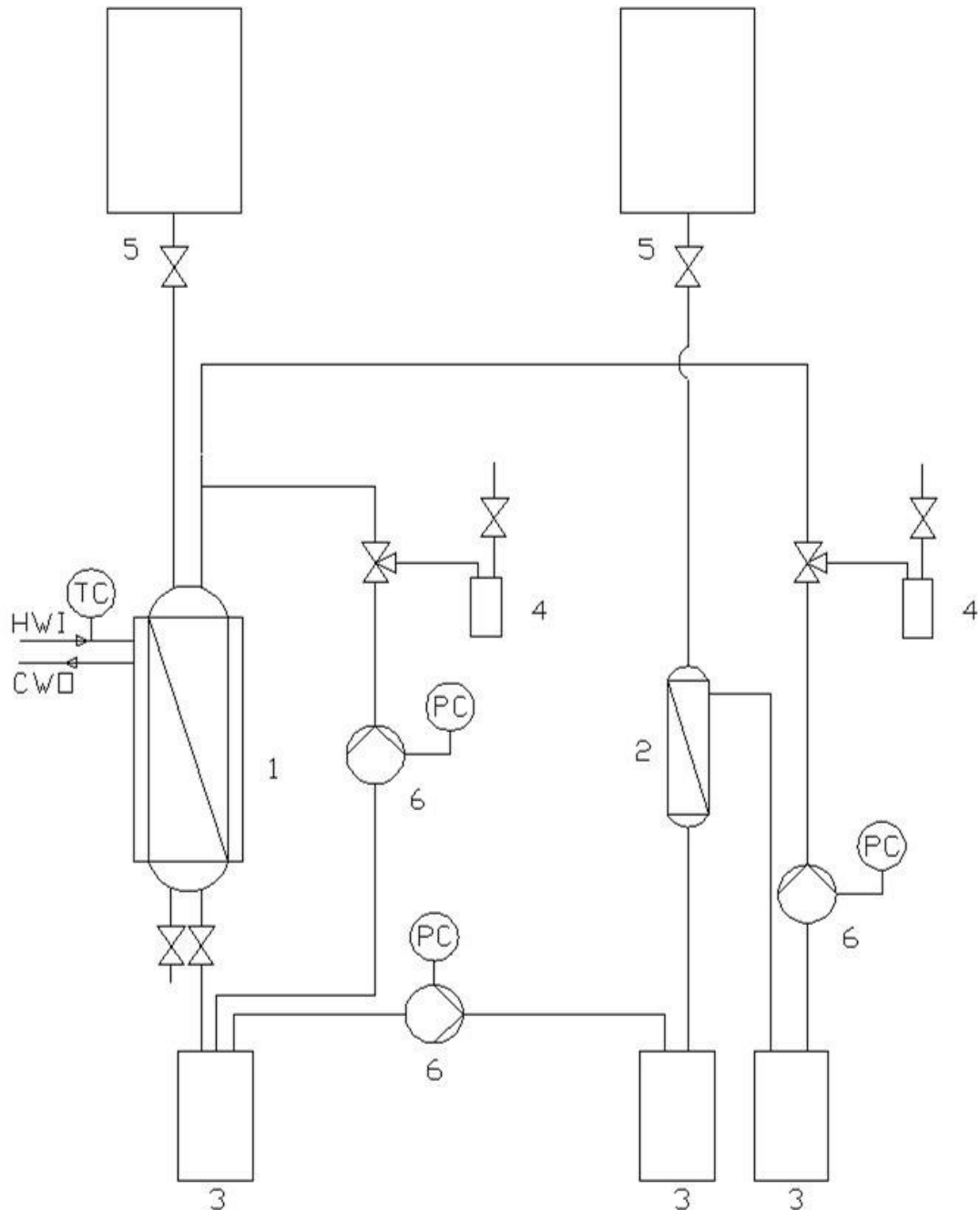
Kokeissa käytetty ohran olki on Akaan Kylmäkoskella sijaitsevalta maatilalta, olki on korjattu kesällä 2012 kolmen eri tilan pelloilta. (Vesa Liehu, Kauruentie 39, AKAA). Oljen kuiva-aine (TS) oli 93,5 % ja hehkutushäviö (VS) oli 85,9 %. Olki pidettiin koh- tuullisen pitkänä (noin 5 - 15 cm), jotta se vastaisi mahdollisimman paljon teollisuus- mittakaavan laitoksen syötettä. Olki on pyöröpaalista, eikä sitä esikäsitelty ennen syöt- töä reaktoria.

8.1.2 Reaktorit

Reaktoreina käytettiin kahta identtistä kaksivaiheista yhdistelmäreaktoria. LBR:t olivat valmistettu akryylimuovista, joiden pituus oli 600 mm ja sisähalkaisija 150 mm. Akryy- limuovi soveltui reaktorin materiaaliksi, kun lämpötila-alue pidettiin kokeessa mesofii- lisenä (35 °C). Fluidivirtauksia varten, reaktorin kanteen ja pohjaan liitettiin kahdet ku- pariset (3/8) venttilein varustetut kaas- ja nesteyhteet. Reaktorin kannessa oli yhteet sisään tulevalle nestekierrolle ja ulos menevälle biokaasulle. Pohjassa oli kaksi ulos menevää nesteyhdettä, joista toinen oli tukkeumariskin vuoksi varayhteenä. Reaktorin kansiin tehtiin tiivisteurat, joihin asetettiin kumiset rengastiivisteet. LBR:n kannet voi- tiin sulkea tiiviisti, symmetrisesti asennetuilla kahdeksalla (M8x35mm) pultilla, jotka olivat varustettu aluslaatoin ja siipimutterein. Molemman reaktorin ympärille kiedottiin noin 22,5 m PVC-letkua vesikiertolämmitystä varten. Reaktorit sijoitettiin SPU- eristelevyllä (30 mm) lämpöeristettyyn reaktorikaappiin ja niitä lämmitettiin vesikierrol- la. Lämmitysvesi kierrätettiin suljetun vesihauteen kautta. Reaktoreita on lämmitettävä, koska anaerobisen reaktion lämmöntuotto on olematonta aerobiseen verrattuna (vrt. komposti), mikä ei riitä yksin ylläpitämään haluttua lämpötilaa. Reaktoreiden kyljessä olevat akryyliset yhteet tulpattiin kumikorkein ja tiivistettiin ilmastointiteipillä. Reakto- rien pohjille lisättiin lasikuulia ja ritilä nesteyhteiden tukkeutumisen estämiseksi.

UASB olivat 450 ml lasista valmistettuja reaktoreita. Joiden sivulla olevat alemmat yhteet suljettiin kumiletkulla ja ylempään sivuyhteeseen tehtiin vesilukollinen nesteyh-

de, josta nestekierto tapahtui ylivuotona keräysastiaan. Syöte johdettiin reaktorin pohjassa olevasta yhteestä (alhaalta ylöspäin), paluu virtaus takaisin syöttöastiaan esteettiin lasikuulalla. Reaktorin yläosa tulpattiin kaasuläpiviennin varustetuilla kumikorkeilla. Kuvassa 14 on esitetty kaaviokuva yhdistelmäreaktorista.



Kuva 14 Yhdistelmäreaktorin periaatekuva. 1) LBR vesikierrolla, 2) UASB, 3) keräys-/syöttöastia, 4) näytteenottoastia, 5) kaasunkeräyspusi ja 6) peristalttipumppu ohjausyksiköllä. (Kuva, Alatalo 2013)

Yhdistelmäreaktoreissa oli näytteenottoja varten yhteet näytteenottoastiaan. Kaasunäytteitä voitiin ottaa LBR:stä ja UASB:stä ulostulevista kaasuista, jotka johdettiin alumiinisiin kaasunkeräyspusseihin (SKC, USA). Vastaavasti nestemäisiä näytteitä voitiin kerätä LBR:stä ja UASB:stä ulos tulevasta syöttöliuksesta. pH:ta voitiin säätää sopi-

vaksi lisäämällä säätökemikaalia keräys- tai syöttöastiaan. Reaktoreiden letkumateriaalina käytettiin syöttöliuosten ja kaasujen osalta Tygon™:a (Masterflex®, Cole-Parmer, USA), vesikiertojen osalta PVC:tä sekä UASB:n liitännöissä ja vesilukossa neopreeniä.

Syöttö- ja keräysastiat olivat borosilikaattiasioita, joissa oli monitiekorkit, soveltuvine tiivisteineen (GWB International). Kokeessa käytettävät pumput (Masterflex® 1 - 100 ja 6 - 600, Cole-Parmer, USA) ja ohjausyksiköt (Masterflex®, Cole-Parmer, USA) testattiin ja niiden virtausnopeudet säädettiin halutulle nopeudelle. Sääto tehtiin vuorokauden mittaisessa virtauskokeessa, jonka jälkeen virtausnopeus laskettiin vastaamaan yhtä tuntia.

Reaktoreissa oli kaksi kiertoa, LBR:n sisäinen kierto, jossa kierto tapahtui LBR:n pohjalta – keräysastiaan, josta se pumpattiin – näyteastiyhteen läpi – takaisin LBR:n yläosaan. Toinen kierto kulki LBR:n keräysastiasta pumpun avulla – UASB:n syöttöastiaan ja sieltä edelleen – UASB:n, josta se valui ylivuotona – LBR:n syöttöastiaan, jonka jälkeen se pumpattiin - näyteastiyhteen läpi – takaisin LBR:n yläosaan. Kuvassa 15 on biokaasukokeessa käytetyt kaksivaiheiset yhdistelmäreaktorit 1 ja 2 (LBR-UASB).



Kuva 15 Kokeessa käytettiin kahta identtistä LBR-UASB yhdistelmäreaktoria (vasemmalla) jotka oli sijoitettu lämpöeristettyyn reaktorikaappiin ja oikealla on reaktorikaappi suljettuna. (Kuva, Alatalo 2013)

Yhdistelmäreaktorit pakattiin kompaktiin reaktorikaappiin, joka tehtiin käytöstä poistusta toimistokirjahyllystä. Reaktorin rakennettaessa ajatuksena oli, että jokainen reaktorin osa voidaan vaihtaa nopeasti, kesken ajon, ilman reaktoreiden alasajoa. Yhdistelmäreaktorit muodostuivat siten eräänlaisista blokeista, jotka olivat liitetty toisiinsa pikaliitimin (PP, HDPE).

Pumput ja pumppujen säätöyksiköt sijoitettiin reaktorikaapin yläosiin mahdollisten vuotojen varalta. Kaasunkeräyspussit sijoitettiin reaktorikaapin oviin, jotta kaasun muodostuminen voitiin havaita helposti. Näin voitiin myös varmistua siitä, että reaktoreiden lämpötila pysyi stabiilina. Näytteenottoastiat sijoitettiin myös siten, että reaktorit olivat lämpöeristettyjä näytteenoton ajan. Reaktoreiden toimivuutta ja tiiveyttä testattiin viikonlopun yli, ilman havaittavia vuotokohtia tai kosteuden kertymistä kaappiin. Reaktorit olivat suojattuna suoralta auringonvalolta, koska sen tiedetään inhiboivan metaanin tuotantoa. (Deublein & Steinhauser 2008)

8.1.3 Kokeen käynnistys

Kokeet käynnistettiin 15.3.2013, jolloin molempiin LBR:n punnittiin 400 g ohran olkea (343,47 g VS; 5 – 15 cm pitkiä), jonka jälkeen niihin lisättiin 6005 g (30 °C) vesijohtovettä ja suljettiin ilmatiiviisti. Neljän vuorokauden kuluttua (19.3.2013) aloitettiin mittaamaan kaasun määrää ja koostumusta, COD, pH ja VFA. Mittausten jälkeen käynnistettiin LBR:n sisäinen nestekierto. Vettä kierrätettiin reaktorin alaosaan ulkoisesti pumpun avulla reaktorin yläosaan (virtausnopeus ~34,8 ml/h).

Reaktoreiden ajettiin aloituspäivästä 13 vrk ajan, jonka jälkeen reaktori nro 2 poistettiin 3,65 l vettä ja se korvattiin samalla määrällä vesijohtovettä. Tarkoituksen oli liottaa olkea vedessä, jotta saatiin poistettua oljessa esiintyvä uuteaineet, sekä nopeuttaa hydrolyysiä tehostamalla lignoselluloosan komponenttien liukoisuutta. Poistetun nesteen COD oli hieman alle 3400 mg/l. Seuraavana päivänä (1.4.2013) käynnistettiin nestekierto LBR:n ja UASB:n välillä (virtausnopeus ~7,8 ml/h). HRT_{LBR} oli 173,3 h ja HRT_{UASB} 57,7 h. Taulukkoon 16 on koottu koesarjan alussa määritetyt arvot.

Taulukko 16 Reaktoreiden spesifikaatiot kokeen aloitus hetkelle

Reaktoreiden mitoitus			
V_{LBR} [dm ³]	10,60	TS_{tot} [g]	373,83
V_{UASB} [dm ³]	0,45	VS_{tot} [g]	343,47
HRT_{LBR}		Vesi,	6005
[h]	173,3	[g]	(6031)
(d)	(7,22)	(ml)	
		Olki,	
HRT_{UASB}		[g]	400
[h]	57,7	(TS - %)	(93,46)
(d)	(2,40)	(VS - %)	(85,87)
t	35 °C	pH	7,791

8.1.4 Analyysimenetelmät ja laskelmat

Prosessinohjaamisen kannalta on oleellista mitata muodostuneen kaasun määrä ja koostumus, sekä mitata prosessin tilaa kuvaavat COD, VFA ja pH. Reaktoreista mitattiin syntyvän kaasun määrä ja koostumus, pH, VFA, COD sekä oljen TS/VS alussa ja lo-

pusa. UASB-reaktorissa käytettävän metaanigranulan TS/VS on myös syytä selvittää, jotta sen vaikutus voidaan huomioida tulostentarkastelussa. Kokeissa käytetyt analyysilaitteet on koottu taulukkoon 17.

Taulukko 17 Kokeessa käytetyt mittalaitteet sekä mittausolosuhteet.

Mittalaite	Ominaisuus	Yksikkö
Sartorius Industry 12000 g/1 g , vaaka (Sartorius AG, Saksa)	kaasunmäärä	[g]
WTW pH3210 set , pH-mittari (WTW GmbH, Saksa)	pH	-
Shimadzu GC-2010 plus , kaasukromatografi (Shimadzu Corporation, Japani)	VFA	[mmol/l] [g/l]
Shimadzu GC-2014 , kaasukromatografi (Shimadzu Corporation, Japani)	CH ₄	%
HachLange LT200 , lämpöhaude (Lange, USA)	COD	-
HachLange DR 2800 , spektrofotometri (Lange, USA)	COD	[mg/l]

Oljesta tehtiin kuiva-aine määrittäminen ennen kokeen alkua ja sen jälkeen (TS, VS, SFS-3008 mukailleen). Muodostuneen biokaasun määrä mitattiin syrjäytysmenetelmällä. Mittaus suoritettiin liittämällä kaasunkeräysastia syrjäytysastiaan. Kaasun syrjäyttämä neste (vesi) johdettiin mitta-astiaan, jonka massan muutos vastaa kaasun tilavuutta. Syrjäytysnesteeseen massan mittaamiseen käytettiin Sartorius Industry 12000g/1g (Sartorius AG, Saksa) vaakaa. Kaavan 5 avulla laskettaessa ohran oljelle metaanipitoisuus on noin 41 %. Oljen kuiva-aineesta on 68,5 % hiilihydraatteja, proteiineja noin 2,9 % ja asetaattia 2 %.

Biokaasun koostumus analysoitiin Shimadzu GC-2014 kaasukromatografilla (Shimadzu, Corporation, Kioto, Japani), käyttäen TCD-detektoria ja pakattua kolonnia (Agilent Poropak N80 - 1000 mesh, 1,8 m x 2 mm) ajoparametrein, injektorin 80 °C, kolonni 80 °C, detektorin 80 °C, He 25 ml/min. Näyte (200 µl) injektoidiin käsin käyttäen Hamiltonin 500 µl painelukittavaa ruiskua (Hamilton Company, USA).

Kaasun koostumuksen tulokset muunnettiin ideaalikaasujen tilanyhtälön (kaava 8) avulla vastaamaan NTP-olosuhteita (normaaliosuhteet, NTP = Normal temperature and pressure). Tässä työssä käytettiin IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) määritelmää, NTP_{IUPAC} 100 kPa, 273,15 K, jolloin moolinen kaasuvakio on 22,711 m³/kmol (normikuutiometri per kilomooli, Nm³/kmol). Tästä kohdasta alkaen Ndm³ merkitään tarkoittamaan NTP_{IUPAC} mukaan muunnettua normikuutiodesimetriä.

Kaava 8 Ideaalikaasun tilanyhtälö

$$pV = nRT$$

jossa,

p = paine [kPa]

V = tilavuus [m³]

n = ainemäärä [mol]

R = moolinen kaasuvakio [$8.3144621 \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$]

T = lämpötila [K]

pH mitattiin WTW pH3210 set4 (WTW GmbH, Saksa) pH-mittarilla ja pH-säätö tehtiin tarvittaessa lisäämällä säätökemikaalia keräys- tai syöttöastiaan. Säätökemikaaleina olivat 5 M NaOH ja 4 M H₂SO₄.

COD määritettiin liukoisena COD eli SCOD (Suspended chemical oxygen demand) käyttämällä HachLange LT200 polttolaitetta ja HachLange DR 2800 spektrofotometriä aallonpituudella 605 nm (HachLange, USA). Määityksessä käytettiin Lange LCI 400 valmiskyvettejä, jotka ovat soveltuvia ISO 15705 menetelmän kanssa.

Haihtuvien rasvahappojen (VFA) määrittämistä varten nestemäisestä näytteestä suodatettiin kertakäyttö suodattimella (0,23 µm) noin 1,5 – 2 ml näytettä Eppendorf-putkeen. Putket säilöttiin määrittämistä varten pakastimeen – 18 °C. Temperoiduista ja ravistetuista Eppendorf-putkista pipetoitiin 700 µl näytettä 2 ml näyteastiaan, johon lisättiin 100 µl oksaalihappoa (0,6 M), 100 µl krutonihappoa (100 mg/100 ml) ja sisäiseksi standardiksi lisättiin 100 µl 1-propanolia (60 µl /100 ml). Tämän jälkeen näyteastia suljettiin tiiviisti alumiinikorkilla. VFA analysoitiin Shimadzu GC-2014 kaasukromatografilla (Shimadzu Corporation, Japani), käyttäen FID-detektorin ja kapillaarikolonnia (Zebron ZB-wax plus, 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm) ajoparametrein, injektorin 250 °C, kolonni 40 °C, detektorin 250 °C, kokonaiskaasuvirtauksella 89,2 ml/min (He, H₂, ilma). Näyte (1 µl) injektioitiin AOC-20i/s autosamplerilla.

9 TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELU

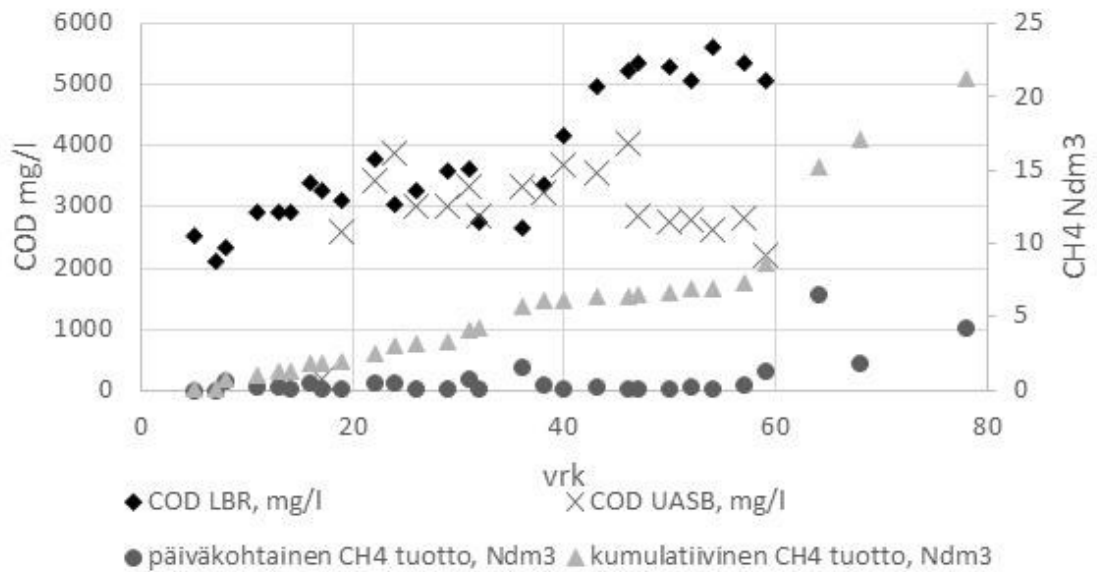
Metaania saatiin tuotettua molemmissa yhdistelmäreaktoreissa. Kokeiden perusteella ohran oljesta voidaan tuottaa ilman esikäsitteilyä $0,27 \text{ Ndm}^3 \text{ CH}_4/\text{g VS}_{\text{poistunut}}$ ja vedessä liotetusta oljesta $0,29 \text{ Ndm}^3 \text{ CH}_4/\text{g VS}_{\text{poistunut}}$ (molemmilla $0,06 \text{ Ndm}^3 \text{ CH}_4/\text{g VS}_{\text{lisätty}}$). Laskettaessa taulukon 14 avulla veden vaihdossa menetetyn VFA:n metaanipotentiali mukaan, saadaan metaanimääräksi $0,35 \text{ Ndm}^3 \text{ CH}_4/\text{g VS}_{\text{poistunut}}$. Liukoista COD muodostui kokeen aikana $0,18 \text{ g COD/g VS}_{\text{kokonais}}$ ($0,76 \text{ g COD/g VS}_{\text{poistunut}}$) ja $0,17 \text{ g COD/g VS}$ ($0,84 \text{ g COD/g VS}_{\text{poistunut}}$). Kokeen loputtua esikäsittelemättömän oljen VS-reduktio oli 23,2 % ja vedessä liotetun 20,7 %. Vastaavasti TS-reduktio oli 21,6 % ja 19,1 %. Oljen VS-pitoisuus on 85,9 %, voidaan arvioida tonnista (märkäpaino) olkea saatavan $230 \text{ Nm}^3 \text{ CH}_4/\text{t}_{\text{märkä}}$ ja vedessä liotetusta oljesta $250 \text{ Nm}^3 \text{ CH}_4/\text{t}_{\text{märkä}}$. Kuivapainolla laskettaessa tonnista ohran olkea $240 \text{ Nm}^3 \text{ CH}_4/\text{t}_{\text{ka}}$ ja liotetusta $270 \text{ Nm}^3 \text{ CH}_4/\text{t}_{\text{ka}}$ (laskettaessa menetetyn VFA metaanipotentiali, saadaan $320 \text{ Nm}^3 \text{ CH}_4/\text{t}_{\text{ka}}$).

9.1 Metaanintuotto ja COD

Keskimääräinen metaanintuotto vuorokaudessa oli molemmissa yhdistelmäreaktoreissa käytännössä sama $0,728 \text{ Ndm}^3/\text{d}$ ja $0,731 \text{ Ndm}^3/\text{d}$. Yhdistelmäreaktorissa 1 (kuva 16) alkoi metaanin tuotto nopeutua 56 vrk jälkeen ja jatkui kokeen loppuun asti tasaantumatta.

Tätä ennen todennäköisesti vain uuteaineista ja muista helposti hajoavista yhdisteistä oli muodostunut metaania, sillä metaanin tuotossa tapahtui äkillinen kasvu noin 56 vrk kohdalla. Uuteaineiden on esitetty selittävän oljen hitaan metaanin tuoton metaanintuottokokeiden alkuvaiheessa. Ennen 56 vrk tuotetun metaanin määrä ($5,7 \text{ Ndm}^3$) vastaa noin 4,4 % kokonais-TS:stä, kun käytetään metaanin tuoton arviointiin oletusta 1 g COD vastaa $0,350 \text{ Ndm}^3 \text{ CH}_4$. Oljen uuteainepitoisuus on Tamaki ja Mazza (2010) mukaan esitetty olevan luokkaa 1,4 – 3,4 % kuiva-aineesta, joten on todennäköistä että kyseessä on juuri uuteaineiden (sekä mahdollisesti myös proteiinit, yhteensä 5,4 % kuiva-aineesta) hajoaminen metaaniksi. Kuvasta 16 voidaan päätellä anaerobisen hajotuksen jääneen kesken vielä 77 vrk jälkeen.

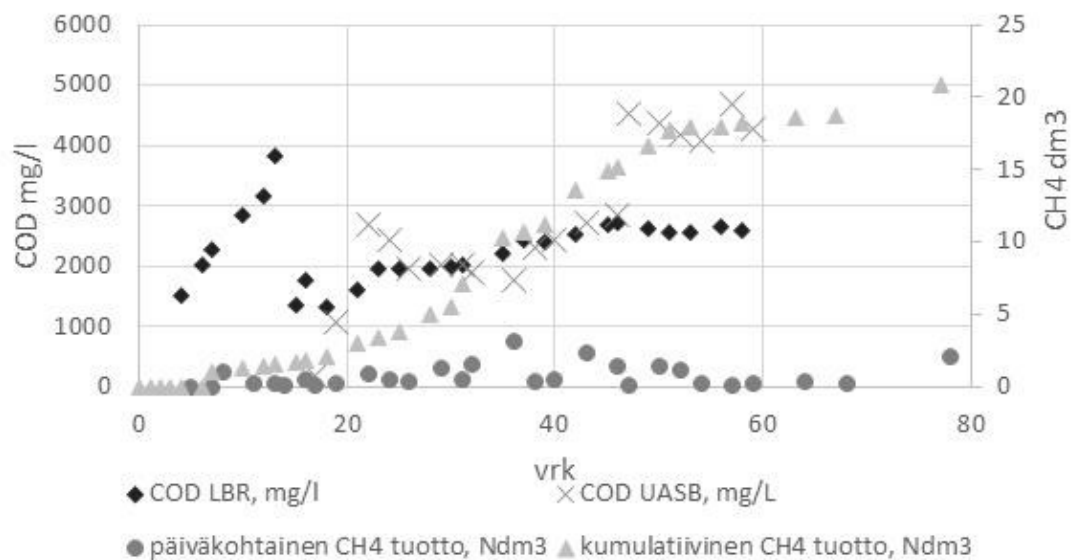
Metaanintuotto ja COD - reaktori 1



Kuva 16 Yhdistelmäreaktori 1 päivakohtainen ja kumulatiivinen metaanintuotto kokeen aikana. Liukoisien COD:n pitoisuus vaihteli kokeen aikana. Päivakohtaisen metaanintuoton keskiarvo on 0,728 Ndm₃/d.

Yhdistelmäreaktorissa 2 (vedessä liotettu) vastaavasti metaanintuoton kiihtyi jo 30 vrk jälkeen. Tällöin tuotetun metaanin määrä (3,5 Ndm³) vastaa noin 2,7 % kokonais-TS:tä, käyttäen samaa arvioita kuin yhdistelmäreaktorille 1.

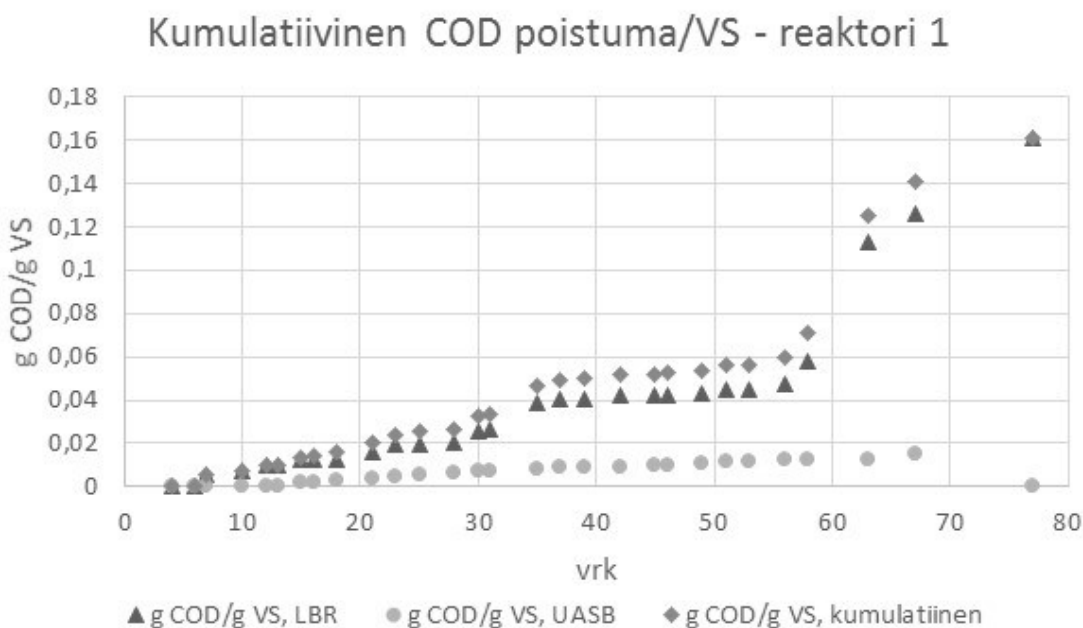
Metaanintuotto ja COD - reaktori 2



Kuva 17 Yhdistelmäreaktori 2 päivakohtainen ja kumulatiivinen metaanintuotto kokeen aikana. Liuenneen COD:n määrä vaihteli kokeen aikana. Päivakohtaisen metaanintuoton keskiarvo on 0,731 Ndm₃/d.

Kuvaajista havaitaan yhdistelmäreaktori 2 nopeampi metaanintuotto. Liotettu ohran olki vaati puolta lyhemmän ajan (30 d/56 d $\sim 1/2$) saavuttaakseen kiihtyvän metaanintuoton vaiheen.

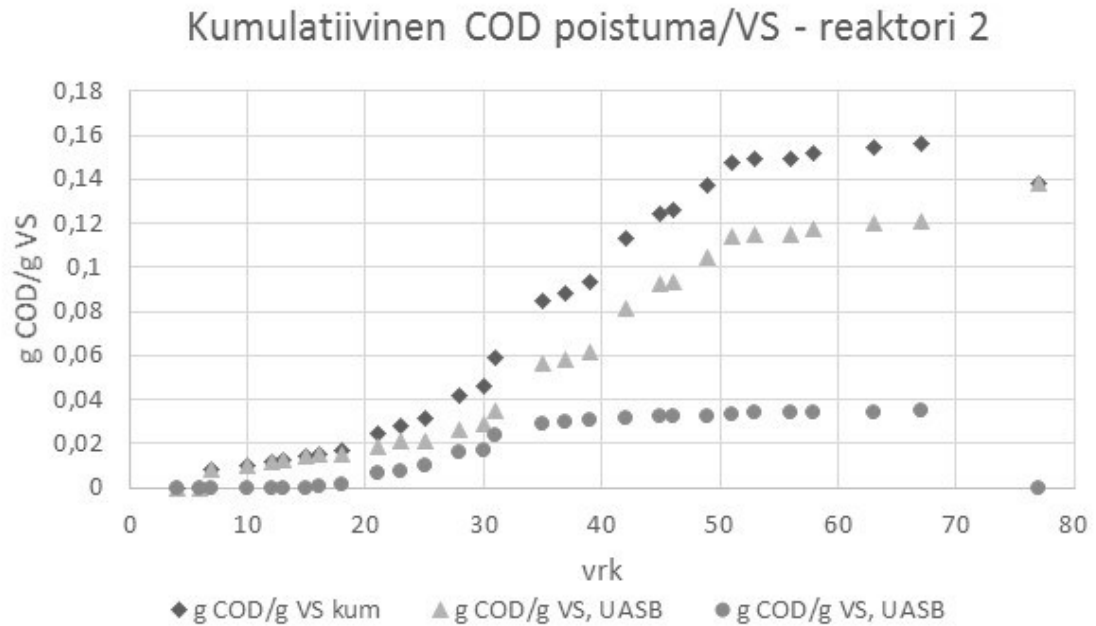
Biokaasun mukana poistunut COD määrä voidaan arvioida teoreettisesti (1 g COD $\sim 0,350 \text{ Nm}^3 \text{ CH}_4$). Liuennon COD poistuma nettona oli molemmissa yhdistelmäreaktoreissa noin 15 % ($\sim 60 \text{ g COD}$; 60,4 g ja 59,7 g), joka voidaan laskea tuotetun metaanin määrän avulla. Yhdistelmäreaktori 2 kohdalla on huomioitu poistetun veden sisältämä COD. Kuvassa 18 on esitetty yhdistelmäreaktori 1 teoreettinen kumulatiivinen COD poistuma per lisätty VS (343,74 g). Arviot COD:n määrästä saadaan kertomalla metaanintuotto $0,350^{-1}$.



Kuva 18 Yhdistelmäreaktori 1 teoreettinen COD poistuma oli 60,4 g. COD poistuma kiihtyi hieman ennen 60 vrk, eikä se tasoittunut ennen kokeen loppua.

Vastaavasti kuvassa 19 on yhdistelmäreaktori 2 teoreettinen kumulatiivinen COD poistuma. Oljesta poistuneen COD määrää ei voida selvittää tarkasti, koska reaktorien nestekierto oli suljettu ja liuennon COD:n mittaukset tehtiin reaktoreissa kiertävästä vedestä.

Lehtomäen et al. (2006) mukaan oljen (kauran) metaanipotentialiaali on 300 – 340 $\text{Nm}^3/\text{t}_{\text{ka}}$. Jos ohran oljen metaanipotentialiaalin oletetaan olevan samaa luokkaa kauran oljen kanssa, niin kokeessa saavutettiin 16,6 – 18,8 % (21126 ml / 373,83 g TS = 56,51 $\text{Ncm}^3/\text{g}_{\text{ka}}$ = 56,51 $\text{Nm}^3/\text{t}_{\text{ka}}$) ja 16,4 – 18,6 % (20898 ml / 373,83 g TS = 55,90 $\text{Ncm}^3/\text{g}_{\text{ka}}$ = 55,90 $\text{Nm}^3/\text{t}_{\text{ka}}$) kirjallisuudessa esiintyvistä metaanipotentialista ilman esikäsitteilyä (pois lukien liotus).



Kuva 19 Yhdistelmäreaktori 2 teoreettinen COD poistuma oli 59,7 g. COD:n poistuma kiihtyi 30 vrk kohdalla ja taasaantui 50 vrk kohdalla.

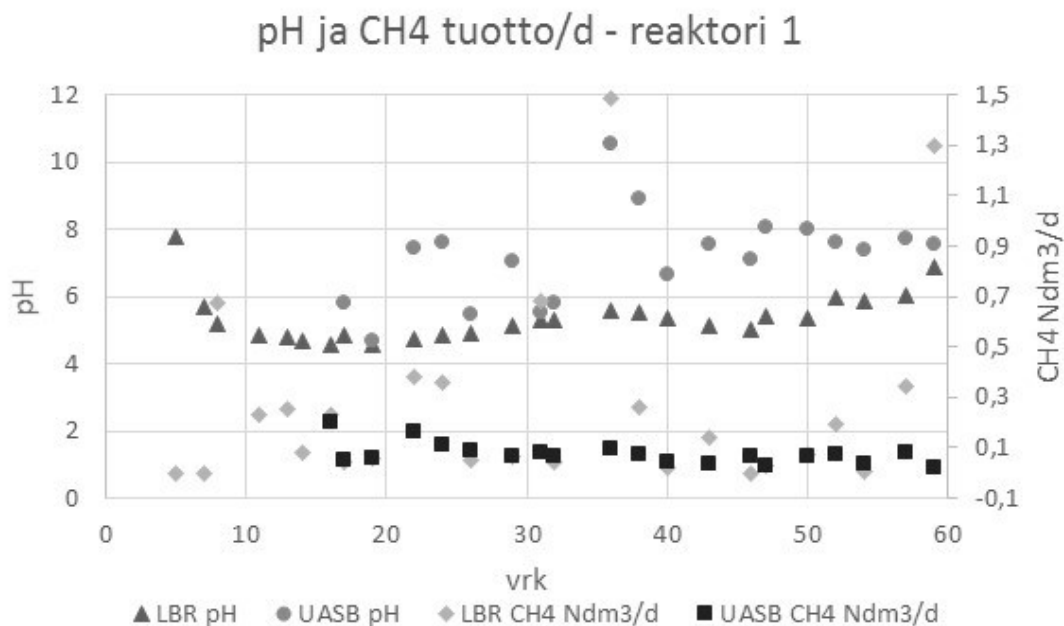
9.2 pH

Korkein yhdistelmäreaktori 1 LBR:n tuottama metaani määrä vuorokaudessa oli 1,6 Ndm³/d ja yhdistelmäreaktori 2 LBR:n 2,6 Ndm³/d. Vastaavasti UASB:n tuottamat maksimit olivat 0,2 Ndm³/d ja 0,8 Ndm³/d. Mikäli näitä arvoja vertaillaan, havaitaan yhdistelmäreaktori 1 tuottosuhteen olevan 7,8 ja jos suhteutetaan käyttötilavuuteen (13x), niin LBR:n olisi pitänyt tuottaa 2,6 Ndm³/d ollakseen yhtä tehokas käyttötilavuuteensa nähden. Vastaavasti yhdistelmäreaktori 2 vastaavat arvot ovat tuottosuhte 3,4, käyttötilavuuteen suhteutettuna LBR:n olisi pitänyt tuottaa 10 Ndm³/d. Jos verrataan kokonaismetaanintuottoa käyttötilavuuden suhteen, ovat arvot seuraavat, yhdistelmäreaktori 1 kerroin on 10,7 (19,3 Ndm³ / 1,80 Ndm³) ja yhdistelmäreaktori 2 kerroin on 3,9 (16,7 Ndm³ / 4,24 Ndm³).

pH pysyi molemmissa LBR:ssä hyvin hydrolyysi-asetogeneesi-vaiheelle optimaalisella tasolla, mutta ongelmia esiintyi molempien UASB:n pH:n säädössä. Syynä on todennäköisesti VFA:n vaihteluissa ja alhaisessa puskurikyvyssä. Koska LBR oli käyttötilavuudeltaan yli 13 kertaa suurempi kuin UASB, sen puskurikyky on siten myös suurempi. UASB:n pH-säätö ei pitänyt pH optimaalisella tasolla metaanintuotolle (7 – 8) koko kokeen aikana (kuvat 20 ja 21). Kokeen loppua kohden myös UASB:n pH vakiintui, kun LBR:ien pH oli sitä käytännössä koko kokeen ajan.

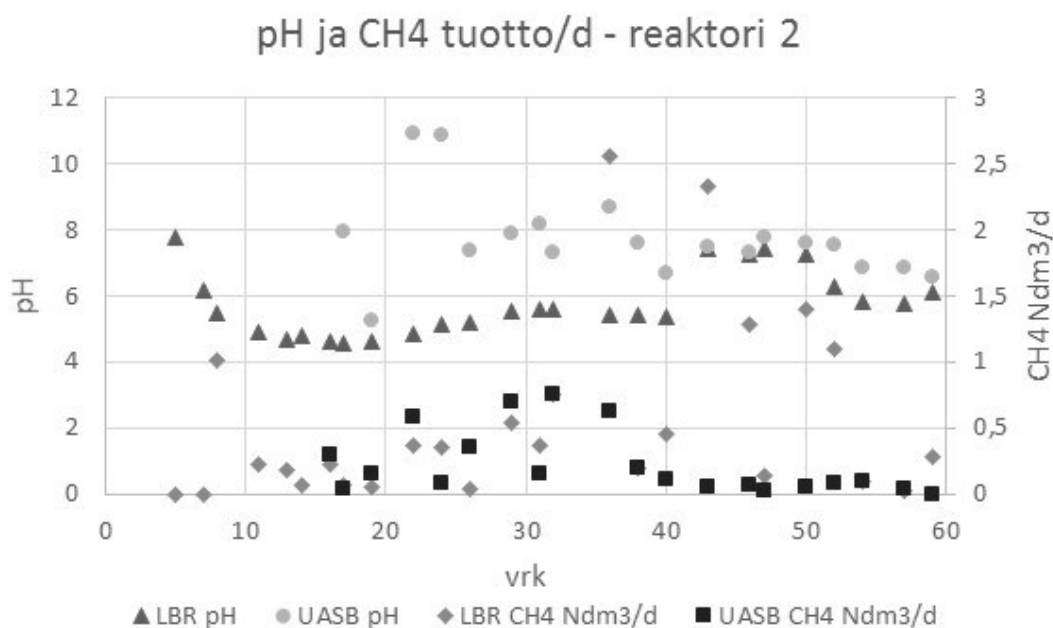
Yhdistelmäreaktori 1 pH:n ja metaanintuotolla (kuva 20) ei ole lineaarista korrelaatiota (0,17) keskenään, joten pH:n säädön ongelmat ei voida katsoa suoraan aiheuttaneen metaanintuoton alenemista. LBR:n pH pysyi suurimman osan kokeesta optimaali-

senä hydrolyysi-asidogeesille, mutta tuotti samalla metaania. Kokeen lopussa pH muuttui LBR:ssä optimaaliseksi metaanintuotolle.



Kuva 20 Yhdistelmäreaktori 1 pH ja metaanintuotonto.

Yhdistelmäreaktori 2 pH:n ja metaanintuoton (kuva 21) välillä ei myöskään ole lineaarista korrelaatiota keskenään (0,24). LBR:n pH nousee noin 45 vrk kohdalla metaanogeesiin optimiin, mikä saa metaanintuoton kuitenkin laskemaan. 15 – 36 vrk kohdalla UASB:n pH on sopiva metaanintuotolle, mikä havaitaan myös metaanintuotosta.



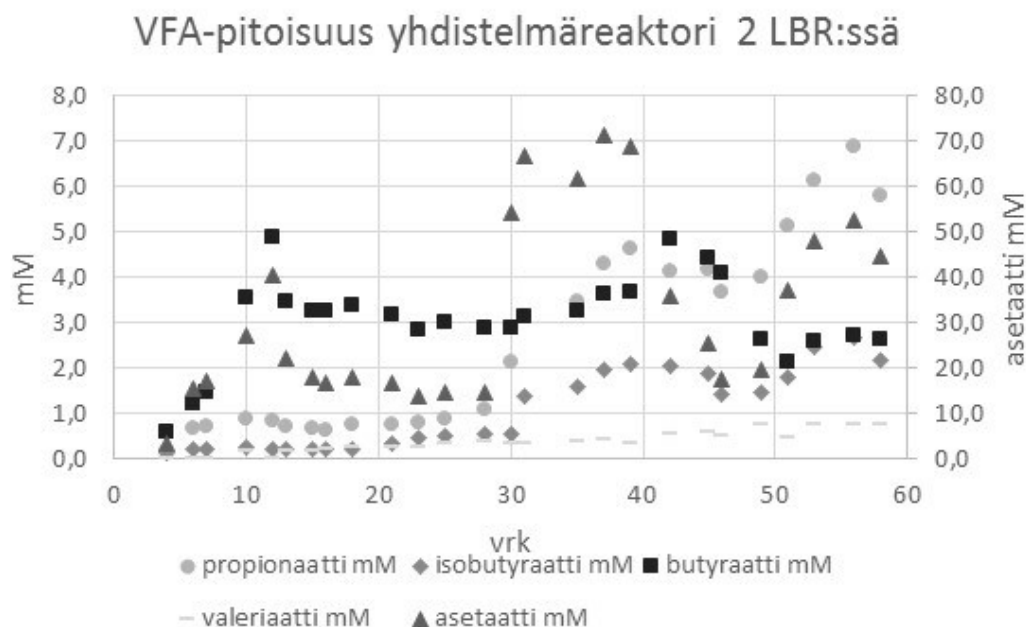
Kuva 21 Yhdistelmäreaktori 2 pH ja metaanintuotonto.

Korkeat pH-arvot johtuvat pH-säädöstä, mikä tapahtui lisäämällä säätökemikaalia keräys- tai syöttöastiaan, tässä tapauksessa 5 M NaOH. Koska syöttönopeus reaktoreihin oli alhainen, ei säätökemikaali ehtinyt vaikuttaa riittävästi ennen seuraavaa mittausta. Virtausnopeuksia olisi ollut mahdollista nostaa selvästi, esimerkiksi USAB:ien nopeudet olivat niin hiljaisia (7,8 ml/h), ettei granulan huuhtoutumisen vaaraa ollut. Ongelmia muodosti pH:n säädön kannalta nesteen mukana kulkeutuvat biofilmit, jotka muodostivat kalvoja keräys- ja syöttöastioihin sekä letkustoon. Suodattamalla ei kyseisiä kalvostoja voida poistaa ilmeisen tukkeumavaaran vuoksi, todennäköisesti vain letkukoon kasvattaminen sekä keräys- ja syöttöastioiden varustaminen sekoittimin vähentäisi tukkeutumisriskiä sekä tehostaisi pH-säätökemikaalien sekoittumista. Kyseiset parannusehdotukset vaativat reaktorikokoluokan kasvattamisen vähintään 2 – 3 kertaiseksi, jotta letkukokoa voidaan suurentaa riittävästi.

9.3 VFA

VFA-pitoisuuksia voidaan käyttää prosessinohjaamisen parametreinä. Kuvassa 22 on esitetty VFA-pitoisuudet ajan funktiona yhdistelmäreaktori 2 LBR:ssä ja kuvassa 23 UASB:ssa. Niitä on verrattu Nielsen, et al. (2007) ehdottamiin häiriörajoihin.

LBR:ssä asetaatti pitoisuus ylittää 45 mM vrk 30 – 40 ja 54 – 56 kohdalla, mikä viittaa prosessin olleen epätasapainossa kyseisillä hetkillä. Mitään yksittäistä selitystä olosuhteista tälle ei löydy.

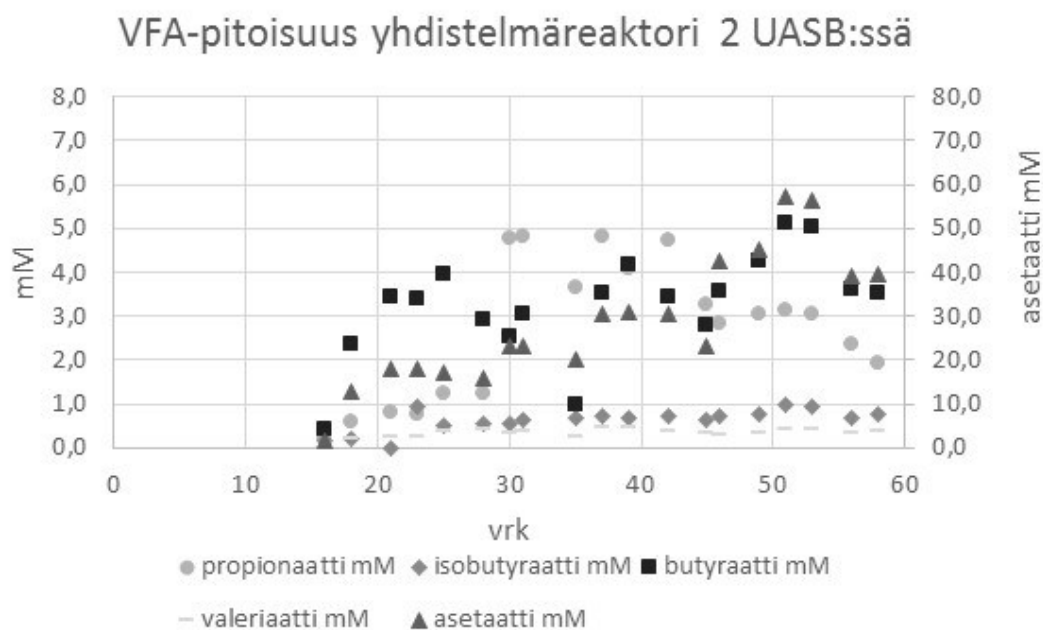


Kuva 22 VFA-pitoisuudet yhdistelmäreaktori 2 LBR:ssä.

Vastaava ilmiö on havaittavissa myös UASB:n asetaatin kohdalla. On myös mahdollista että reaktoreissa on toiminut asidogeneesi poikkeuksellisen tehokkaasti. Propionaatti-

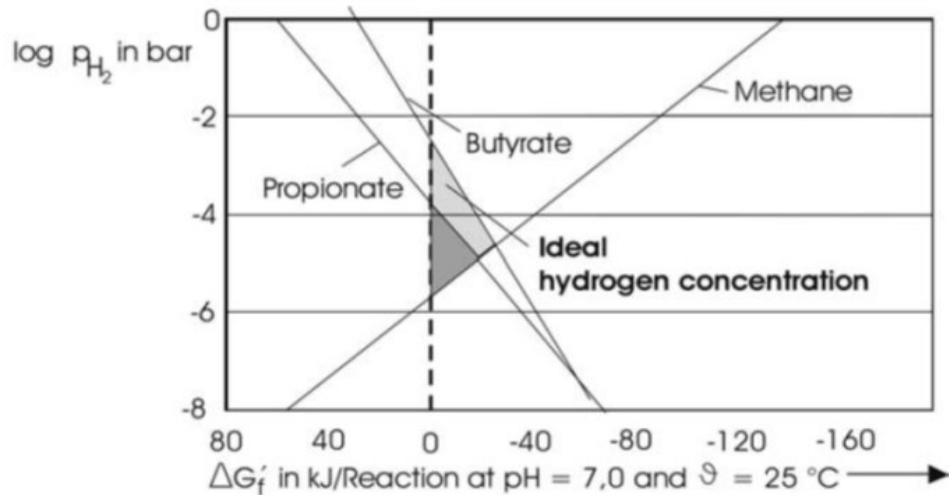
pitoisuus oli pysynyt alle häiriörajan koko kokeen alla, mutta isobutyraatti, butyraatti ja valeriaatti olivat olleet ainakin hetkellisesti häiriörajojen yläpuolella, erityisesti butyraatti-pitoisuus oli korkea. pH näyttää pysyneen LBR:ssä hydrolyysi-asetogeneesi-vaiheelle optimaalisella tasolla, mutta pidempien VFA:n määrän ollessa korkealla voi kysymykseen tulla ongelma vedynosapaineen kanssa ($> -2,5 \log \text{pH}$), koska sen muutos ohjaa reaktion butyraatin muodostumisen suuntaa. Reaktoriin on todennäköisesti rikastunut *Clostridium*-suvun bakteereita, jotka tuottavat voihappoa (butaanihappoa) asetaattista. (Deublein & Steinhauser 2008, 95 - 101)

UASB:n VFA-pitoisuudet olivat LBR alemmat, asetaatti ylitti hetkellisesti vrk 50 – 54 kohdalla 45 mM rajan, muutoin vain butyraatti-pitoisuus oli liian korkea. Muiden VFA:n pitoisuudet pysyivät Nielsen, et al. (2007) ehdottamien häiriörajojen alapuolella. Korkean butyraatti-pitoisuus oli yhteinen ongelma LBR:n kanssa, olosuhteet loivat potentiaalisen *Clostridium*-suvun bakteerien liialliselle kasvulle, mikä johti liian tehokkaaseen butaanihapon tuotantoon.



Kuva 23 Yhdistelmäreaktori 2 UASB VFA-pitoisuudet olivat LBR alemmat.

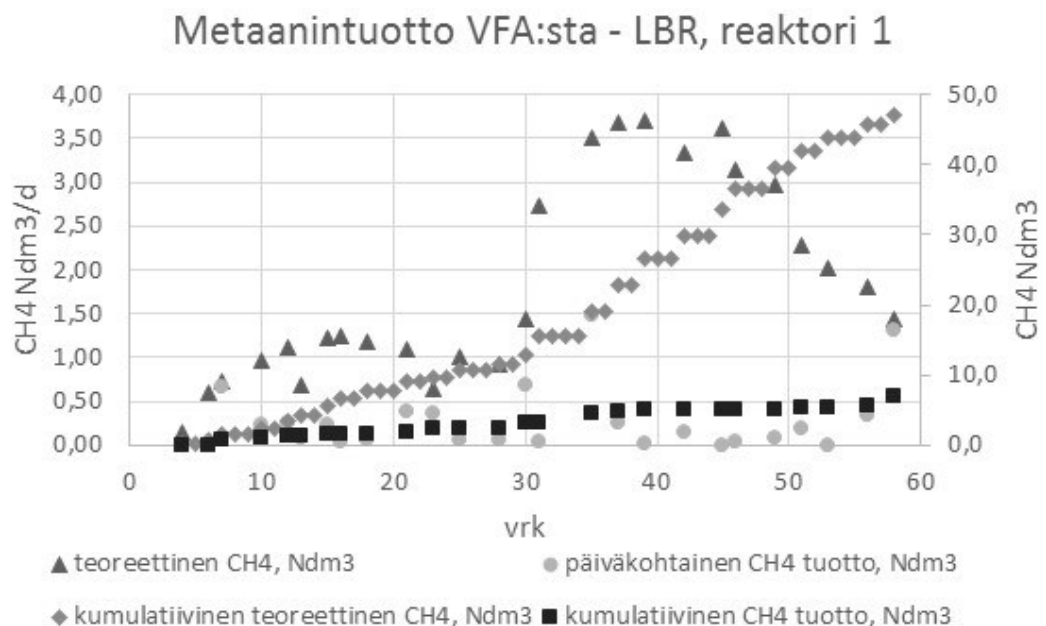
Kuvassa 24 on esitetty vedyn osapaineen merkitys reaktion suunnan ohjaajana. Vedynosapaineen määrä on esitetty vasemmalla akselilla ja katkoviivan oikealla puolella olevat reaktiot ovat mahdollisia ilman systeemiin tuotua energiaa.



Kuva 24 Vedyn osapaineen merkitys asetogeesissä ja metanogeesissä. (Deublein &Steinhauser 2008)

Kuvaajat (kuva 25 – 28) on laskettu taulukon 14 antamilla moolisuhteilla ja kertomalla kyseisen rasvahapon mittausravolla. Ne on muunnettu vastaamaan normikuutiodesimetriä metaania, käyttäen NTP_{IUPAC} :n määritelmää ($V/n = 24,711 \text{ dm}^3/\text{mol}$). Kuvaajissa on esitetty sekä teoreettiset (VFA) metaanin ja kumulatiiviset tuotot, että mitatut metaanin päiväkohtaiset tuotot ja kumulatiiviset tuotot.

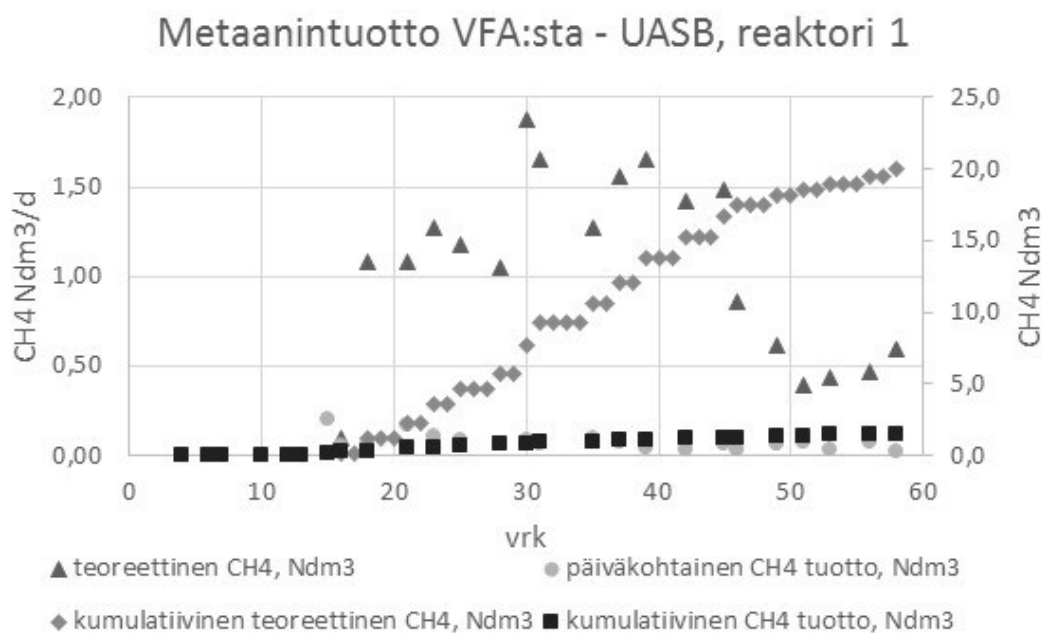
Yhdistelmäreaktori 1:n LBR (kuva 25) tuotti metaania $7,0 \text{ Ndm}^3$, kun VFA:n avulla laskettu teoreettinen metaanintuotto oli $47,2 \text{ Ndm}^3$. Tuotettu määrä vastasi 14,9 % teoreettisesta (VFA) arvosta. 30 vrk kohdalla tapahtui selvä VFA-pitoisuuden kasvu, mikä ensin romahdutti metaanintuoton. Tämän jälkeen metaanintuotto lähti hitaaseen kasvuun.



Kuva 25 Yhdistelmäreaktori 1 LBR-reaktorin metaanintuotto.

Osa VFA-arvoista ylitti häiriörajan, mutta eivät nousseet missään vaiheessa toksiselle tasolle. Korkeat VFA-pitoisuudet aiheuttivat selvästi inhibitiota, mutta eivät keskeyttäneet hajotustoimintaa. Kokeen loppua kohden VFA-pitoisuus oli selvässä laskussa ja päiväkohtainen metaanintuotto kasvoi.

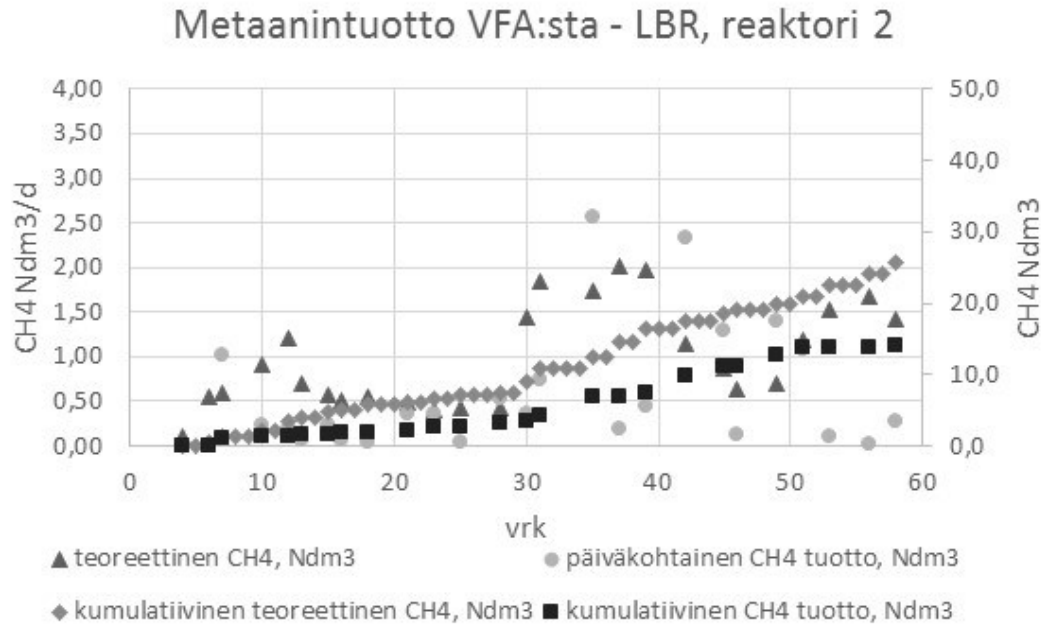
Vastaavasti UASB (kuva 26) tuotti metaania $1,5 \text{ Ndm}^3$, kun VFA:n avulla laskettu teoreettinen metaanintuotto olisi ollut $20,0 \text{ Ndm}^3$. UASB:llä tuotettu määrä vastasi 7,5 % teoreettisesta (VFA) arvosta. VFA-pitoisuudet olivat olleet toistuvasti kohollaan 18 vrk jälkeen, jonka jälkeen vasta 44 vrk kohdalla tapahtui nopea pitoisuuden laskeminen. Metaanintuotossa ei tapahtunut mitään suurempaa muutosta, vain hidasta kasvua 40 vrk jälkeen. Todennäköisesti VFA oli huuhtoutunut LBR:n. Inhibition vaikutus ei ole yhtä selvä kuin LBR:ssä, johtuen pienistä tuottomääristä ja puolta pienemmistä VFA-pitoisuuksista. Yhteenlaskettuna yhdistelmäreaktori 1:n LBR ja UASB tuottivat 12,7 % teoreettisesta maksimista. Tuloksen ollessa näin alhainen on todennäköistä, että VFA:n pitoisuus oli ollut liiankorkea ja aiheuttanut inhibitiota.



Kuva 26 Yhdistelmäreaktori 1 UASB-reaktorin metaanintuotto.

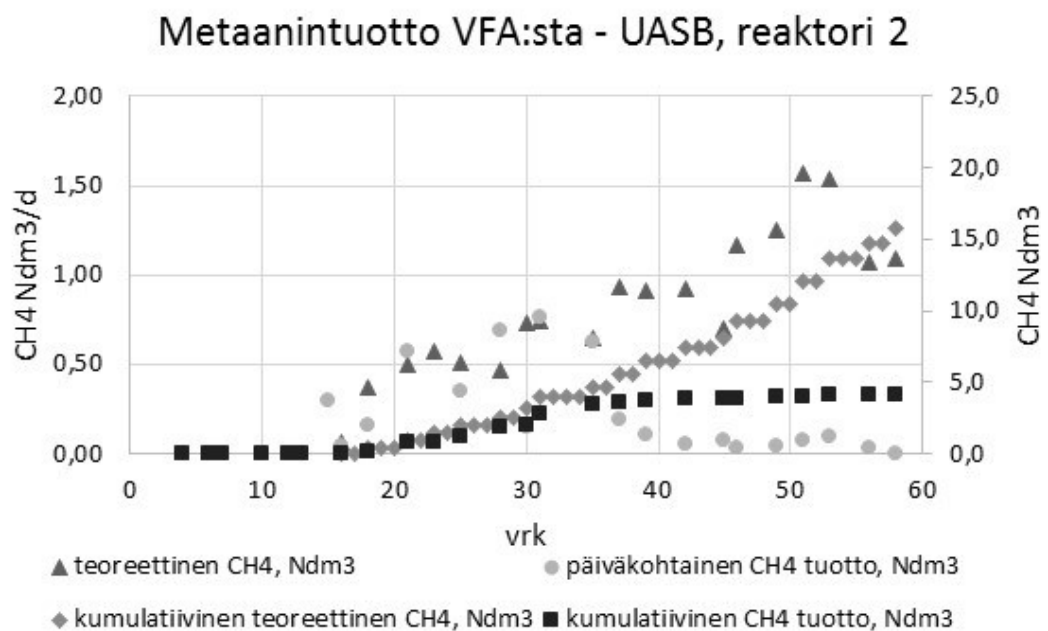
Yhdistelmäreaktori 2 poistettiin alussa 3,65 l vettä, jonka sisältämä VFA antoi taulukon 14 mukaan laskettaessa $4,2 \text{ Ndm}^3$ metaanintuoton, tämä siis menetettiin jo ennen kaasunmittaamisen aloittamista. Vedessä liotettu olki tuotti selvästi paremmin metaania. LBR (kuva 27) tuotti metaania $14,1 \text{ Ndm}^3$ ja teoreettinen metaanintuotto $25,6 \text{ Ndm}^3$ ($29,8 \text{ Ndm}^3$ poistettu vesi laskettu mukaan). Tuotettu määrä vastasi 55 % teoreettisesta arvosta ja poistetun veden kanssakin määrä olisi ollut 47 %. VFA:n määrä ja tuotettu metaanimäärä korreloivat selvästi paremmin kuin yhdistelmäreaktori 1 tapauksessa, tosin mittauskerran viiveellä. 36 vrk paikkeilla mahdollisesti saavutettiin kriittinen raja

VFA inhibitiolle, koska metaanintuotto romahti ja nousi taas, kun VFA-pitoisuus oli laskenut. Yhdistelmäreaktori 2 LBR:n VFA-pitoisuus oli ollut korkeimmillaankin vain yhdistelmäreaktori 1 UASB:n tasolla ja siten puolta pienempi kuin verrokki LBR:ssä.



Kuva 27 Yhdistelmäreaktori 2 LBR-reaktorin metaanintuotto.

UASB (kuva 28) tuotti metaania $4,2 \text{ Ndm}^3$, mikä paremmin kuin verrokki-reaktori. VFA:n avulla laskettu teoreettinen metaanintuotto olisi ollut $15,8 \text{ Ndm}^3$.



Kuva 28 Yhdistelmäreaktori 2 UASB-reaktorin metaanintuotto.

UASB:llä tuotettu määrä vastaa 26,3 % teoreettisesta (VFA) arvosta, mikä on kolme kertaa verrokki-reaktoria paremmin. 35 vrk jälkeen VFA nousi yli kriittisen arvon ja metaanintuotanto romahti lähes olemattomiin. Syynä saattoi olla pH:n laskeminen korkean VFA-pitoisuuden johdosta optimialueen ulkopuolelle. Yhteenlaskettuna yhdistelmäreaktori 2:n LBR ja UASB tuottivat 44 % teoreettisesta maksimista, sekä poistettu vesi mukaan lukien 40 %. Molemmat arvot ovat yli kolme kertaa parempia kuin verrokki-reaktorin vastaava arvo.

Tässä työssä oli siis tarkoitus toteuttaa hydrolyysi-asetogeneesi-vaihe LBR:ssä eli tuottaa vain liukoista COD ja VFA. Metaanintuotto oli tarkoitus toteuttaa vain UASB:ssa. Tässä ei onnistuttu, vaan myös LBR:ssä syntyi metaania vaikka olosuhteet olivat optimaaliset hydrolyysi-asetogeneesi-vaiheelle. Vaikka metaanintuotto oli suhteessa heikompaa LBR:ssä kuin UASB:ssa, eivät reaktorit toimineet täysin suunnitellulla tavalla.

10 JOHTOPÄÄTÖKSET

Olkea syntyy Suomessa vuosittain noin 2,3 miljoonaa tonnia kuiva-aineeksi lasketuna, josta voidaan taloudellisesti hyödyntää kuiva-aineena hieman alle 1 miljoonaa tonnia (noin 860 000 t) vuosittain. Sen metaanipotentialiaali olisi luokkaa 260 – 290 miljoonaa Nm^3 (arvio 300 – 340 $\text{Nm}^3/\text{t}_{\text{ka}}$) vuositasolla.

Olki koostuu pääosaltaan lignoselluloosasta, joka on biologisesti pysyvää. Lignoselluloosa koostuu selluloosasta, hemiselluloosasta ja ligniinistä. Selluloosa ja hemiselluloosa voidaan hyödyntää anaerobisessa käsittelyssä, mutta ligniiniä ei. Jotta selluloosa ja hemiselluloosa saadaan erilleen ligniinistä, joudutaan lignoselluloosaa esikäsittelemään, ennenkuin sen hyödyntäminen on tehokasta.

Esikäsitteilymenetelmät voidaan jakaa karkeasti fysikaalisiin, kemiallisiin, biologisiin sekä yhdistelmäkäsitteilyihin. Esikäsitteilymenetelmien välillä on eroja käsitellyn tuotteen koostumuksessa. pH ja lämpötila vaikuttavat eniten muodostuviin jakeisiin. Esikäsitteilyssä hemiselluloosa ja selluloosa hajotetaan hydrolysoituviksi oligo- ja monomeereihin. Syntyvät sokerit ovat helposti hajoavia yhdisteitä. Esikäsitteilymenetelmän valinta vaikuttaa pääprosessiin, jälkiprosesseihin ja jätteenkäsitteilyyn. Valittu esikäsitteilymenetelmä ohjaa tuotantolaitoksen sijoittamista, toisaalta sijoittamistarkastelu vaikuttaa esikäsitteilymenetelmään, mikäli lähistöltä on saatavissa edullisesti esimerkiksi prosessihöyryä, lämpöä, makeaa vettä tai vastaavaa hyödykettä.

Olkea voidaan käsitellä anaerobisesti nykymuotoisilla reaktoreilla, kuten LBR ja CSTR. Tehokkaaseen metaanintuottoon vaaditaan kuitenkin modifioituja reaktoreita, koska esimerkiksi olki kelluu veden pinnalla ja muodostaa helposti kanavia oikovirtauksille. Oljen on oltava kokonaan veden pinnan alapuolella, jotta se saadaan hajoamaan mahdollisimman tehokkaasti.

VFA:ta, pH ja COD mitattiin 58 vrk, kaasun koostumusta ja määrää 77 vrk. VFA, pH ja COD mittaaminen päätettiin lopettaa kun yhdistelmäreaktori 2 oli lopettanut aktiivisen kaasuntuoton. Yhdistelmäreaktorit tuottivat koko kokeen aikana (77 vrk) lähes identtiset määrät metaania 21,1 Ndm^3 ja 20,9 Ndm^3 . Ohran oljen sisältämästä VS:stä poistui 23,2 % ja 20,7 % (huomioitu poistetun veden mukana menetetty 11,2 g VFA:ta). Liukoista COD:tä muodostui kokeen aikana 0,16 g COD/g $\text{VS}_{\text{lisätty}}$ ja noin metaania tuotettiin 0,3 $\text{Ndm}^3 \text{CH}_4/\text{g VS}_{\text{poistunut}}$ (0,06 $\text{Ndm}^3 \text{CH}_4/\text{g VS}_{\text{lisätty}}$). Koska liotetusta oljesta poistui orgaanista ainesta veden vaihdon yhteydessä, menetettiin metaania yli 1 $\text{Ndm}^3/100 \text{g}$ olkea (4,2 $\text{Ndm}^3 / 400 \text{g}$ kostea olkea).

Kokeessa saavutettiin noin 16,5 – 18,5 % metaanisaanto kirjallisuudessa esiintyneestä metaanipotentialista. Lehtomäen et al. (2006) mukaan kauran oljen metaanipotentialiaali 300 – 340 $\text{Nm}^3/\text{t}_{\text{ka}}$. Tuotetuissa metaanimäärissä tai COD reduktioissa ei ollut

merkitsevää eroa, ainoa ero oli hajoamisen nopeus. Tässä työssä oli tarkoitus toteuttaa hydrolyysi-asetogeneesi-vaihe LBR:ssä eli tuottaa vain liukoista COD ja VFA sekä tuottaa metaania UASB:ssä. Tässä ei onnistuttu täysin suunnitelmien mukaan, vaan myös LBR:ssä syntyi metaania vaikka olosuhteet olivat optimaaliset hydrolyysi-asetogeneesi-vaiheelle.

Lignoselluloosan hajoaminen on hidasta, mutta selvästi vedessä liottamisella oli hajoamista nopeuttava vaikutus. VS alhainen reduktio tarkoittaa sitä, että muunlainen esikäsittely on välttämätöntä ohran oljen tehokkaalle hyödyntämiselle. Tuotannollisiin tarkoituksiin käytettävän raaka-aineen hajoaminen pitäisi saada mahdollisimman nopeasti ja tehokkaasti loppuun. Joten vesiliuotuksesta ei yksinään ole apua tuotannollisiin tarkoituksiin, mutta saattaa tehostaa ohran oljen hajoamista yhdessä muun esikäsittelyn kanssa. Ohran oljen liottaminen vedessä tehostaa hajoamista ja nopeuttaa metaanintuotantoa. Liotuksessa menetettävä VFA pitää saada talteen, sillä muuten menetetään helposti metaaniksi muutettavia yhdisteitä, jolloin metaanipitoisuus jää alhaisemmaksi. Ilman esikäsittelyä metaanipotentiali jäi alle 20 % kirjallisuudessa esitetystä arviosta.

LÄHTEET

- Aden, A. 2008. Biochemical Production of Ethanol from Corn Stover: 2007 State of Technology Model. Technical report NREL/TP-510-43205. NREL - National Renewable Energy Laborator. Battelle, Colorado, USA.
- Alakangas, E. 2000. Suomessa käytettävien polttoaineiden ominaisuuksia. Energia, Valtion teknillinen tutkimuskeskus, Espoo, VTT tiedotteita 204.
- Alvira, P., Tomás-Pejó, E., Ballesteros, M. & Negro, M. 2010. Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: A review. *Bioresource Technology* 101, pp. 4851-4861.
- Angelidaki, I., & Ahring, B. 1994. Anaerobic thermophilic digestion of manure at different ammonia loads: Effect of temperature. *Water Research* 28, 3. pp. 727-731.
- Angelidaki, I., Alves, M., Bolzanella, D., Borzacconi, L., Campos, J., Guwy, A., Kalyuzhnyi, S., Jenicek, P. & van Lier, J. 2009. Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crops: a proposed protocol for batch assays. *Water Science & Technology* 59, 5, pp. 927-934.
- Angelidaki, I. & Sanders, W. 2004. Assessment of the anaerobic biodegradability of macropollutants. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* 3, pp. 117-129.
- Bacovsky, D., Ludwiczek, N., Ognissanto, M. & Manfred Wörgetter. 2013. Status of advanced biofuels demonstration facilities in 2012. IEA bioenergy task 39, IEA bioenergy, p. 209.
- Balakshin, M., Capanema, E., Gracz, H., Chang, H.M. & Jameel, H. 2011. Quantification of lignin-carbohydrate linkages with high-resolution NMR spectroscopy. *Planta* 233, pp. 1097-1110.
- Berlin, A., Balakshin, M., Gilkes, N., Kadla, J., Maximenko, V., Kubo, S. & Saddler, J. 2006. Inhibition of cellulase, xylanase and β -glucosidase activities by softwood lignin preparations. *Journal of Biotechnology* 125, pp. 198-209.
- Bitton, G. 2005. Anaerobic Digestion of Waste Water and Biosolids. In: *Wastewater Microbiology*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc. pp. 345-370
- Chandra, R., Takeuchi, H. & Hasegawa, T. 2012. Methane production from lignocellulosic agricultural crop wastes: A review in context to second generation of biofuel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16. pp. 1462-1476.
- Chu, C.F., Li, Y.Y., Xu, K.Q., Ebie, Y., Inamori, Y. & Kong, H.N. 2008. A pH- and temperature-phased two-stage process for hydrogen and methane production

- from food waste. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33. pp. 4739 – 4746.
- Chundawat, S., Balan, V., Da Costa Sousa, L. & Dale, B. 2010. Thermochemical Pretreatment of Lignocellulosic Biomass. In: Waldron, K. (ed.). *Bioalcohol Production - Biochemical Conversion of Lignocellulosic Biomass*. Boca Baton, USA, CRC Press. pp. 24-58.
- Coates, J., Coughlan, M. & Colleran, E. 1996. Simple method for the measurement of the hydrogenotrophic methanogenic activity of anaerobic sludges. *Journal of Microbiological Methods* 26, 3. pp. 237–246.
- Dandikas, V., Pérez, C., Koch, K., Lebuhn, M. & Gronauer, A. 2012. Influence of digestate recirculation on a two-phase anaerobic digestion of maize silage. *CIGR-AgEng-2012*. Valencia, Espanja.
- Deublein, D. & Steinhauser, A. 2008. *Biogas from Waste and Renewable Resources*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Saksa.
- Doranova Oy. Ajankohtaista. [WWW]. [viitattu 7.8.2013]. Saatavissa: <http://www.doranova.fi/index.php/fi/etusivu/81-suomi/ajankohtaista/uusiutuva-energia/244-tiedote-suomen-edistyksellis-in-biokaasulaitos-kohoa-jepuualle-832013>.
- Eggeman, T. & Elander, R. 2005. Process and economic analysis of pretreatment technologies. *Bioresource Technology* 96. pp. 2019-2025.
- Ewanick, S., and Bura, R. 2010. Hydrothermal pretreatment of lignocellulosic biomass. In: Waldron, Keith (ed.). *Bioalcohol Production: Biochemical Conversion of Lignocellulosic Biomass*. Vol. 3. Cambridge, UK, Woodhead Publishing Limited & CRC Press LLC, pp. 3-23.
- Evans, G. & Furlong, J. 2003. *Environmental Biotechnology - Theory and Application*. West Sussex, UK. John Wiley & Sons, LTD.
- FAO. FAO stat. [WWW]. [viitattu 18.6.2013]. Saatavissa: <http://faostat.fao.org/site/567/default.aspx#ancor>
- Galbe, M. & Zacchi, G. 2012. Pretreatment: The Key to efficient utilization of lignocellulosic materials. *Biomass & Bioenergy*, 46. pp. 70-78.
- Gerardi, M. 2003. *The Microbiology of Anaerobic Digesters*. Hoboken, New Jersey, USA, John Wiley & Sons, Inc.
- Gerath, H., Sakalauskas, A., Köhn, J., Knitter, C., Geick, T. & Böttcher, R. 2008. Extension of the raw material basis for the production of biogas through an efficient conversion of biomass. *Agronomy Research*, 6. pp. 199–205.
- Harel, K. Aarhus University - Department of engineering. [WWW]. [viitattu 30. 8.2013]. Saatavissa: <http://eng.au.dk/en/current/news/show/artikel/forskere-saetter-skub-i-udvinding-af-energi-fra-halm/>.
- Harmsen, P., Huijgen, W., Bermudez, L. & Bakker, R. - Literature review of physical and chemical pretreatment processes for lignocellulosic biomass - Number 1184. Wageningen UR Food & Biobased Research. [viitattu 10.10.2012]. Saatavissa: www.wur.nl.

- Hendriks, A. & Zeeman, G. 2009. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology* 100. pp. 10-18.
- Hu, F. & Ragauskas, A. 2012. Pretreatment and lignocellulosic chemistry. *Bioenergy Research* 5, 4. pp. 1043-1066.
- Jiang, D., Zhuang, D., Fu, J., Huang, Y. & Kege Wen, K. 2012. Bioenergy potential from crop residues in China: Availability and distribution. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16. pp. 1377-1382.
- Kaparaju, P., Serrano, M., Thomsen, A., Kongjan, P. & Angelidaki, I. 2009. Bioethanol, biohydrogen and biogas production from wheat straw in a biorefinery concept. *Bioresource Technology* 100. pp. 2562–2568.
- Kim, S. & Holtzapple, M. 2006. Effect of structural features on enzyme digestibility of corn stover. *Bioresource Technology* 97. pp. 583–591.
- Kim, S. & Dale, B. 2004. Global potential bioethanol production from wasted crops and crop residues. *Biomass and Bioenergy* 26. pp. 361–375.
- Klinke, H., Thomsen, A. & Ahring, B. 2004. Inhibition of ethanol-producing yeast and bacteria by degradation products during pretreatment of biomass. *Applied Microbiology and Biotechnology* 66. pp. 10-26.
- Kolppo, K. FT, Tutkijatohtori. TTY. Tampere. Haastattelu 3.4.2013.
- Kontturi, E. Puunjalostuksen kemia. [WWW]. [viitattu 15.10.2012]. Saatavissa: <http://puukemia.tkk.fi/fi/opinnot/kurssit/19-1000/luennot/L7.pdf>
- Larsson, P., Hult, E.L. Wickholm, K., Pettersson, E. & Iversen, T. 1999. CP/MAS 13C-NMR spectroscopy applied to structure and interaction studies on cellulose I. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 15. pp. 31–40.
- Laureano-Perez, L., Teymouri, F., Alizadeh, H. & Dale, B. 2005. Understanding factors that limit enzymatic hydrolysis of biomass. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 121-124. pp. 1081-1099.
- Lehtomäki, A., Viinikainen, T. & Rintala, J. 2008. Screening boreal energy crops and crop residues for methane biofuel production. *Biomass and Energy* 32. pp. 541-550.
- Mahmoud, N. Anaerobic pre-treatment of sewage under low temperatur (15 °C) conditions in an integrated UASB-digester system. Dissertation. Wageningen 2002. Wageningen universiteit. 128 p.
- MMM, Maa- ja metsätalousministeriö. Matilda - Maatalodentilastot. [WWW]. [viitattu 26.7.2013]. Saatavissa: <http://www.maataloustilastot.fi>.
- Morrison, Ian M. Polysaccharides: Plant Noncellulosic. Wiley online library. [viitattu 25.10.2012]. Saatavissa: <http://onlinelibrary.wiley.com/>
- Mosier, N., Wyman, C., Dale, B., Elander, R., Lee, Y., Holtzapple, M. & Ladisch, M. 2005. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology* 96. pp. 673-686.
- Nasr, N., Elbeshbishy, E., Hafez, H., Nakhla, G. & M. Nagggar, H. 2012. Comparative assessment of single-stage and two-stage anaerobic digestion for the treatment of thin stillage. *Bioresource Technology* 111. pp. 122-126.

- Neves, L., Ribeiro, R. Oliveira, R. & Alves, M. 2006. Enhancement of methane production from barley waste. *Biomass and Bioenergy* 30. pp. 599-603.
- Nielsen, H. Control parameters for understanding and preventing process imbalances in biogas plant. Emphasis on VFA dynamics. Dissertation. Kööpenhamina, 2006. Technical University of Denmark. 150 p.
- Nielsen, H., Uellendahl, H. & Ahring, B. 2007. Regulation and optimization of the biogas process: Propionate as a key parameter. *Biomass and Bioenergy* 31. pp. 820–830.
- Pahkala, K. & Kontturi, M. Korsibiomassojen laatu bioetanolin raaka-aineena - Maataloustieteen päivät 2008. Maataloustieteen päivät 2008. MTT, Jokioinen. MTT. 56 s.
- Pahkala, K., Hakala, K., Kontturi, M. & Niemeläinen, O. 2009 Peltobiomassat globaalina energianlähteenä. MTT, Jokioinen. MTT, 53 s.
- Pahkala, K., Lötjönen, T. Hakala, K. & Niemeläinen, O. 2012. Peltobiomassat tulevaisuuden energiavaroiksi. MTT, Jokioinen. MTT. 55 s.
- Palmqvist, E. & Hahn-Hägerdal, B. 2000. Fermentation of lignocellulosic hydrolysates. II: inhibitors and mechanisms of inhibition. *Bioresource Technology* 74. pp. 25–33.
- Panagiotopoulos, I., Bakker, R., de Vrije, T. & Koukios, E. 2011a. Effect of pretreatment severity on the conversion of barley straw to fermentable substrates and the release of inhibitory compounds. *Bioresource Technology* 102. pp. 11204-11211.
- Panagiotopoulos, I., Bakker, R., de Vrije, T., Claassen, P. & Koukios, E. 2012a. Dilute-acid pretreatment of barley straw for biological hydrogen production using *Caldicellulosiruptor saccharolyticus*. *International Journal of Hydrogen Energy* 37. pp. 11727-11734.
- Panagiotopoulos, I., Bakker, R., de Vrije, T., Niel, E., Koukios, E. & Claassen, P. 2011b. Exploring critical factors for fermentative hydrogen production from various type of lignocellulosic biomass. *Journal of Japan Institute of Energy* 90. pp. 363-368.
- Pedersen, M. & Meyer, A. 2010. Lignocellulose pretreatment severity - relating pH to biomatrix opening. *New Biotechnology* 27, 6. pp. 740-750.
- Peng, P., Bian, J. & Sun, R.C. 2010. Extractives. In: Sun, R.C. (ed.). *Cereal Straw as a Resource for Sustainable Biomaterials and Biofuels*. Oxford, UK. Elsevier B.V.
- Petersen, M., Larsen, J. & Thomsen, M. 2009. Optimization of hydrothermal pretreatment of wheat straw for production of bioethanol at low water consumption without addition of chemicals. *Biomass and Bioenergy* 33. pp. 834-840.
- Pienkos, P. & Zhang, M.. 2009. Role of pretreatment and conditioning processes on toxicity of lignocellulosic biomass hydrolysates. *Cellulose* 16. pp. 743-762.
- Pu, Y., Zhang, D., Singh, P. & Ragauskas, A.. 2008. The new forestry biofuels sector. *Biofuels, Bioproducts & Biorefining* 2. pp. 58-73.

- Puhakka, J. Biofilmireaktorit vesien puhdistuksessa. 2002. Teoksessa: Salkinoja-Salonen, M. (toim.). Mikrobiologian perusteita. s. 465-479. Jyväskylä, Suomi. Gummerus Kirjapaino Oy.
- Ragauskas, A. Georgia Tech - Institute of paper science and technology. [WWW]. [viitattu 2.9.2013]. Saatavissa: http://www.ipst.gatech.edu/faculty/ragauskas_art/technical_reviews/Lignin%20Applications2.pdf.
- Ralph, J., Brunow, G. & Boerjan, W. Lignins. Wiley online library. [viitattu 25.9.2012]. Saatavissa: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9780470015902.a0020104/full>.
- Ramos, L., Breuil, C. & Saddler, J. 1992. Comparison of steam pretreatment of eucalyptus, aspen, and spruce wood chips and their enzymic hydrolysis. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 34/35. pp. 37-48.
- Renmatix. Renmatix Inc. [WWW]. [viitattu 12.6.2013]. Saatavissa: <http://www.biofuelsdigest.com/bdigest/2013/06/12/upm-signs-joint-development-agreement-with-renmatix-in-biochemicals/>.
- ResearchGate. Forum. [WWW]. 2012. [viitattu 12.10.2012]. Saatavissa: <https://www.researchgate.net/topics/?nav=discussions>.
- Salo, R. 2000. Biomassan tuottaminen kuidun ja energian raaka-aineeksi - Ruokohelven ja oljen korjuu, tuotantokustannukset ja polttotekniikka. Tutkimuksen loppuraportti, osa II. MTT, Jokioinen. MTT. s.173.
- Stone, B. 2005 Cellulose: Structure and distribution. Wiley online library. [viitattu 25.10.2012]. Saatavissa: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1038/npg.els.0003892/full>
- Sun, Y. & Cheng, J. 2002. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresource Technology* 83. pp. 1-11.
- Taherzadeh, M. & Karimi, K. 2008. Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: A Review. *International Journal of Molecular Sciences* 9. pp. 1621-1651.
- Taherzadeh, M. 1999. Ethanol from lignocellulose: physiological effects of inhibitors and fermentation. Dissertation. Göteborg, Ruotsi. Chalmers University of Technology. 66 p.
- Taipale, R. 1996. Kiinteiden polttoaineiden ominaisuudet. Pro Gradu -tutkielma. Jyväskylä, Suomi, Jyväskylän yliopisto. 138 s.
- Talebnia, F., Karakashev, D. & Angelidaki, I. 2010. Production of bioethanol from wheat straw: An overview on pretreatment, hydrolysis and fermentation. *Bioresource Technology* 101. pp. 4744-4753.
- Tamaki, Y. & Mazza, G. 2010. Measurement of structural carbohydrates, lignins, and micro-components of straw and shives: Effects of extractives, particle size and crop species. *Industrial Crops and Products* 31. pp. 534-541.
- Thomasen, M., Thygesen, A. & Thomsen, A. 2008. Hydrothermal treatment of wheat straw at pilot plant scale using three-step reactor system aiming at high

- hemicellulose recovery, high cellulose digestibility and low lignin hydrolysis. *Bioresource Technology* 99. pp. 4221-4228.
- Weltec Biopower. News. [WWW]. [viitattu 13.5.2013]. Saatavissa: [http://www.weltec-biopower.com/Reading-news.344.0.html?&tx_ttnews\[tt_news\]=189&tx_ttnews\[backPid\]=343&cHash=4f9095821c63d0859d443c30398a5184](http://www.weltec-biopower.com/Reading-news.344.0.html?&tx_ttnews[tt_news]=189&tx_ttnews[backPid]=343&cHash=4f9095821c63d0859d443c30398a5184).
- Virtanen, Y., Usva, K., Silvenius, F., Sinkko, T., Nurmi, P., Kauppinen, T. & Nousiainen, J. 2009. Peltoenergian tuotantojärjestelmien ympäristövaikutukset. MTT, Helsinki. MMM. 98s.
- von Weymarn, N. 2004. Bioetanolia maatalouden selluloosavirroista. VTT tiedotteita 2412, VTT, Espoo. VTT. 44 s.
- Wong, P. & Chu, L. 2006. Municipal wastewater treatment. In: Lee, Y. (ed.). *Microbial Biotechnology - Principles and Applications*. pp. 625-666. Singapore, Singapore. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.
- Vuorinen, T. Puujalostuksen kemia. 2008a. [WWW]. [viitattu 15.10.2012]. Saatavissa: <http://puukemia.tkk.fi/fi/opinnot/kurssit/19-1000/luennot/L8.pdf>.
- Vuorinen, T. Puunjalostuksen kemia. 2008b. [WWW]. [viitattu 15.10.2012]. Saatavissa: <http://puukemia.tkk.fi/fi/opinnot/kurssit/19-1000/luennot/L9.pdf>.
- Wyman, C. 1996. *Handbook on Bioethanol: Production and Utilization*. Washington, DC, USA. Taylor&Francis. 424 p.
- Wyman, C., Dale, B., Elander, R., Holtzapple, M., Ladisch, M. & Lee, Y. 2005. Coordinated development of leading biomass pretreatment technologies. *Bioresource Technology* 96. pp. 1959-1966.
- Zhong, Weizhang, Zhang, Z., Qiao, W., Fu, P. & Liu, M. 2011. Comparison of chemical and biological pretreatment of corn straw for biogas production by anaerobic digestion. *Renewable Energy* 36. pp. 1875-1879.
- Zhong, W., Zhang, Z., Luo, Y., Sun, S., Qiao, W. & Xiao, M. 2011. Effect of biological pretreatment in enhancing corn straw biogas production. *Bioresource Technology* 102. pp. 11177-11182.

LIITE 1: VILJAN VILJELY MAAILMALLA

Aasian ja Afrikan viljan viljely vuonna 2010. (FAO 2013)

Maa	Ohra, ha	Kaura, ha	Ruis, ha	Vehnä, ha	Yhteensä	Ohran osuus, %	Kauran osuus, %	Rukiin osuus, %	Vehnän osuus, %
Afganistan	212000			2354000	2566000	8,3	0,0	0,0	91,7
Bangladesh	619			376256	376875	0,2	0,0	0,0	99,8
Bhutan	1074	800		2252	4126	26,0	19,4	0,0	54,6
Kiina	650000	195000	180000	24256086	25281086	2,6	0,8	0,7	95,9
Pohjois-Korea	30500	10000	49800	73000	163300	18,7	6,1	30,5	44,7
Intia	620000			28460000	29080000	2,1	0,0	0,0	97,9
Japani	58720	150		206900	265770	22,1	0,1	0,0	77,8
Kazakstan	1332800	162800	43500	13138000	14677100	9,1	1,1	0,3	89,5
Kirgisia	122500	1100	30	375000	498630	24,6	0,2	0,0	75,2
Mongolia	4780	3400		250233	258413	1,8	1,3	0,0	96,8
Myanmar (Burma)				95400	95400	0,0	0,0	0,0	100,0
Nepal	26600			731131	757731	3,5	0,0	0,0	96,5
Pakistan	84100			9131600	9215700	0,9	0,0	0,0	99,1
Etelä-Korea	38533		0	12548	51081	75,4	0,0	0,0	24,6
Tadžikistan	69420	3668	387	342566	416041	16,7	0,9	0,1	82,3
Thaimaa	11000			1100	12100	90,9	0,0	0,0	9,1
Turkmenistan	53000			850000	903000	5,9	0,0	0,0	94,1
Uzbekistan	75000		1900	1420000	1496900	5,0	0,0	0,1	94,9
Yhteensä:	3390646	376918	275617	82076072	86119253	3,9	0,4	0,3	95,3
Algeria	1000000	88500		1900000	2988500	33,5	3,0	0,0	63,6
Angola				2500	2500	0,0	0,0	0,0	100,0
Burundi				11600	11600	0,0	0,0	0,0	100,0
Kamerun				650	650	0,0	0,0	0,0	100,0
Tsad				4800	4800	0,0	0,0	0,0	100,0
Kongon demokraattinen tasavalta	1200			6878	8078	14,9	0,0	0,0	85,1
Egypti	87752		23500	1287630	1398882	6,3	0,0	1,7	92,0
Eritrea	58000			28200	86200	67,3	0,0	0,0	32,7
Etiopia	1129110	24018		1683570	2836698	39,8	0,8	0,0	59,3
Ghana		50			50	0,0	100,0	0,0	0,0
Kenia	25123	3800		160043	188966	13,3	2,0	0,0	84,7
Lesotho	2094	239		13693	16026	13,1	1,5	0,0	85,4
Libya	186500			135000	321500	58,0	0,0	0,0	42,0
Madagaskar				5000	5000	0,0	0,0	0,0	100,0
Malawi				1548	1548	0,0	0,0	0,0	100,0
Mali				9515	9515	0,0	0,0	0,0	100,0
Mauritania	500			1159	1659	30,1	0,0	0,0	69,9
Marokko	1919500	29600	3500	2852400	4805000	39,9	0,6	0,1	59,4
Mosambik				2700	2700	0,0	0,0	0,0	100,0
Namibia				1900	1900	0,0	0,0	0,0	100,0
Niger				5750	5750	0,0	0,0	0,0	100,0
Nigeria				37200	37200	0,0	0,0	0,0	100,0
Ruanda				49386	49386	0,0	0,0	0,0	100,0
Somalia				3000	3000	0,0	0,0	0,0	100,0
Etelä-Afrikka	82670	23000	3700	558100	667470	12,4	3,4	0,6	83,6
Sudan				224700	224700	0,0	0,0	0,0	100,0
Swazimaa				300	300	0,0	0,0	0,0	100,0
Tunisia	184700	4300		434400	623400	29,6	0,7	0,0	69,7
Uganda				12500	12500	0,0	0,0	0,0	100,0
Tansania	2400			54600	57000	4,2	0,0	0,0	95,8
Länsi-Sahara	3500				3500	100,0	0,0	0,0	0,0
Sambia	2600			27291	29891	8,7	0,0	0,0	91,3
Zimbabwe	13000	270		15000	28270	46,0	1,0	0,0	53,1
Yhteensä:	4698649	173777	30700	9531013	14434139	32,6	1,2	0,2	66,0

Etelä-Amerikan ja Euroopan viljan viljely vuonna 2010. (FAO 2013)

Maa	Ohra, ha	Kaura, ha	Ruis, ha	Vehnä, ha	Yhteensä	Ohran osuus, %	Kauran osuus, %	Ruklin osuus, %	Vehnän osuus, %
Argentiina	753310	284570	24100	4373440	5435420	13,9	5,2	0,4	80,5
Bolivia	56620	6628	122	176458	239828	23,6	2,8	0,1	73,6
Brasilia	84118	173455	2343	2181570	2441486	3,4	7,1	0,1	89,4
Chile	20184	75873	1456	264304	361817	5,6	21,0	0,4	73,0
Kolumbia	7061	3000		9044	19105	37,0	15,7	0,0	47,3
Equador	26374	1100	130	8533	36137	73,0	3,0	0,4	23,6
Guatemala	1100			5600	6700	16,4	0,0	0,0	83,6
Honduras				2100	2100	0,0	0,0	0,0	100,0
Meksiko	267668	66756	42	678550	1013016	26,4	6,6	0,0	67,0
Paraguay				560800	560800	0,0	0,0	0,0	100,0
Peru	154005	10331	125	154285	318746	48,3	3,2	0,0	48,4
Uruguay	61900	22300		404000	488200	12,7	4,6	0,0	82,8
Venezuela				760	760	0,0	0,0	0,0	100,0
Yhteensä:	1432340	644013	28318	8819444	10924115	13,1	5,9	0,3	80,7
Albania	2500	14000	1100	73900	91500	2,7	15,3	1,2	80,8
Armenia	60954	1432	156	86600	149142	40,9	1,0	0,1	58,1
Itävalta	350417	26576	45699	302852	725544	48,3	3,7	6,3	41,7
Azerbaidzan	264624	1844	3	656480	922951	28,7	0,2	0,0	71,1
Valko-Venäjä	679959	179262	342542	602788	1804551	37,7	9,9	19,0	33,4
Belgia	44810	4876	459	209532	259677	17,3	1,9	0,2	80,7
Luxemburg	8261	1136	896	14009	24302	34,0	4,7	3,7	57,6
Bosnia ja Hertsegovina	18637	9958	2947	54623	86165	21,6	11,6	3,4	63,4
Bulgaria	245400	23000	10900	1108700	1388000	17,7	1,7	0,8	79,9
Kroatia	52524	19280	1035	168507	241346	21,8	8,0	0,4	69,8
Kypros	25489	2790		7438	35717	71,4	7,8	0,0	20,8
Tsekki	388900	52300	30200	833600	1305000	29,8	4,0	2,3	63,9
Tanska	575200	57000	52100	763600	1447900	39,7	3,9	3,6	52,7
Viro	104600	30300	12600	119700	267200	39,1	11,3	4,7	44,8
Suomi	417400	278300	25200	211200	932100	44,8	29,9	2,7	22,7
Ranska	1582000	98300	30000	5931000	7641300	20,7	1,3	0,4	77,6
Georgia	20600	3000		47500	71100	29,0	4,2	0,0	66,8
Saksa	1653200	141000	627100	3297700	5719000	28,9	2,5	11,0	57,7
Kreikka	112000	55300	15600	510000	692900	16,2	8,0	2,3	73,6
Unkari	287000	51300	35900	1011180	1385380	20,7	3,7	2,6	73,0
Irlanti	174800	19700	180	77800	272480	64,2	7,2	0,1	28,6
Italia	273500	114200	4513	1830480	2222693	12,3	5,1	0,2	82,4
Latvia	100400	56700	34600	299100	490800	20,5	11,6	7,0	60,9
Liettua	240000	60600	51300	525500	877400	27,4	6,9	5,8	59,9
Malta	400			2700	3100	12,9	0,0	0,0	87,1
Montenegro	731	195	259	734	1919	38,1	10,2	13,5	38,2
Alankomaat	33352	1683	2252	153723	191010	17,5	0,9	1,2	80,5
Norja	146180	76115	6760	72082	301137	48,5	25,3	2,2	23,9
Puola	1118800	539000	1395600	2406100	5459500	20,5	9,9	25,6	44,1
Portugali	32900	61700	20400	57727	172727	19,0	35,7	11,8	33,4
Moldova	132618	2167	1024	328197	464006	28,6	0,5	0,2	70,7
Romania	510488	181217	14439	2152520	2858664	17,9	6,3	0,5	75,3
Venäjä	4939600	2227600	1367500	21639800	30174500	16,4	7,4	4,5	71,7
Serbia	84166	34181	4865	484205	607417	13,9	5,6	0,8	79,7
Slovakia	133000	14800	17000	350300	515100	25,8	2,9	3,3	68,0
Slovenia	18730	1773	796	31946	53245	35,2	3,3	1,5	60,0
Espanja	2877300	539500	133300	1907300	5457400	52,7	9,9	2,4	34,9
Ruotsi	309300	159600	25400	404300	898600	34,4	17,8	2,8	45,0
Sveitsi	28949	1789	2249	91150	124137	23,3	1,4	1,8	73,4
Makedonia	42802	2729	3590	79865	128986	33,2	2,1	2,8	61,9
Turkki	2999800	87639	140905	8053670	11282014	26,6	0,8	1,2	71,4
Ukraina	4316900	310800	279100	6284100	11190900	38,6	2,8	2,5	56,2
Iso-Britannia	921000	124000	6000	1939000	2990000	30,8	4,1	0,2	64,8
Yhteensä:	26330191	5668642	4746469	65183208	101928510	25,8	5,6	4,7	63,9

Lähi-Idän, Oseanian ja Pohjois-Amerikan viljan viljely vuonna 2010. (FAO 2013)

Maa	Ohra, ha	Kaura, ha	Ruis, ha	Vehnä, ha	Yhteensä	Ohran osuus, %	Kauran osuus, %	Rukiin osuus, %	Vehnän osuus, %
Iran	1584210		0	7035020	8619230	18,4	0,0	0,0	81,6
Irak	1005770	90		1383300	2389160	42,1	0,0	0,0	57,9
Israel	5300	800		64160	70260	7,5	1,1	0,0	91,3
Jordania	19502			21466	40968	47,6	0,0	0,0	52,4
Kuwait	910			90	1000	91,0	0,0	0,0	9,0
Libanon	17000	280		46100	63380	26,8	0,4	0,0	72,7
Palestiina	4298			9714	14012	30,7	0,0	0,0	69,3
Oman	526			554	1080	48,7	0,0	0,0	51,3
Qatar	1800			10	1810	99,4	0,0	0,0	0,6
Saudi-Arabia	3500			200000	203500	1,7	0,0	0,0	98,3
Syyria	1526600	2		1599100	3125702	48,8	0,0	0,0	51,2
Yhdistyneet Arabi-Emiraatit				15	15	0,0	0,0	0,0	100,0
Jemen	47458			148757	196215	24,2	0,0	0,0	75,8
Yhteensä:	4216874	1172	0	10508286	14726332	28,6	0,0	0,0	71,4
Australia	4088000	850077	57400	13507000	18502477	22,1	4,6	0,3	73,0
Uusi-Seelanti	52340	8889		54762	115991	45,1	7,7	0,0	47,2
Yhteensä:	4140340	858966	57400	13561762	18618468	22,2	4,6	0,3	72,8
Kanada	2387200	841400	89100	8268700	11586400	20,6	7,3	0,8	71,4
Yhdysvallat	997560	511120	107240	19270900	20886820	4,8	2,4	0,5	92,3
Yhteensä:	3384760	1352520	196340	27539600	32473220	10,4	4,2	0,6	84,8
	47593800	9076008	5334844	217219385	279224037	17,0	3,3	1,9	77,8

LIITE 2: ESIKÄSITTELYMENETELMIEN OMINAISUUKSIA

Esikäsittelymenetelmien vahvuuksia ja heikkouksia. (Pedersen & Meyer 2010)

TABLE 3

Advantages and disadvantages using the selected pretreatment methods^a.

	Advantage	Disadvantage	Substrate	Reference
Lime	Mild temperatures, low inhibitor production, partial removal of lignin	Slow action of lime causing long pretreatment time, salt production	Corn stover, wheat straw, hardwood and other agricultural residues	[7,11,71–74]
AFEX	Reduces lignin and hemicellulose content, swelling/decrystallization of cellulose, low inhibitor formation, low temperature	Expenses on ammonia, not effective when high lignin content, not suitable for softwood	Wheat straw, corn stover and other agricultural residues	[7,9,10,18,44,75]
AWO	Increased digestibility of biomass, neutral after treatment	Costs on oxygen, temperature, alkaline catalyst	Wheat straw, softwood and agricultural residues	[53,76,77]
IBUS	High DM, large-scale, no additives	Equipment requirement	Wheat straw, corn stover	[35,43]
WO	Easy to filter, minimal formation of inhibitors, exothermic process	Tank requirement, pressure, temperature, cost of oxygen	Wheat straw, softwood and other agricultural residues	[10,76,78]
SE	High yield of glucose, hemicellulose degradation, lignin transformation	Pressure, temperature, formation of inhibitors	Wheat straw, wood and other agricultural residues	[7,79]
MIC	Low energy requirement, no corrosive resistant reactor needed, degrades lignin and hemicellulose	Time, microorganisms digest some of the glucose	Wheat straw, wood and agricultural wastes	[44–47]
2-step	Most lignin removed, minor loss of fermentable glucose and xylose, low formation of inhibitors, low temperature and pressure	Optimization needed toward continuous pretreatment	Wheat straw	[28]
ASE	High glucose release, removal of hemicellulose	Uses SO ₂ or H ₂ SO ₄ , requires high temperatures	Wheat straw, hardwood and other agricultural residues	[26,79]
AH	High glucose yield, alters lignin structure, ambient temperatures	Tank requirements, corrosion, costs of acid and for acid recovery, degradation products	Agricultural residues	[10,27,80]
DAH	Removal of hemicellulose, tends to remove some lignin	Degradation products formed, corrosion	Agricultural residues	[10,27,80]

^a Lime: lime pretreatment, AFEX: ammonia fiber explosion, AWO: alkaline wet oxidation, IBUS: integrated biomass utilization system, WO: wet oxidation, SE: steam explosion, MIC: microbial, 2-step: 2-step pretreatment first with acid then alkaline catalyst, ASE: acidic steam explosion, AH: acid hydrolysis, DAH: diluted acid hydrolysis.

Lignoselloloosapitoisen raaka-aineen esikäsittelyyn soveltuvia menetelmiä ja niiden ominaisuuksia. (Harmsen, et al. 2010)

Pretreatment	Mode of action (in addition to increasing the surface area)	Potential sugar yield	Inhibitor formation	Residue formation	Need for recycling chemicals	Low investment costs	Low operational costs	Applicable to various biomass	Proven at pilot scale	Additional remarks
Mechanical		--	++	++	++	+	-	+	+	
Liquid hot water	Removal of hemicellulose	++	-	++	++	+	-	+	++	
Weak acid	Removal of hemicellulose (major) Alteration lignin structure (minor)	++	-	-	-	+/-	+	+	++	Specially suitable for biomass with low lignin content
Strong acid	Hydrolysis of cellulose and hemicellulose	++	-	-	-	-	+/-	++	++	Strong acid is hazardous, toxic and corrosive.
Alkaline	Removal of lignin (major) and hemicellulose (minor)	++	++	-	-	++	-	+/-	+/-	
Organosolv	Removal of lignin (major) Removal of hemicellulose (minor), depending on solvent used	++	++	+	-	-	-	+	++	High quality lignin Solvent used may be inhibitor for cell growth
Wet oxidation	Removal of lignin (major) Dissolve hemicelluloses Decrystallization cellulose	+/-	++	+	++	+	-	-	-	
Steam explosion	Removal hemicellulose (major) Alteration lignin structure (minor)	+	-	+	++	+	+	+/-	++	Low environmental impact
AFEX	Removal of lignin (major) and hemicellulose (minor) Decrystallization cellulose	++	++	-	-	-	-	-	-	No need for small particle size for efficacy
CO ₂ explosion	Removal of hemicellulose Decrystallization cellulose	+	+	++	++	-	-	-	-	More cost effective than AFEX
Combined mechanical/alkaline	Removal of lignin (major) and hemicellulose (minor)	++	++	-	-	+/-	+/-	+	+	

+ = positive characteristic: E.g. high yield of fermentable sugars, no or low fermentation inhibitors, no residue formation, no or low need for recycling of chemicals, low investment costs, high applicability to different biomass types, proven at pilot scale, low operational costs
- = negative characteristic: E.g. low yield of fermentable sugars, high amount of fermentation inhibitors, high residue formation, need for recycling of chemicals, high investment costs, low applicability to different biomass types, not (yet) proven at pilot scale, high operational costs

Lignoselluloosapitoisen raaka-aineen esikäsittelymenetelmien teknisiä ominaisuuksia. (Chundawat, et al. 2010)

Pretreatment category ^a	Pretreatment-related parameters										
	Chemical	Chemical usage/ Mg biomass	Chemical hazards ^b	Chemicals cost ^c \$/Mg	Chemical recovery processes	% Catalyst recovery	Solid effluent	Temperature (°C)	Pressure (psi)	Residence time	References
Fractionation											
Organosolv (++)	C ₂ H ₅ OH, H ₂ O (+ acid or base)	4:1 C ₂ H ₅ OH/2.1 H ₂ O	H.2, F.3, R.0	\$1300 (C ₂ H ₅ OH), \$95 (H ₂ SO ₄)	Precipitation/Filtration/ Distillation + Waste water treatment/Water recovery	97%	Yes	90-220	200-300	25-100 min	ICIS, 2006; Pan et al., 2006; Sidras and Koukios, 2004; Sun and Chen, 2008; X Zhao et al., 2009
Phosphoric acid (+++)	H ₃ PO ₄ , H ₂ O, CH ₃ COCH ₃	13.5:1 H ₃ PO ₄ , 19:1 CH ₃ COCH ₃ , 24:1 H ₂ O	H.2, F.0, R.0/H.1, F.3, R.0	\$450 (H ₃ PO ₄), \$1390 (CH ₃ COCH ₃)	Distillation/Flash Separation + Waste water treatment/Water recovery	N/A	Yes	50	-	60-80 min	ICIS, 2006; H. Li et al., 2009; Zhang et al., 2007
Ionic liquids (++)	Ionic liquids, H ₂ O, CH ₃ OH, C ₂ H ₅ OH	10:1 Ionic liquid	N/A	\$45000 (Ionic liquid) ^d	Active carbon adsorption + Diethyl ether washing + Distillation + Chloroform/methanol washing + activated alumina adsorption + Distillation + Waste water treatment/Water recovery	N/A	Yes	100-150	-	0.5-2 hours	Dadi et al., 2007; ICIS, 2006; Q. Li et al., 2009; Wasserscheid and Haumann, 2006
Chemical											
Dilute-acid (+++)	H ₂ O, H ₂ SO ₄	0.03:1 H ₂ SO ₄ /4.1 H ₂ O	H.3, F.0, R.2, O.W	\$95 (H ₂ SO ₄)	Acid neutralization (e.g. with lime) + Waste water treatment/Water recovery	N/R	Yes	160-220	30-220	2-30 min	Eggeman and Elander, 2005; ICIS, 2006; Lu et al., 2009; Mohagheghi et al., 1992; Schell et al., 2003; Wyman et al., 2005
Steam explosion (+++)	H ₂ O, H ₂ SO ₄ or SO ₂	0.005:1 H ₂ SO ₄ /0.03:1 SO ₂	H.3, F.0, R.2, O.W/H.2, F.0, R.0	\$95 (H ₂ SO ₄), \$230 (SO ₂)	Acid neutralization (e.g. with lime) + Waste water treatment/Water recovery	N/R	Yes	160-290	200-350	5-15 min	ICIS, 2006; Li and Chen, 2008; H. Li et al., 2009; Varga et al., 2004; Wang et al., 2009
water (++)			R.0		Water recovery						Eggeman and Elander, 2005; ICIS, 2006; Laser et al., 2002; Lu et al., 2009; Mosier et al., 2005a
AFEX (++)	H ₂ O, NH ₃	1.1 NH ₃ /0.6:1 H ₂ O	H.3, F.1, R.0	\$280 (NH ₃)	Distillation/Condensation/ Water Quenching/ Compression/ Water recovery	97-99%	No	60-140	200-600	5-15 min	Alizadeh et al., 2005; Eggeman and Elander, 2005; ICIS, 2006; Lau et al., 2008b; Lu et al., 2009; Sendich et al., 2008
ARP (++)	H ₂ O, NH ₃	0.47:1 NH ₃ /2.7:1 H ₂ O	H.3, F.1, R.0	\$280 (NH ₃)	Distillation/Condensation/ Water Quenching/ Compression/ Water recovery	N/A	No	160-180	300-400	10-20 min	Eggeman and Elander, 2005; ICIS, 2006; Kim et al., 2003; Kim and Lee, 2005a; Lu et al., 2009
Lime (++)	Ca(OH) ₂ , air/O ₂ (optional)	0.75:1 Ca(OH) ₂ /10:1 H ₂ O	H.1, F.0, R.1	\$180 (Ca(OH) ₂)	Neutralize base with CO ₂ / Regenerate with lime kiln technology/Water recovery	N/A	Yes	25-150	0-200	1-8 weeks	Eggeman and Elander, 2005; ICIS, 2006; Kim and Holtzapfle, 2005; Lu et al., 2009
Ozonolysis (+++)	H ₂ O, O ₃	0.027:1 O ₃ /0.3:1 H ₂ O	Not rated by NFPA	N/A ^f	Recompression of the non-reacted ozone to the feed line/Water recovery	N/A	No	25	-	2-3 hours	Garcia-Cubero et al., 2009; Quessada et al., 1999; Sun and Cheng, 2002
Alkaline wet oxidation (++)	H ₂ O, O ₂ , H ₂ O ₂ , Na ₂ CO ₃	1.2 MPa O ₂ , 0.03:1 Na ₂ CO ₃ , 15:1 H ₂ O	H.3, F.0, R.0, O.OX/H.1, F.1, R.2	\$820 (H ₂ O ₂), \$495 (Na ₂ CO ₃)	Base neutralization/ Waste water treatment/ Water recovery	N/A	No	170-220	45-175	15 min	ICIS, 2006; Klinke et al., 2003; Martin et al., 2008; Varga et al., 2003
Biological											
Fungi or bacteria (+)	N/R	N/R	N/A	N/A	Waste water treatment/ Water recovery	N/R	No	20-25	-	14-23 days	Balan et al., 2008; Taniguchi et al., 2005; Watanabe, 2007

Notes:

^a Generality of pretreatment: High (+++), Medium (++) Low (+).^b Based on NFPA standards: H, Health; F, Flammability; R, Reactivity; O, Other hazard information (0 - No special hazard, 4 - Severe Hazard, W - Reactivity with water, OX - Oxidizer).^c 2006 price by ICIS.^d Current best case scenario projection for a generic ionic liquid.^e Price of water typically ranges between \$0.25 and \$1/Mg.^f Ozone was considered to be produced in-house. Cost of production not available.^g N/A, N/R and Mg stand for Not available, Not required and Megagram (equivalent to 1 metric tonne), respectively.

Esikäsittelymenetelmien jakautuminen vaikutusluokittain ja huomioitavia asioita. (Harmsen, et al. 2010)

Table 10
Pretreatment methods for lignocellulosic biomass [88].

Sl. No.	Method/Process	Types	Possible changes in biomass and notable remarks
(A) Mechanical or physical			
1	Grinding/milling	Hammer milling Ball milling Two-roll milling Colloid milling Vibro milling (Electroporation)	Due to size reduction accessible surface area and pore size increases. Thus, decreases cellulose crystallinity Lignin cannot be removed Most of the methods require high energy No chemical requirement
2	Irradiation	Gamma ray Electron beam Microwave	Leads to cleavage of β -1,4-glucan bonds and gives a larger surface area and a lower crystallinity
3	Others	Hydrothermal High pressure steaming Expansion Extrusion Pyrolysis	The cellulose component of the lignocellulose materials can be degraded to fragile fibres and low molecular weight oligosaccharides and cellobiose. This method is too expensive Cellulose rapidly decomposes to gaseous products and residual char when biomass is treated at temperatures greater than 300 °C
(B) Chemical and physico-chemical			
1	Alkali	Sodium hydroxide Potassium hydroxide Calcium hydroxide Magnesium hydroxide Ammonia Ammonium sulphite	Efficacy order of alkali (NaOH > KOH > Mg(OH) ₂ and Ca(OH) ₂) Increase in accessible area. Partial or nearly complete delignification Decrease in cellulose crystallinity Decrease in degree of polymerization Partial or complete hydrolysis of hemicellulose
2	Acid	Sulphuric acid Hydrochloric acid Phosphoric acid	
3	Gas	Chlorine dioxide Nitrogen dioxide Sulphur dioxide	These methods are the most effective and promising processes for industrial applications
4	Explosion	Steam explosion Ammonia fibre explosion CO ₂ explosion SO ₂ explosion	These methods usually have rapid treatment rate and need harsh conditions
5	Oxidizing agents	Hydrogen peroxide Wet oxidation Ozonolysis	
6	Solvent extraction of lignin	Ethanol-water Benzene-water Butanol-water Ethylene glycol Swelling agents	
(C) Biological			
1	Fungi and actinomycetes		Delignification and reduction in degree of polymerization of cellulose and partial hydrolysis of hemicellulose. Low energy requirement, no chemical requirement and mild environmental conditions are the main advantages. However, the treatment rate is very low in most of the biological pretreatment processes