



Pilottitutkimukset männyn- kuoren kuumavesiuutosta sekä pyrolyysista

Hiiliviisaan biotalouden
innovaatioekosysteemi (HIB)

2022



Tiivistelmä tutkimusprosessista

Pilottitutkimukset toteutti Luonnonvarakeskus.

Männynkuorta kerättiin paikalliselta sahalta noin 400 kg. Kuori kerättiin mahdollisimman nopeasti tukkien kuorinnan jälkeen. Materiaalista poistettiin puuainees manuaalisesti ja kuori murskattiin pienempään palakokoon, säkitettiin ja säilytettiin -40 °C ennen käyttöä. Materiaali jaettiin kahteen osaan, joista ensimmäinen osa kuumavesiuutettiin ennen pyrolyysia.

Kuumavesiuuttoja tehtiin viisi ja uuttolämpötilat olivat välillä 90–170 °C. Kuorille tehtiin myös kaksivaiheisia käsittelyjä, joissa uutot tehtiin ensin 90 °C ja toisessa vaiheessa vielä korkeammassa lämpötilassa 140 °C ja 170 °C.

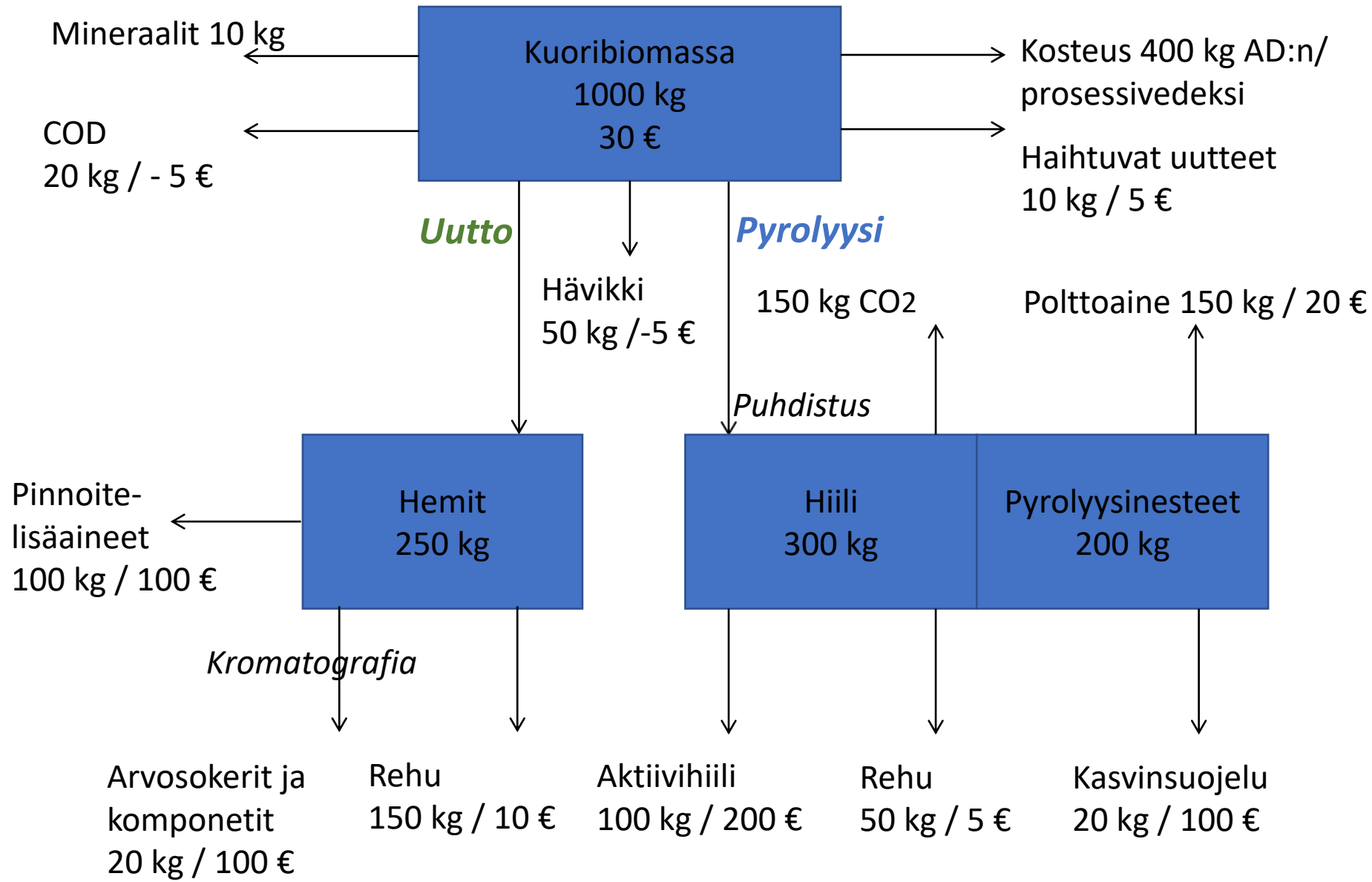
Uutteet analysoitiin antioksidantti- ja antibakteerisuusominaisuuksien suhteen käyttäen määrittämiin *in vitro* kuoppalevymenetelmiä. Kaikissa testeissä suhteutettuna uutteen kuiva-ainepitoisuuteen, ovat 90 °C lämpötilassa tehdyt uutot tehokkaimpia. Käytetyt männynkuoren kuumavesiuutepitoisuudet ovat hyvin tehokkaita kumpaakin antibakteerisuuskokeissa käytettyä kantaa vastaan (*E. coli* K12+pcGLS11 ja *S. aureus* RN4220+pAT19).

Pyrolyysikokeita tehtiin sekä uutetulla sekä uuttamattomalla männynkuorella. Näytteet toimitettiin pyrolyysiin uuttokokeiden jälkeen. Pyrolyyseja tehtiin yhteensä kolme ja ne toteutettiin ulkoisena palveluna (EcoMation). Pyrolyysituotteiden analysointi tehtiin Luken toimesta ja analysointiin käytettiin LecoCHNSO-menetelmää.

Saaduista tuloksista selvittiin kuinka prosessin alussa tehty kuumavesiuutto vaikutti pyrolyysin saantoon ja tuotteisiin vertailemalla suoraan pyrolysoitujen ja kuumavesiuutetun männynkuoren pyrolyysisaantoja.

Männynkuoresta uutolla ja pyrolyysilla saatavat tuotteet

- Hemiselluloosa uutolla sokereiksi
 - Sokerierotuksen jälkeen kasvinsuojeluaineita (happoja)
 - Mineraalipitoiset jakeet lannoitekäyttöön ja mahdollisesti erotettavat tanniinit erikoiskäyttöön
 - Hemiselluloosa muodostaa pääosin hiiltä ja sen uutto vähentää hiilisaantoa, fermentointi mahdollista
- Arvoyhdisteet kuumavesiuutolla (HWE)
 - Kasvinsuojelu ja kemikaalit
 - Antibakteeriset fenoliset yhdisteet
 - Tutkimusasetelmassa vesi-, erotus-, ja energiakustannukset korkeat
- Kiintojakeiden käyttö suoraan maanparannuksessa ja lannoituksessa sekä hiilensidonnassa mahdollista. Pyrolyysihiili parempaa, mutta vaatii tuotantopanoksia
- Selluloosa muodostaa hyvin hiiltä, mutta myös pyrolyysinesteitä.
 - Polttoaine, Biohiili tai mahdollinen jatkojalostus aktiivihieksi
 - Selluloosa muodostaa happoja pyrolyysinesteeseen
- Ligniini muodostaa hyvälaatuisia hiiltä esim. grafiitin korvaamiseen
 - Ligniiniperäiset kasvinsuojelukomponentit pyrolyysinesteessä tervan muodossa, antioksidantit
- Pyrolyysinesteiden energiasisältö talteen biokaasuntuotannossa



Tulot max. 500 €/t

Uuton ja pyrolyysin yhdistämisen hyödyt ja haitat

- Eri prosessien yhdistäminen vaatii lisäoptimointia
- Kuoren käyttö suoraan polttoraaka-aineena on kilpaileva prosessi
- Pyrolyysiin tarvitaan kuivausta uuttojäännökselle samoin kuin uutteille
 - Märkä, uuttamaton kuori sopii hyvin suoraan pyrolyysiin
- Hiilen laatu saattaa olla parempi pyrolyysissä uuton jälkeen
- Tervan määrä vähenee, jos kuori uutetaan ennen pyrolyysiä
- Molemmat prosessit vievät paljon energiaa
- Molemmista prosesseista saadaan kasvinsuojeluaineita
- Jäännösnesteet sopivat molemmilla biokaasutuotannossa hyödynnettäviksi
- Yhdistelmälaitos on mittava investointi



100 milj. kg kuoribiojalostamo – takaisinmaksuaika 10-20 v.

Alkutilanne arvio 2022: Investointikustannus n. 80 milj. €
Raaka-aine ja käyttökulut n. 10-20 milj. € (riippuen energiasta)
Tuotteiden arvo n. 15 milj. €

Lopputilanne 2032: Tehdasinvestointi maksettu 10 v kuoletuksella
Raaka-aine ja käyttökulut 10 milj. €
Tuotteiden arvo n. 20-30 milj. €

Tuotteet:

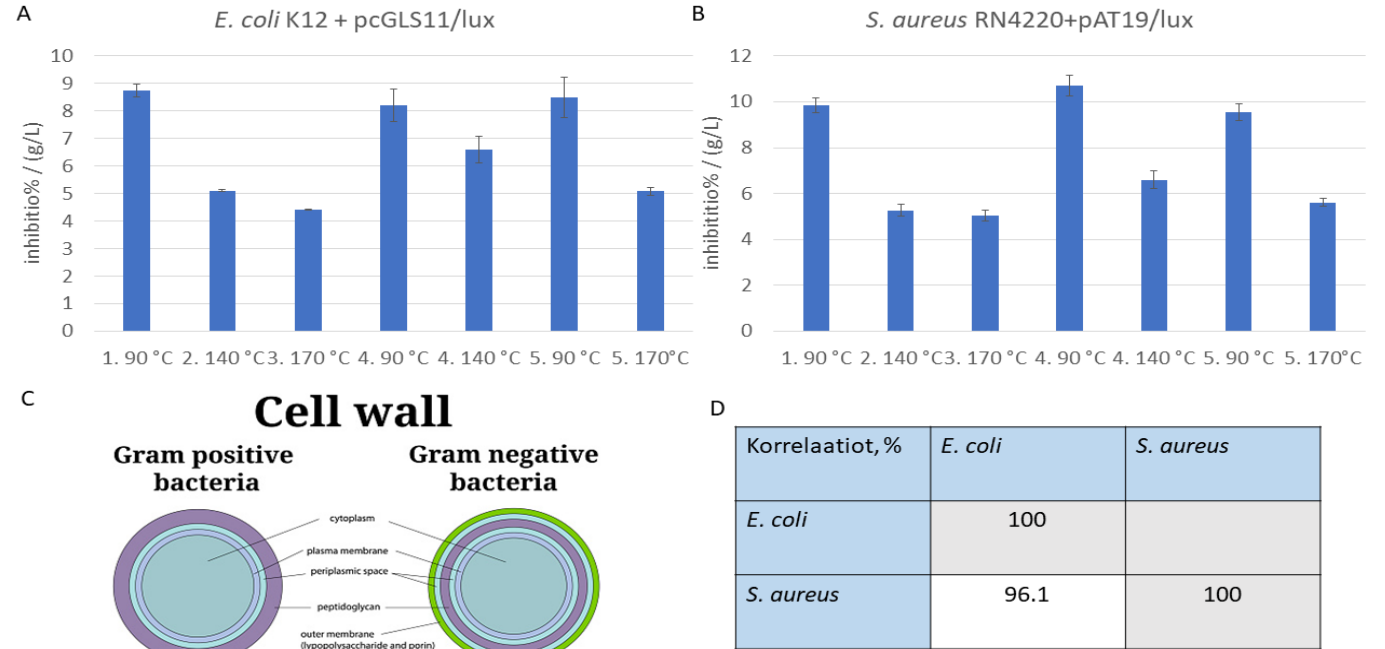
Hemit 10 milj. kg
Hapot 3 milj. kg
Hiili ja polttoaineet 30 milj. kg
Lannoitteet 5 milj. kg
Rehut 1-2 milj. kg
Tanniinit 1 milj. kg
Lisäaineet kasvinsuojeluun 10 milj. kg
Erikoiskemikaalit 0,2 milj. kg
Antioksidantit 0.5 milj. kg
Jätevesi 10 milj. kg
Työpaikat 10 kpl

Uutteiden antibakteeriset ominaisuudet

Kuvassa on esitetty antibakteerisuustestien tulokset ja ne korreloivat 96 prosenttisesti keskenään. Kaikissa testeissä suhteutettuna uutteen kuiva-ainepitoisuuteen, ovat 90C lämpötilassa tehdyt uutot tehokkaimpia.

Vaikka gram-positiivisilla ja gram-negatiivisilla bakteereilla on osoitettu olevan eroa esimerkiksi herkkyydessä havupuista uutetuille fenolisille yhdisteille, olivat käytetyt männynkuoren kuumavesiuutepitoisuudet hyvin tehokkaita kumpaakin käytettyä kantaa vastaan.

Taulukosta nähdään, että bioaktiivisuustulokset korreloivat negatiivisesti sokeri- ja kokonaiskuiva-ainemäärien kanssa, kun taas korrelointi on positiivinen totaalifenolien määrän suhteen. Johtopäätöksenä voitaneen siis olettaa tutkittujen bioaktiivisten ominaisuuksien johtuvan pääasiassa uutteen sisältämistä fenolisista yhdisteistä.



Korrelaatio %	Brix	TDS	TPC	ORAC	FRAP	<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>
Brix	100.0						
TDS	98.3	100.0					
TPC	-82.0	-81.4	100.0				
ORAC	-76.9	-76.8	83.8	100.0			
FRAP	-84.8	-83.6	84.1	97.7	100.0		
<i>E. coli</i>	-98.0	-97.9	81.6	76.4	82.9	100.0	
<i>S. aureus</i>	-96.9	-95.8	78.7	78.1	88.0	96.1	100.0



Yhteenveto ja jatkotutkimusehdotukset

- Uutto ei auta pyrolyysia, mutta tuottaa hyviä arvoyhdisteitä
- Pyrolyysi voidaan yhdistää uuttoon
- Uutto vähentää hiilenmuodostusta pyrolyysissa
- Tervanmuodostus on hieman parempaa uuttamattomalla pyrolyysillä
- Pyrolyysinesteiden polttoarvo alhainen
- Uutolla vain vähän vaikutusta pyrolyysinesteen alkuainesuhteisiin
- Uutolla ei ole vaikutusta kaasunmuodostukseen
- Prosessi ei ole vielä taloudellisesti kannattava ilman tukia

- **Jatkotutkimusehdotuksia:**
- Hiilen jatkojalostus polton sijaan harkittava
- Lisätutkimusta tarvitaan uuton, pyrolyysin ja biokaasutuotannon yhdistämiseen
- Kuoren pyrolyysijakeiden maataloussovellukset vielä selvittämättä
- Uuton ja pyrolyysin optimointia