

Anni Kelola

MUSTAN VEDEN JA KEITTIÖJÄTTEEN HYÖDYNTÄMINEN BIOKAASUPROSES- SISSA

Diplomityö
Tekniikan ja luonnontieteiden tiedekunta
Marika Kokko
Jukka Rintala
Huhtikuu 2021

TIIVISTELMÄ

Anni Kelola: Mustan veden ja keittiöjätteen hyödyntäminen biokaasuprosessissa
Diplomityö
Tampereen yliopisto
Ympäristö- ja energiatekniikan DI-tutkinto-ohjelma
Huhtikuu 2021

Suuri osa suomalaisten jätevesistä puhdistetaan keskitetyissä jätevedenpuhdistamoissa. Jätevedenpuhdistamolle päätyvän jäteveden mukana poistuu ravinteita ja orgaanista ainetta. Jätevesi myös laimentuu muiden vesien, esimerkiksi sade- ja pesuvesien, johdosta. Perinteisestä keskitetystä jätevesien käsittelystä muodostuu kustannuksia, muun muassa energia- ja kemikaalikustannuksia, ja ravinteiden talteenotto on vähäistä. Keittiöjätteet kerätään pääosin hyödynnettäväksi keskitettyyn käsittelyyn. Jätteen kuljetuksesta ja käsittelystä muodostuu kustannuksia. Koska käytettävissä olevat fosforivarannot vähenevät ja typpilannoitteita valmistetaan energiain- tensiivisin menetelmin, olisi tarkasteltava mahdollisuuksia ravinteiden talteenottoon ja -kiertoon. Perinteisen keskitetyn järjestelmän rinnalla voitaisiin tarkastella vaihtoehtoisesti paikallista käsittelyä. Materiaalien paikallista käsittelyä voidaan toteuttaa biokaasutekniikalla, jonka avulla voidaan lisätä ravinteiden talteenottoa ja energiantuotantoa käyttäen hyväksi paikallisesti saatavilla olevia syötemateriaaleja, kuten esimerkiksi keittiöjätettä ja alipainekäymälöistä saatavaa mustaa vettä.

Tässä työssä oli tarkoituksena käyttää hyväksi paikallisesti saatavilla olevia materiaaleja biokaasureaktorin syötteenä, ja tutkia niiden soveltuvuutta biokaasun tuotantoon sen sijaan että materiaalit johdettaisiin tai kuljetettaisiin keskitetyn järjestelmän piiriin hyödynnettäväksi ja käsiteltäväksi. Tässä tutkimuksessa käytettiin biokaasuprosessin syötteenä mustaa vettä ja keittiöjätettä. Musta vesi otettiin talteen paikallisesta alipainekäymäläjärjestelmästä, ja keittiöjäte kerättiin sekä paikalliselta lounasravintolalta että yliopistolla sijaitsevalta opiskelijaravintolalta. Tutkimuksessa suoritettiin biokaasureaktorin syötteille laboratoriomittakaavainen panoskoe (BMP-koe) syötteiden biologisen metaanin tuottopotentialin määrittämiseksi, minkä jälkeen operoitiin pilottimittakaavainen biokaasureaktorijajo. Mustan veden ja keittiöjätteen mädätys suoritettiin 2 m³ nestetilavuuden omaavassa jatkuvatoimisessa täyssekoitteisessa biokaasureaktorissa (CSTR), joka on märkämädätykseen soveltuva biokaasureaktorityyppi. Biokaasuprosessin avulla voidaan sekä tuottaa energiaa että ottaa talteen ravinteita prosessista muodostuvasta mädätteestä.

Tulosten perusteella mustalla vedellä ja keittiöjätteellä on potentiaalia biokaasuprosessin syötteenä sekä prosessin hyvän toimivuuden että energiantuotannon näkökulmasta. Keittiöjätteellä saavutettiin panoskokeessa korkeimmat metaanintuottopotentialit niiden vaihdellessa välillä 578- 583 l CH₄/kg VS. Mustan veden ja keittiöjätteen seoksella saavutettiin 492 l CH₄/kg VS ja pelkällä mustalla vedellä 304 l CH₄/kg VS metaanintuottopotentialit. Reaktorikokeessa keittiöjätteen ja mustan veden syöteseoksella saavutettiin 460-820 l CH₄/kg VS metaanintuotto.

Syötteen, varsinkin mustan veden, korkea typpipitoisuus olisi voinut haitata anaerobisen prosessin toimintaa, ja jopa johtaa ammoniakki-inhibitiioon, mutta tässä tutkimuksessa ammoniakki-inhibitiota ei kuitenkaan ilmennyt. Reaktorijajon perusteella biokaasuprosessi vaikuttaa toimivan häiriöttömästi ja samalla tehokkaasti biokaasua tuottaen käytettäessä mustan veden ja keittiöjätteen syöteseosta CSTR-tyyppisessä biokaasureaktorissa mesofiilisessa lämpötilassa 25 päivän hydraulisella viipymällä. Keittiöjätettä ja mustaa vettä muodostuu tasaisesti vuodenajasta riippumatta ja niitä voidaan käyttää myös biokaasureaktorin syötteenä ympärivuotisesti paikallisessa hajautetussa järjestelmässä. Ammoniakki-inhibition vaaraa voidaan vähentää erottelemalla mustasta vedestä typpirikas keltainen vesi erottelevan käymäläjärjestelmän avulla, ja käsittelemällä keltainen vesi erikseen. Puutarhajätteen lisäys kolmanneksi syötemateriaaliksi lisäisi syötteen C/N-suhdetta ja samalla nostaisi kuiva-ainepitoisuutta, mutta Suomessa puutarhajätteen ympärivuotinen saatavuus on haastavaa.

Avainsanat: Biokaasuprosessi, keskitetty järjestelmä, paikallinen hajautettu järjestelmä, musta vesi, keittiöjäte

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck –ohjelmalla.

ABSTRACT

Anni Kelola: Utilization of black water and kitchen waste in a biogas process
Master thesis
Tampere University
Degree Programme in Environmental and Energy Engineering
April 2021

A large part of Finnish wastewater is treated in centralized wastewater treatment plants. The wastewater carries nutrients and organic matter to the wastewater treatment plant. The wastewater, discharged to the treatment plant, is also diluted by other waters, such as rainwater and washing water. Traditional centralized wastewater treatment incurs costs, including energy and chemical costs, and nutrient recovery is low. Kitchen waste is mainly collected for centralized treatment. Costs are formed by transporting and treatment of waste. As available phosphorus reserves are declining and nitrogen fertilizers are produced using energy-intensive methods, the potential for nutrient recovery and recycling should be considered. Alternatively, local processing could be considered alongside the traditional centralized system. Local treatment of materials can be implemented with biogas technology, which can increase nutrient recovery and energy production by utilizing locally available feed materials such as kitchen waste and black water from vacuum toilets.

The aim of this work was to utilize locally available materials as feedstocks for the biogas reactor, and to investigate their suitability for biogas production instead of conducting or transporting them to centralized system to treatment and utilizing. In this study, black water and kitchen waste were used as feedstocks for the biogas process. Black water was recovered from the local vacuum toilet system, and kitchen waste was collected from both the local lunch restaurant and the student restaurant at the university. The study performed a laboratory-scale batch test (BMP test) on the biogas reactor feeds to determine the biological methane production potential of the feeds, followed by a pilot-scale biogas reactor run. The digestion of black water and kitchen waste was carried out in a continuous stirred tank reactor (CSTR) with a liquid volume of 2 m³. This biogas reactor type is suitable for wet digestion. The biogas process can both produce energy and recover nutrients from the digestate of the process.

Based on the results, black water and kitchen waste are potential feedstocks for the biogas process from the point of view of both good process performance and energy production. Kitchen waste achieved the highest methane production potentials in the batch test, ranging from 578 to 583 l CH₄/kg VS. A mixture of black water and kitchen waste achieved methane production potentials of 492 l CH₄ / kg VS and black water alone 304 l CH₄ / kg VS. In the reactor experiment, a feed mixture of kitchen waste and black water was achieved a methane production of 460-820 l CH₄ / kg VS.

The high nitrogen content of the feed, especially in black water, could have inhibited the operation of the anaerobic process, and even led to ammonia inhibition, but in this study no inhibition was observed. Based on the reactor run, the biogas process appears to operate smoothly and at the same time efficiently producing biogas when using a black water and kitchen waste feed mixture with a CSTR-type biogas reactor at mesophilic temperature and 25 days hydraulic retention time. Kitchen waste and black water are generated unceasingly regardless of the season, and can also be used as a biogas reactor feed all year round in a local decentralized system. The risk of ammonia inhibition can be reduced by separating the nitrogen-rich yellow water from the black water by means of a separating toilet system and treating the yellow water separately. Adding garden waste as a third feed material would increase the C/N ratio of the feed mixture and at the same time increase the dry matter content, but in Finland the year-round availability of garden waste is challenging

Keywords: Biogas process, centralized system, local decentralized system, black water, kitchen waste

The originality of this thesis has been checked using the Turnitin OriginalityCheck service.

ALKUSANAT

Tämä diplomityö on suoritettu osana Tampereen yliopiston ympäristö- ja energiatekniikan DI-tutkinto-ohjelmaa.

Haluan kiittää työni ohjaajia Marika Kokkoa ja Jukka Rintalaa saamastani erittäin mielenkiintoisesta ja inspiroivasta diplomityön aiheesta. Lämmin kiitos teille myös tämän työn aikana saamastani ohjauksesta ja tuesta. Kiitos Kaute-Säätiölle tämän työn rahallisesta tukemisesta ja kiitos Tampereen kaupungille reaktorikoeajon mahdollistamisesta.

Lämpimät kiitokset henkilöille, jotka olivat mukana mahdollistamassa tämän diplomityön käytännön toteutuksen. Suuri kiitos Antti Nuottajärvi teknisestä avusta ja operointiavusta reaktoriajoon liittyen. Kiitos Anna Hämäläinen avusta ja opastuksesta laboratoriotöissä, kuten myös operointiavusta biokaasureaktorilla. Thank you Donya Kamravamanesh for your help with the laboratory works and operating assistance with the biogas reactor. Kiitos myös Tarja Ylijoki-Kaiste ja Mika Karttunen avustanne ja laboratoriotöiden sujuvuuden mahdollistamisessa.

Erytisen lämmin kiitos opintojeni aikaisesta tuesta ja kannustuksesta avopuolisolleni Jarrille. Kiitos ihanat lapsemme Santtu ja Vilma – teistä, teidän ilosta ja energiasta, on saanut paljon voimaa opintojen keskellä. Kiitos myös, kun olette olleet ymmärtäväisiä vanhempienne opintojen kanssa. Kiitos myös kaikille läheisille, opiskelukavereille, työkavereille ja muille mukana kulkeneille tämän diplomityön ja opintojeni aikana – kiitos erityisesti lasten isovanhemmille kaikesta saamastamme avusta ja tuesta.

Valkeakoskella, 05.04.2021

Anni Kelola

SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO	1
2. JÄTEVESIEN JA KEITTIÖJÄTTEEN KÄSITTELY JA KERÄYS	3
2.1 Keskitetty järjestelmä	3
2.1.1 Yhdyskuntajätevedet	3
2.1.2 Keittiöjäte	5
2.2 Hajautettu keräys ja käsittely	6
3. BIOKAASUPROSESSI	13
3.1 Anaerobinen hajoaminen	13
3.2 Biokaasuprosessin keskeiset parametrit	15
3.2.1 Kuiva-aineen, orgaanisen aineen ja kemiallisen hapen kulutuksen pitoisuudet	15
3.2.2 Hydraulinen viipymä ja orgaaninen kuormitus	16
3.2.3 Metaanintuottopotentiaali	17
3.3 Prosessiolosuhteet	18
3.3.1 Lämpötila	18
3.3.2 pH	19
3.3.3 Ravinteet	20
3.3.4 Prosessin inhibitio	21
3.4 Biokaasuprosessi	24
3.5 Reaktorityypit	26
3.5.1 Panostoiminen reaktori	27
3.5.2 Tulppavirtausreaktori (plug flow)	27
3.5.3 Täyssekoitusreaktori (CSTR)	28
3.5.4 Anaerobiset reaktorit jätevesien käsittelyyn	29
3.5.5 Kertymäreaktori (AC, accumulation system)	30
3.6 Mustan veden ja keittiöjätteen anaerobinen käsittely	31
3.7 Keittiöjätteen anaerobinen käsittely	33
4. MATERIAALIT JA MENETELMÄT	34
4.1 Syötteen ja ympit	34
4.1.1 Mustan veden keräys ja ominaisuudet	35
4.1.2 Keittiöjätteen keräys, käsittely ja ominaisuudet	36
4.2 Panoskoe	37
4.3 Reaktorirajo	38
4.4 Analyysit ja laskut	41
5. TULOKSET	43
5.1 Panoskoe	43
5.2 Reaktorirajo	46
6. TULOSTEN TARKASTELU	53
6.1.1 Metaanintuotto ja -pitoisuus	53
6.2 Reaktoriolosuhteet ja niiden vaikutukset biokaasuprosessiin	56
6.3 Syötteiden ominaisuudet ja soveltuvuus yhteismädätykseen	59

7. JOHTOPÄÄTÖKSET	61
LÄHTEET	62

LYHENTEET JA MERKINNÄT

AC	Anaerobinen keräysjärjestelmä (Accumulation System)
AD	Anaerobinen mädätys (Anaerobic Digestion)
BMP	Biologinen metaanin tuottopotentiaali (Biochemical Methane Potential)
BOD	Biologinen hapenkulutus (Biological oxygen demand)
COD	Kemiallinen hapenkulutus, orgaanisen aineksen määrä jätevedessä (Chemical Oxygen Demand)
CSTR	Jatkuvatoiminen täyssekoitteinen reaktori (Continuous stirred-tank reactor)
EGSB	Laajennettu granulalietepatja reaktori (Expanded Granular Sludge Bed)
DM	Kuiva-aine (Dry Matter)
FID	Liekki-ionisaatiodetektori (Flame Ionization Detector)
GC	Kaasukromatografia (Gas chromatography)
HRT	Hydraulinen viipymäaika (Hydraulic Retention Time)
LCFA	Pitkäketjuiset rasvahapot (Long Chain Fatty Acids)
OLR	Orgaaninen kuormitus (Organic Loading Rate)
TAN	Kokonais ammoniakkityppi (Total ammonia nitrogen)
TS	Kuiva-aine (Total Solids)
TSS	Kuiva-aine, suodatettu (Total Suspended Solids)
TOC	Kokonaishiili (Total Organic Carbon)
ODM	Orgaaninen aine, hehkutusjäännös (Organic Dry Matter)
UASB	Lietepatjareaktori (Upflow Anaerobic Sludge Blanket)
VFA	Haihtuvat rasvahapot (Volatile Fatty Acids)
VS	Orgaaninen aine, hehkutushäviö (Volatile Solids)
VSS	Orgaaninen aine, hehkutushäviö, suodatettu (Volatile Suspended Solids)

1. JOHDANTO

Perinteisessä suomalaisessa jätevesijärjestelmässä ravinteiden talteenotto ja kierrätys on vähäistä. Energiaa ja kemikaaleja käytetään siihen, että ravinteet saadaan pois jätevedestä (Kinnunen et al. 2017). Jäteveden puhdistuksesta huolimatta, jätevesien puhdistamoilta päätyy edelleen vesistöihin ravinteita, jotka kuormittavat vesistöjä. Vuonna 2017 Suomen yhdyskuntajätevedenpuhdistamoilta johdettiin vesistöihin 155 tonnia fosforia ja noin 11 090 tonnia typpeä (Suomen ympäristökeskus 2019). Jäteveden fosforin alkuperä on pääosin ulosteesta ja virtsasta, näiden lisäksi myös fosfaattipitoisista pesuaineista. Jäteveden typpi on pääosin peräisin virtsasta, mutta myös ulosteesta ja muista lähteistä. (Säylä 2015)

Rehun ja ruoantuotanto tarvitsee typpeä, fosforia ja kaliumia sisältäviä lannoitteita kasvien satojen kasvattamiseen. Maatalous on riippuvainen fosfaattikivistä peräisin olevasta fosforista, joka on uusiutumaton luonnonvara. Nykyiset fosforivarannot, jotka ovat pääosin muutaman valtion (Marokko, Kiina ja Yhdysvallat) hallinnassa, voivat ehtyä 50-100 vuodessa. (Cordell et al. 2009) Fosforivarantojen vähentyminen tulee nostamaan fosforin hintaa (Kymäläinen & Pakarinen 2015). Suuri osa kaupallisista typpilannoitteista tuotetaan energiaintensiivisellä Haber-Bosch-menetelmällä (Galloway et al. 2008) Käytössä olevien ravinteiden talteenotto ja kierto uudelleenkäytettäväksi olisikin tärkeää (Kymäläinen & Pakarinen 2015). Ravinteiden talteenotto jätevesistä voisi merkittävästi korvata kemiallisten lannoitteiden käytön tarpeen, vähentää ravinteiden kuormitusta ympäristöön ja vähentää vaikutuksia ilmastoon (Mc Conville et al. 2017).

Perinteisessä keskitetyssä jätevesijärjestelmässä yhdistetään erilaisista lähteistä peräisin olevat jätevedet. Tämä johtaa suurissa jätevesimäärissä orgaanisten aineiden ja ravinteiden laimentumiseen, mikä on epäedullista ravinteiden ja energian talteenoton näkökulmasta. Kotitalouksissa muodostuvien jätevesien energian ja ravinteiden talteenoton parantamiseksi vaihtoehtoisena tapana olisi lähde-erotteluun perustuva järjestelmä. Alipainekäymälöillä erikseen kerätty musta vesi sisältää suurimman osan jäteveden epäpuhtauksista, sisältäen yli 50 % orgaanisista aineista. Mustan veden ravinteista 80-95 % voidaan käyttää uudelleen. (Kujawa-Roeleveld & Zeeman 2006)

Biohajoavat jätteet ja lietteet ovat usein kosteutensa takia huonosti hyödynnettäviä termisesti ja kaatopaikoille niitä ei enää saa sijoittaa (Kymäläinen & Pakarinen 2015). EU:n

komissio on asettanut yhdyskuntajätehuoltoa koskevia laillisia velvoitteita jätepuitedirektiivissä, jossa on määritelty yhdyskuntajätteen uudelleenkäyttö-/kierrätystavoitteita. Vuoteen 2020 mennessä on asetettu yhdyskuntajätteen kierrätystavoitteeksi 50 %, 2025 vuoteen mennessä 55 %:n, 2030 vuoteen mennessä 60 %:n ja 2035 vuoteen mennessä 65 %:n kierrätystavoite. (European Commission 2018). Suomen yhdyskuntajätteen kierrätysaste oli 42 % vuonna 2018 (Ympäristöministeriö 2018). Jätepuitedirektiivissä on ohjattu edistämään biojätteen erilliskeräystä ja kohdistamaan käsittelyä kompostointiin ja mädätykseen (European Union 2008). Biojätteen, kuten myös muovipakkausten, kartongin ja pahvin, keräyksen tehostamisella, on merkittävä rooli EU:n tiukentuviin kierrätystavoitteisiin saavuttamisessa (Salmenperä et al. 2019)

Pääministeri Sanna Marinin hallituksen 10.12.2019 ohjelman mukainen tavoite on saada Suomesta hiilineutraali vuonna 2035. Hallitusohjelman mukaan Suomi pyrkii maailman ensimmäiseksi fossiilivapaaksi hyvinvointiyhteiskunnaksi. Vähähiilinen talous vaatisi panostusta muun muassa biotalouden, kiertotalouden, puhtaan teknologian ratkaisujen, energiatehokkuuden ja päästöttömien energiantuotantomuotojen kehittämiseksi ja markkinoille saattamiseksi. Tavoitteena on myös vahvistaa Suomen roolia kiertotalouden edelläkävijänä. Kiertotalouden vahvistaminen ravinteiden kierron osalta on yhtenä pyrkimyksenä. Hallitusohjelman mukaisesti on tarkoituksena myös luoda jätesektorille kierrätys- ja kiertotaloustavoitteita tukeva 2030-luvulle ulottuva visio ja kierrätysastetta on tavoitteena nostaa vähintään EU:n kierrätystavoitteiden tasolle. (Valtioneuvosto 2019)

Uusiutuvan energian avulla voidaan korvata fossiilisia polttoaineita ja vähentää energiantuotannon päästöjä. Ravinteiden kierrätys, uusiutuvan energian tuotanto ja materiaali-kierrätyksen edistäminen ovat mahdollista biokaasuteknologian avulla. (Kymäläinen & Pakarinen 2015) Bioenergian tuotanto orgaanisen jätteiden anaerobisesta hajotuksesta on lupaava ilmastonmuutoksen hillitsemisvaihtoehto ja sitä pidetään kestäväenä käsitteilytekniikkana (Pantaleo et al. 2013)

Tämä työn tavoitteena oli tutkia paikallisesti saatavilla olevien syötemateriaalien soveltuvuutta biokaasun tuotantoon. Tässä tutkimuksessa käytettiin biokaasuprosessin syöteinä paikallisesti saatavilla olevia mustaa vettä ja keittiöjätettä. Mustan veden ja keittiöjätteen biologiset metaanintuottopotentialit määritettiin laboratoriossa panoskokeessa (BMP-kokeessa), minkä jälkeen niiden syöteseksella suoritettiin pilot-mittakaavan reaktorikoeajo.

2. JÄTEVESIEN JA KEITTIÖJÄTTEEN KÄSITTELY JA KERÄYS

Jäte- ja vesihuollon kehityssuunta on ollut hajautetusta mallista kohti keskitettyä. Keskitettyyn malliin liittyy hyviä puolia, kuten sen tuomat ympäristö- ja terveyshyödyt. (Lehtovuori et al. 2016) Yhdyskuntajätevesissä kulkeutuu vesistöihin kiintoaineita, ravinteita, mikrobeja ja haitallisia aineita, minkä seurauksena vastaan ottavissa vesistöissä aiheutuu hapenkulutusta, vedenlaadun ja hygieniatason heikentymistä. Jäteveden käsittelyn tehostumisen myötä yhdyskuntajätevesien vesistökuormitus on vähentynyt varsinkin orgaanisen aineen ja fosforin osalta. (Laitinen et al. 2014) Yhdyskuntien jätevesien orgaanisen aineen kuormitusvähenemä BOD₇-arvon perustella vuonna 1971 oli 47,5 %, kun taas vuonna 2017 kuormitusvähenemä oli 97,7 %. Yhdyskuntien jätevesien fosforikuormituksen vähenemä vuonna 1971 oli 26 %, kun taas vuonna 2017 fosforin kuormitusvähenemä oli 96,4 %. Yhdyskuntien jätevesien typpikuormituksen vähenemä vuonna 1971 oli 21,4 %, kun taas vuonna 2017 typen kuormitusvähenemä oli 66,1 %. Lähivuosina tehostetaan myös veden laatuun heikentävästi vaikuttavien mikrobien sekä ympäristölle haitallisten ja vaarallisten aineiden poistoa jätevedestä (Suomen ympäristökeskus 2019).

Keskitettyyn keräykseen tulevan yhdyskuntajätteen käsittelytavat ovat muuttuneet – kaatopaikkasijoitus on loppunut lähes kokonaan, kun taas energia- ja materiaalihyödyntäminen on kasvanut. Erilliskerätystä biojätteestä vuonna 2018 valtaosa (Kuva 2) erilliskerätystä biojätteestä kompostoitii tai mädätettiin. Mädätyksen hyvänä puolena on prosessista muodostuva biokaasu. Tämän lisäksi mädätysjäännöstä ja kompostimultaa voidaan käyttää hyväksi maanparannusaineena tai viherrakentamisessa. (Tilastokeskus 2020) Kuitenkin keskitettyyn malliin liittyy myös negatiivisia puolia, joihin lukeutuvat kuljetusmatkat, vedenkulutus ja puutteellinen ravinnekierto. Hajautettuja järjestelmiä onkin noussut esiin uusin muodoin. (Lehtovuori et al. 2016)

2.1 Keskitetty järjestelmä

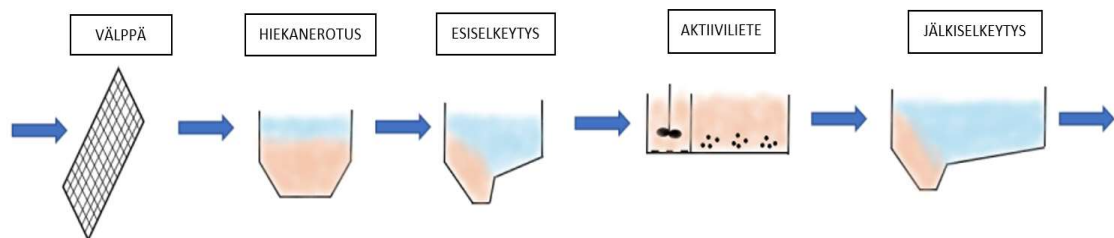
2.1.1 Yhdyskuntajätevedet

Musta vesi (ulosteet ja virtsa) ja harmaa vesi (suihku-, kylpy-, pyykinpesu- ja keittiövesi) yhdistetään yleisesti keskenään ja johdetaan laajoissa viemärintijärjestelmissä usein myös yhdistettynä huleveden kanssa keskitetylle jätevedenpuhdistamolle (Kujawa-

Roeleveld & Zeeman 2006). Yhdyskuntien jätevedenpuhdistamoille päätyvä jätevesi voi sisältää asumajätevesien lisäksi merkittäviä määriä teollisuuden jätevesiä sekä hule- ja vuotovesiä. (Laitinen et al. 2014) Ulosteet ja virtsa sisältävät valtaosan kotitalouksien jätevesien ravinteista (Kujawa-Roeleveld & Zeeman 2006). Asumisvesien ravinteet laimentuvat viemäriverkostossa merkittävästi muiden lähteiden jätevesien, muun muassa huleveden, johdosta. Jäteveden käsittelyyn tarvitaan myös runsaasti energiaa ja suuria määriä kemikaaleja. (Moges et al. 2018) Erikokoisten suomalaisten jätevedenpuhdistamojen käyttökustannukset koostuvat (Laitinen et al. 2014) mukaan 14-17 % kemikaalikustannuksista, 14-26 % energiakustannuksista, 16-36 % henkilöstökustannuksista, 4-7 % kunnossapitokustannuksista ja 29-37 % muista kustannuksista.

Jätevedenpuhdistusprosessissa on mekaanisia, kemiallisia ja biologisia yksikköprosesseja. Suomessa jätevedenpuhdistusprosessi koostuu tyypillisesti välpystä, ilmastetusta hiekanerotuksesta, esiselkeytyksestä, biologisesta aktiivilieteprosessista fosforin rinnakkaisaostuksella ja jälkiselkeytyksestä. (Laitinen et al. 2014) Tyypillinen suomalainen jätevedenpuhdistusprosessi on esitetty Kuvassa 1.

Biologis-kemiallinen rinnakkaisaostus on yleinen jätevesien puhdistusmenetelmä, jossa orgaaninen aine poistetaan biologisesti ja fosfori kemiallisesti saostuskemikaalien avulla. Typpi poistetaan jätevedestä biologisesti ja orgaaninen aine voidaan poistaa joko biologisesti tai kemiallisesti. (Säylä 2015) Biologisen aktiivilieteprosessin aerobinen osuus vaatii allastilaa ja ilmastusta sopivan happipitoisuuden pitämiseen altaassa. (Laitinen et al. 2014). Jätevedenpuhdistamon energiakustannuksista suurin osuus, 50-70 %, kuuluu ilmastukseen. Energiaa kuluu myös muun muassa lietteenkäsittelyyn, tulopumpaukseen, sekoittamiseen ja suodatukseen. (Motiva 2018) Jätevedenpuhdistusprosessissa käytetään kemikaaleja fosforin poiston lisäksi pH:n säätöön, lietteen ominaisuuksien parantamiseen ja mahdollisesti lähtevän veden hygienisointiin. (Laitinen et al. 2014)



Kuva 1 Tyypillinen jätevedenpuhdistusprosessi (mukailten Laitinen et al. 2014)

Jäteveden ravinteet päätyvät lietteeseen tai puhdistettuun jäteveteen. Näiden lisäksi typpeä haihtuu myös ilmaan. (MMM 2011) Suomessa yhdyskuntajätevedenpuhdistamoilta

muodostuu jätevesilietettä vuodessa noin 150 000-160 000 kuiva-ainetonna (Säylä 2015). Vuonna 2008 puhdistamolietteessä oli n. 2800 tonnia fosforia ja 4700 tonnia typpeä (MTT & SYKE 2010, MMM 2011 mukaan). Jätevedenpuhdistamolla kemiallisesti saostettu fosfori on kasveille heikosti käyttökelpoisessa muodossa, minkä vuoksi se ei ole hyvin soveltuvaa lannoitteeksi (Berninger et al. 2017). Jätevesilieteteisiin päätyy useita erilaisia orgaanisia haitta-aineita, joihin lukeutuvat palonsuoja-aineet, pintakäsittelyaineet, muovin pehmentimet ja lääkeaineet (Fjäder 2016). Jätevesilieteteeseen päätyy myös suurin osa jäteveden mikromuoveista (Sun et al. 2019). Lietteen mukana ympäristöön kulkeutuvilla yhdisteillä voi olla vaikutuksia maaperään, vesistöihin ja eliöihin (Fjäder 2016). Jätevesilieteteeseen päätyvä mikromuovi vaikeuttaa myös lietteen jatkokäyttöä (Syke 2017).

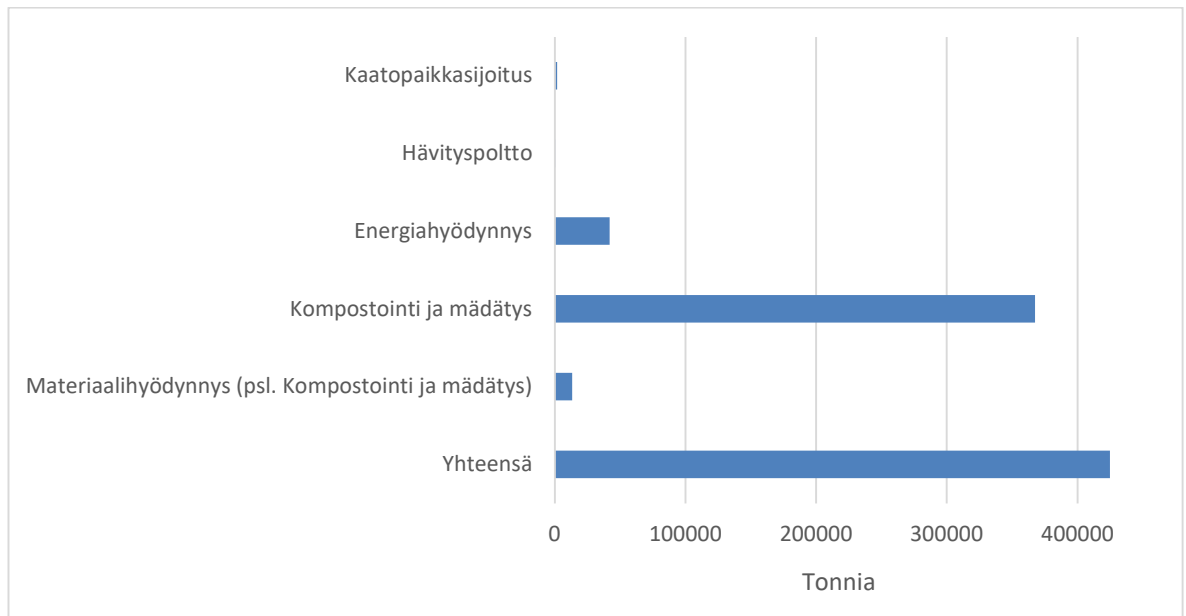
Vuonna 2017 Suomen yhdyskuntajätevedenpuhdistamoilta johdettiin vesiin 155 tonnia fosforia ja noin 11 090 tonnia typpeä (Suomen ympäristökeskus 2019). Jäteveden typpi ja fosfori aiheuttavat rehevöitymistä niiden kulkeutuessa vesistöön. Ammoniumtyypen (NH₄-N) hapettuminen kuluttaa happea (Laitinen et al. 2014) ja jätevedenpuhdistamolta peräisin oleva ammoniumtppi saattaaakin kuluttaa merkittävästi happivarantoja vastaan ottavassa vesistössä. Myös jäteveden orgaaninen aines edistää myös rehevöitymistä ja lisää happikatoa vesistössä. (Säylä 2015)

2.1.2 Keittiöjäte

Kiinteistöttäinen jätteenkuljetus noudattaa kunnan jätehuoltomääräyksiä. Jätteen toimitus tulee tapahtua kunnan määräämään vastaanotto- tai käsittelypaikkaan (Jätelaki 2011). Yhdyskuntien biojätteet kerätään kunnan jätehuoltomääräysten mukaisesti joko erikseen tai sekajätteen mukana (MMM 2011). Tyypillisesti suoraan kiinteistöiltä kerättävät materiaalit kerätään Suomessa jokainen materiaali erikseen eri ajoneuvolla. Jätteiden erilliskeräykseen on liitetty elinkaarianalyseissä jätteen keräyksen ja kuljetuksen aiheuttamia kustannuksia ja ympäristövaikutuksia, joihin lukeutuu mm. suorina ympäristövaikutuksina jätteen keräyksen ja kuljetuksen päästöt. (Salmenperä et al. 2019)

Kotitalouksien biojäte voidaan käsitellä eri tavoin. Yleisimpiin käsittelymenetelmiin lukeutuvat kompostointi, mädätys biokaasulaitoksessa ja poltto jätevoimalassa. Kaatopaikalle biojätettä ei ole saanut sijoittaa 1.1.2016 alkaen. Yhdyskuntajätteeksi luokiteltava biojäte kulkeutuu suureksi osaksi polttoon sekajätteen mukana. (Salmenperä et al. 2019) Sekajätteen osalta energiahyödynnyksen osuus vuonna 2018 oli noin 97 % (Tilastokeskus 2020).

Suomessa erilliskerätyn biojätteen määrät ja käsittelytavat vuoden 2018 osalta on esitetty Kuvassa 2. Vuonna 2018 erilliskerätyn biojätteen kertymä oli 424 793 tonnia. Suurin osa, 367 511 tonnia eli n. 87 %, erilliskerätystä biojätteestä on joko kompostoitu tai mädätetty. Energiahyödyntämisen osuus oli 41 993 tonnia eli n. 10 % kokonaismäärästä, materiaalihyödyntämisen (pois lukien kompostointi ja mädätys) osuus oli 13406 tonnia eli n.3 % kokonaismäärästä, kaatopaikkasijoitukseen 1820 tonnia eli n. 0,4 % kokonaismäärästä ja hävityspolton 63 tonnia eli n. 0,01 % kokonaismäärästä.



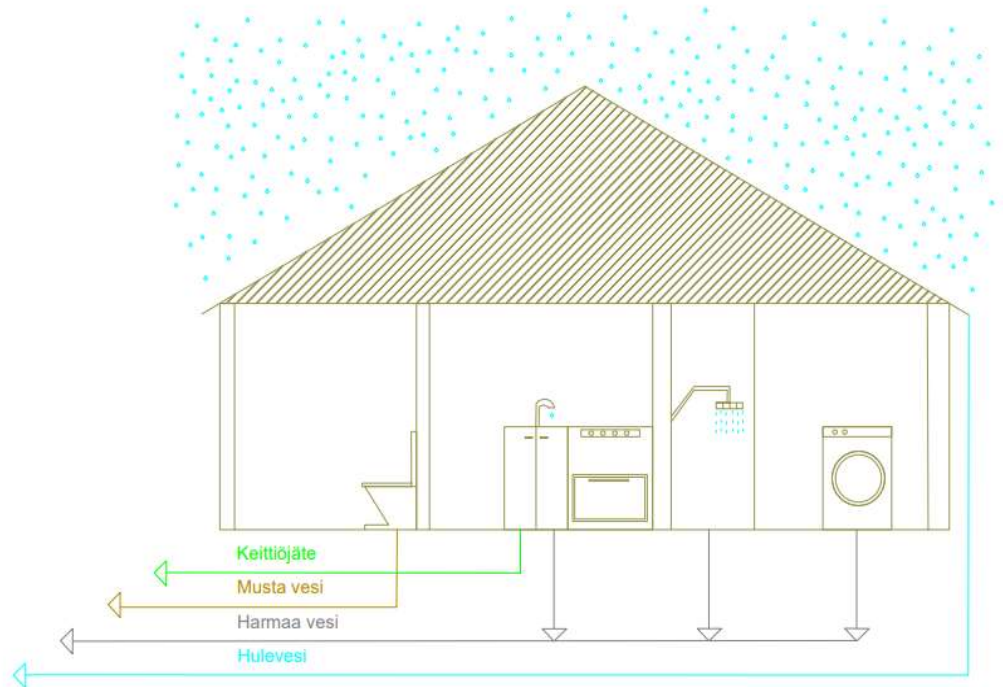
Kuva 2 Erilliskerätyn biojätteen käsittelytavat Suomessa vuonna 2018 (Tilastokeskus 2020).

Kotitalouksien biojätteessä kulkeutuu ravinteita. Yhdyskuntien biojätteen vuotuinen fosforimäärä Suomessa on 700 tonnia ja typen määrä on 6000 tonnia, joista molemmista 30 % on ravinnekierrätyksen mahdollistavassa erilliskerätyssä biojätejakeessa. (MMM 2011)

2.2 Hajautettu keräys ja käsittely

Perinteisessä keskitetyssä jätevesijärjestelmässä yhdistetään eri lähteistä peräisin olevat jätevedet. Orgaaniset aineet ja ravinteet laimentuvat suurissa jätevesimäärissä, mikä ei ole suotuisaa energian ja ravinteiden talteenoton kannalta. (Gao et al. 2019) Hajautetussa lähde-erotteluun perustuvassa sanitaatiojärjestelmässä käsitellään ja kierrätetään kotitalousjätevesiä (Kujawa-Roeleveld & Zeeman 2006). Lähde-erotteluun perustuvan järjestelmän avulla voidaan parantaa kotitalousjätevesien energian ja ravinteiden talteenottoa (Gao et al. 2019). Kotitalouden jäte- ja jätevesivirroista voidaan erottaa Kuvan

3 mukaisesti musta vesi, harmaa vesi, hulevesi ja keittiöjäte (Kujawa-Roeleveld & Zeeman 2006). Mustasta vedestä voidaan vielä erottaa myös virtsa (keltainen vesi) erottelevalla käymälällä (Särkilahti et al. 2017).

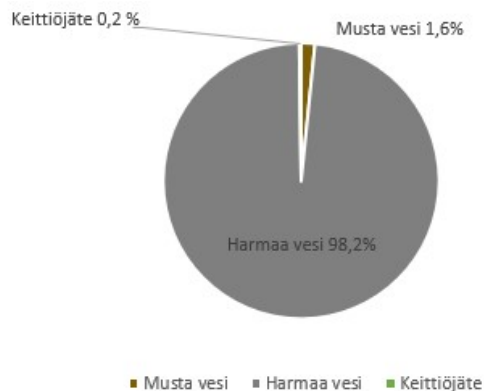


Kuva 3 Kotitalouden musta ja harmaa jätevesi ja keittiöjäte (mukailen Kujawa-Roeleveld & Zeeman 2006)

Kotitalousjäteveden musta vesi on peräisin wc-käymälästä sisältäen ulosteen, virtsan ja huuhteluveden. Harmaa vesi vuorostaan muodostuu suihku-, pyykinpesu- ja keittiövesistä. Nämä lähde-erotellut jätevesivirrat (musta vesi ja harmaa vesi) eroavat toisistaan määrältään ja laadultaan, ja ne tulisi käsitellä erikseen kyseisen jäteveden pitoisuuteen ja koostumukseen soveltuvalla menetelmällä. (De Graaff et al. 2010)

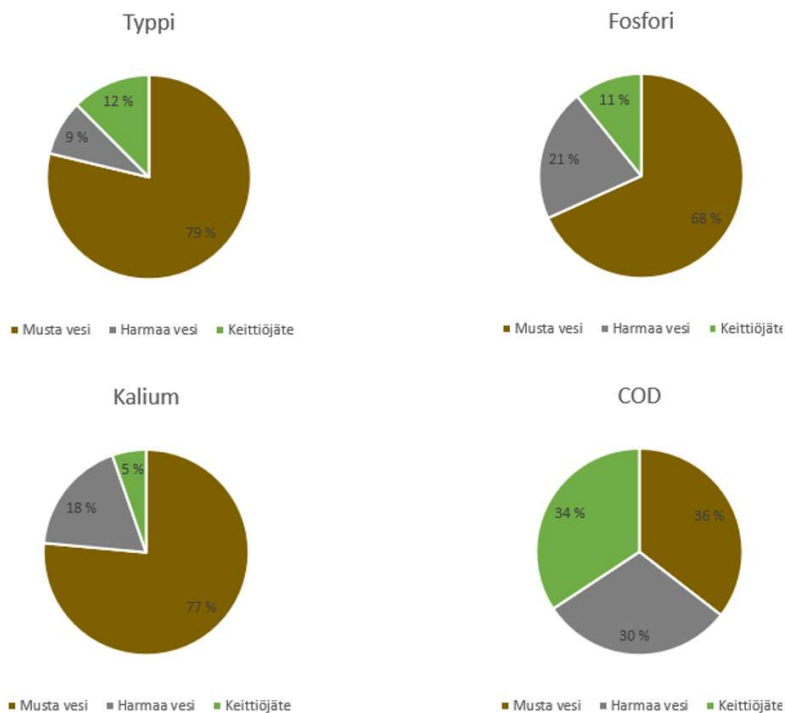
Suurin osa kotitalousvesien ravinteista on mustassa vedessä (Kujawa-Roeleveld & Zeeman 2006). Ravinteiden erottaminen uudelleenkäyttöön on helpointa silloin kun lähteessä olevat ravinnepitoisuudet ovat korkeita. Suurin osa liukoisista ravinteista, mukaan lukien suurin osa typestä, on virtsassa, minkä vuoksi myös virtsa olisi järkevää kerätä erikseen. (Otterpohl et al. 2007) Ravinteikkaan virtsan energiapotentiaali on vähäinen, ja se voidaankin erottaa mustasta vedestä virtsaa ohjaavalla käymälällä. (Särkilahti et al. 2017) Ruuan tähteistä ja ruuanvalmistusjäämistä muodostuva keittiöjäte, mahdollisesti yhdistettynä kerättyyn puutarhajätteeseen, muodostaa vartenotettavan yhdistelmän mustan veden kanssa niiden potentiaalisen energiasisällön vuoksi (Zeeman et al. 2011). Kotitaloudessa muodostuvien jätevesivirtojen ja keittiöjätteen osuudet ovat esi-

tetty Kuvassa 4. Valtaosa (98,2 %) kotitaloudessa muodostuvista jäte(vesi)virroista muodostuvat harmaasta vedestä ja vain pieni osuus mustasta vedestä (1,6 %) ja keittiöjätteestä (0,2 %).



Kuva 4 Kotitaloudesta muodostuvien jäte(vesi)virtojen tilavuusosuudet pohjautuen Taulukkoon 1

Kuitenkin valtaosa ravinteista (typpi 79 %, fosfori 68 %, kalium 77 %) ovat keskittyneet pieneen tilavuuden omaavaan mustan veden osuuteen (Kuva 5). Kemiallinen hapen kulutus (COD) jakautuu tasaisemmin kotitalousjäte(vesi)virtojen kesken (musta vesi 36 %, keittiöjäte 34 % ja harmaa vesi 30 %).



Kuva 5 Kotitalouden jätevesien ja keittiöjätteen ravinnejakaumat ja COD-jakauma pohjautuen Taulukkoon 1.

Kuvassa 5 on esitetty Taulukkoon 1 perustuen kotitaloudessa muodostuvien jätevesivirtojen ja keittiöjätteen tyypin, fosforin ja kaliumin sekä kemiallisen hapen kulutuksen jakautuminen. Ravinteista suuri osa on mustassa vedessä. Kotitaloudessa muodostuvissa virroista keittiöjätteellä on suurin kemiallinen hapen kulutus ja kuiva-ainepitoisuus (Taulukko 1 & Kuva 5). Keittiöjätteelle on tyypillistä korkea orgaanisen biohajoavan aineen pitoisuus (Kujawa-Roeleveld & Zeeman 2006).

Musta jätevesi sisältää suurimman osan patogeeneista, mutta myös suurimman osan hormoneista ja lääkejäämistä (De Graaff et al. 2010). Mustan veden patogeenien pitoisuuden ollessa korkea, on taas harmaan veden patogeenien pitoisuus matala. Mikäli nämä vedet kerätään yhdessä, on myös patogeenien pitoisuus näiden vesien yhdistelmässä korkea (Taulukko 2). Musta vesi vaatii intensiivisempää käsittelyä sen korkean kemiallisen hapen kulutuksen ja mikrobipitoisuuden vuoksi. (Wang et al. 2010b)

Kotitaloudessa syntyvien jäte(vesi)virtojen tilavuuksia ja ominaisuuksia on esitetty Taulukossa 1. Taulukossa 2 on esitetty harmaan veden ja mustan veden ja koko kotitalousveden ominaisuuksia.

Taulukko 1 Kotitalouksien jäte(vesi)virtojen keskimääräiset määrät

Para- metri	Yksikkö	Virtsa	Uloste	Harmaa vesi	Keittiö- jäte	Lähde
Määrä	l/hlö/päivä	1,4	0,1	91,3	0,2	Hellström & Kärrman (1996), Jönsson et al. (1997), STOWA (2001), Vinnerås (2002), Eriksson et al. (2002), Kujawa-Roeleveld et al. (2003b) Kujawa-Roeleveld & Zeeman (2006) mukaan
COD	g/hlö/päivä	11,0	50,1	52,0	59,0	Hellström & Kärrman (1996), Jönsson et al. (1997), STOWA (2001), Vinnerås (2002), Eriksson et al. (2002), Kujawa-Roeleveld et al. (2003b) Kujawa-Roeleveld & Zeeman (2006) mukaan
Typpi	g/hlö/päivä	9,0	1,8	1,2	1,7	Hellström & Kärrman (1996), Jönsson et al. (1997), STOWA (2001), Vinnerås (2002), Eriksson et al. (2002), Kujawa-Roeleveld et al. (2003b) Kujawa-Roeleveld & Zeeman (2006) mukaan
Fosfori	g/hlö/päivä	0,8	0,5	0,4	0,2	Hellström & Kärrman (1996), Jönsson et al. (1997), STOWA (2001), Vinnerås (2002), Eriksson et al. (2002), Kujawa-Roeleveld et al. (2003b) Kujawa-Roeleveld & Zeeman (2006) mukaan
Kalium	g/hlö/päivä	2,3	0,9	0,8	0,2	Hellström & Kärrman (1996), Jönsson et al. (1997), STOWA (2001), Vinnerås (2002), Eriksson et al. (2002), Kujawa-Roeleveld et al. (2003b) Kujawa-Roeleveld & Zeeman (2006) mukaan
TS	g/hlö/päivä	40	30	54,8	75	Hellström & Kärrman (1996), Jönsson et al. (1997), STOWA (2001), Vinnerås (2002), Eriksson et al. (2002), Kujawa-Roeleveld et al. (2003b) Kujawa-Roeleveld & Zeeman (2006) mukaan
TSS	g/hlö/päivä	40	30	55	79	Tervahauta (2014)

Taulukko 2 Kotitalouksien harmaan ja mustan veden ominaisuudet

Parametri	Yksikkö	Harmaa vesi	Musta vesi	Musta + harmaa vesi	Lähde
BOD ₅	mg/l	150-300	2000-3000		Wang et al. (2010b)
COD	mg/L	300	2000-6000		Wang et al. (2010b)
Typpi	mg/l	8-30	100-300	20-80	Henze et al. (2001), Luostarinen et al. (2006) mukaan
Fosfori	mg/l	3-7	40-90	6-23	Henze et al. (2001), Luostarinen et al. (2006) mukaan
Pää ominaisuudet		Epäorgaanisia kemikaaleja	Orgaanisia, patogeeneja	Epäorgaanisia, orgaanisia ja patogeeneja	Wang et al. (2010b)
Patogeenit		Matala	Erittäin korkea	Erittäin korkea	Wang et al. (2010b)

Hajautettu lähde-erotteluun perustuva järjestelmä mahdollistaa energian ja ravinteiden talteenoton ja mikroepäpuhtauksien tehokkaan poiston. (De Graaff et al. 2010) Mustan veden keräysjärjestelmä (WC-järjestelmä) määrittää kuinka konsentroitunutta musta vesi on (Kujawa-Roeleveld & Zeeman 2006). Mustan veden määrään vaikuttaa käymälän tyyppi ja huuhteluveden määrä. Mustaa vettä voidaan kerätä pienenkin huuhteluvessimäärän avulla. Esimerkiksi alipainekäymälän huuhteluvessimääränä voidaan käyttää yhtä litraa vettä huuhtelua kohden (De Graaff et al. 2010). Tyypillisesti alipaine WC:n huuhteluvessimäärä on 0,8-2 litraa, kun taas tavanomaisen WC:n huuhteluvessimäärä on 6-12 litraa (Kujawa-Roeleveld & Zeeman 2006).

Hajautetussa järjestelmässä vähäisen vesimäärään perustuvat käymäläjärjestelmät (kuiva- ja alipainekäymälät) mahdollistavat korkean mustan veden pitoisuuden muodostuvassa jätevedessä, minkä jälkeen mustaa vettä voidaan suoraan käsitellä anaerobisesti mädätysreaktorissa. (Särkilahti et al. 2017) Kotitalouksien jätevesistä lähde-eroteltu musta vesi sisältää eniten orgaanista energiaa ja se voidaan käsitellä anaerobisesti energian talteenoton maksimoimiseksi (Gao et al. 2019). Anaerobisessa käsittelyssä orgaanisesta aineesta muodostuu energiaa biokaasun muodossa ja mädätettä, jossa on konsentroituneesti typpeä ja fosforia pääravinteina, mutta myös kaliumia ja rikkiä. (Wendland et al. 2007, Kujawa-Roeleveld & Zeeman 2006). Kehittyneemmällä tekniikalla saadaan talteen otettua vettä puhtaammista jätevesistä (Kujawa-Roeleveld & Zeeman 2006). Hajautetusta järjestelmästä talteen otettuja ravinteita voidaan käyttää paikallisilla maisemakentillä energiakasvien viljelyyn ja/tai läheisessä kasvihuoneessa. Anaerobisesti mädätetty musta vesi voidaan käyttää myös...

robisesta reaktorista syntyvää biokaasua voidaan käyttää paikallisesti, esimerkiksi kotitalouksin kaasuliesissä, ajoneuvojen polttoaineena tai sitä voidaan johtaa kaasuverkoon. (Särkilahti et al. 2017)

Harmaalla vedellä on suuri uudelleenkäyttömahdollisuus, koska suurin osa kotitalousjätevesistä on harmaata vettä ja harmaa vesi on vähemmän likaista kuin musta vesi (De Graaff et al. 2010) Pelkän harmaan veden käsittelyyn voidaan käyttää yksinkertaisempaa, helpompaa ja nopeampaa käsittelyä veden puhdistamiseksi ja uudelleen käytettäväksi. (Wang et al. 2010b) Lähde-eroteltu harmaa vesi käsitellään joko paikan päällä tai ohjataan keskitettyyn käsittelyyn. Sitä voidaan myös käyttää uudelleen esimerkiksi kasvihuonekasteluun tai huuhteluvetenä, jos se täyttää laatukriteerit. (Särkilahti et al. 2017)

Anaerobinen mädätys sopii konsentroituneille jätevesille, kuten mustalle vedelle, koska anaerobinen käsittely vaatii vähemmän energiaa kuin aerobinen käsittely (Wendland et al. 2007). Aerobiseen käsittelyyn verraten, on anaerobisen prosessilla matalammat käyttökustannukset, erityyppisten sovellusten mahdollistama joustavuus, suuren kuormitusnopeuden mahdollistama pienempi tilantarve ja anaerobisten mikrobien kestävyys syöttövaihteluihin. (Wang et al. 2010) Anaerobisen käsittelyyn liittyy myös haittapuolia. Anaerobisesta käsittelystä muodostuva mädäte ei yleensä täytä maataloushyötykäyttöön tai ympäristöön sijoittamista koskevia määräyksiä, minkä vuoksi syötteen esikäsittelyä tarvitaan useimmissa tapauksissa. (Kujawa-Roeleveld & Zeeman 2006)

3. BIOKAASUPROSESSI

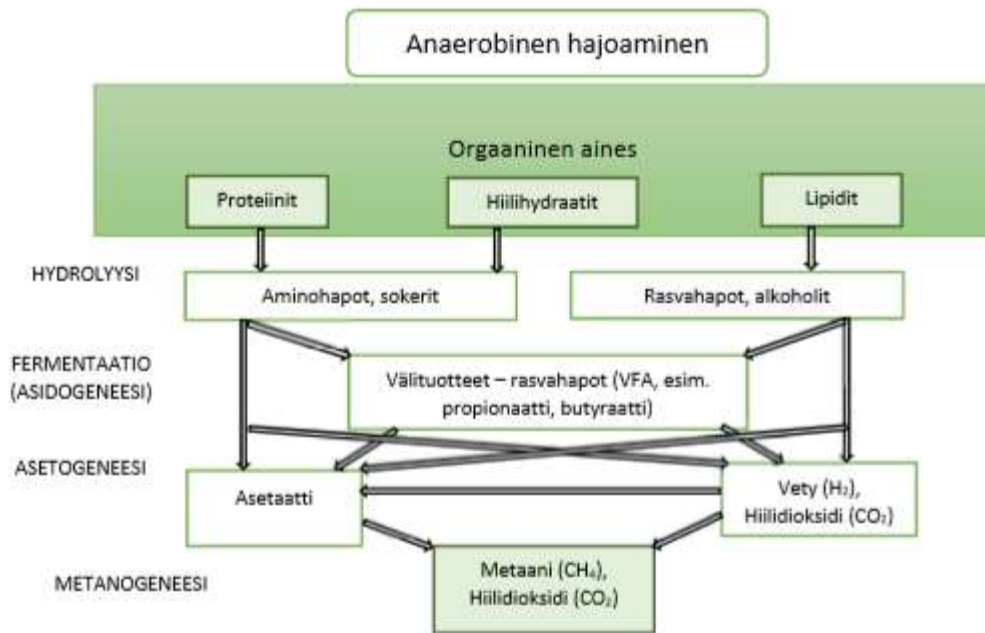
Biokaasuprosessi voi perustua jätteiden, lietteiden tai jätevesien käsittelyyn ja päämääränä on saada jätteet ympäristölle haitattomaan muotoon. Samalla tuotetaan energiaa ja mahdollistetaan materiaalien kierrätys. Prosessi voi perustua myös tavoitteellisesti energiantuotantoon. (Kymäläinen & Pakarinen 2015)

Biokaasun pääkomponentti, joka määrittää kaasun energiasisällön on metaani (CH_4). Metaanipitoisuuteen vaikuttaa biokaasuprosessin syöte. Metaanipitoisuus vaihtelee välillä 50-75 %. Biokaasun toinen pääkomponentti on hiilidioksidi (CO_2), jonka osuus biokaasusta on 25-50 %. Näiden lisäksi biokaasussa on muita kaasuja 2-8 %, kuten typpeä (N_2), happea (O_2) ja hiukkaskaasuja, muun muassa rikkivetyä (H_2S) ja ammoniakkia (NH_3). (Wellinger et al. 2013)

Biokaasu on polttoaine, jota on mahdollista käyttää lämmöntuotannossa tai yhdistetyssä lämmön ja sähköntuotannossa. Sitä voidaan käyttää myös jalostetussa muodossa liikennepolttoaineena ja se voidaan johtaa kaasuna maakaasuverkkoon. (Motiva 2013)

3.1 Anaerobinen hajoaminen

Anaerobiset mikro-organismit tuottavat biomassasta biokaasua (Wellinger et al. 2013). Anaerobinen hajoaminen tapahtuu olosuhteissa, joissa ei ole vapaata happea (Abbasi et al. 2012). Orgaaninen materiaali muuntuu mikro-organismien avulla biokaasuksi neljässä eri vaiheessa, jotka ovat hydrolyysi, asidogeneesi, asetogeneesi ja metanogeneesi. (Wellinger et al. 2013) Anaerobisen hajoamisen vaiheet on esitetty Kuvassa 6.



Kuva 6 Anaerobinen hajoaminen (mukailtu Kymäläinen & Pakarinen 2015)

Hydrolyysi on biokaasuprosessin ensimmäinen hajoamisvaihe, jossa sokerit, rasvat ja proteiinit muuntuvat pienemmiksi orgaanisiksi yhdisteiksi, kuten aminohapoiksi, yksinkertaisiksi sokereiksi, rasvahapoiksi ja alkoholeiksi. (Schnürer et al. 2009) Hydrolyyttiset mikro-organismit erittävät hydrolyyttisiä entsyymejä, jotka muuntavat biopolymeerit yksinkertaisemmiksi ja liukoisemmiksi yhdisteiksi. Lipaasi muuntaa lipideistä rasvahappoja ja glyserolia, sellulaasi, sellobiaasi, xylanaasi ja amylaasi muuntavat polysakkarideista monosakkarideja ja proteaasi muuntaa proteiineja aminohapoiksi. (Al Seadi et al. 2008) Hydrolyysi on tärkeä hajoamisvaihe, koska suuret orgaaniset molekyylit ovat liian suuria mikro-organismeille suoraan absorboitaviksi ja käytettäviksi energian/hiilen lähteenä. (Schnürer et al. 2009)

Hajoamisen toinen vaihe on asidogeneesi, jossa syntyy erilaisia happoja (Kymäläinen & Pakarinen 2015). Acidogeenin aikana fermentoivat mikrobit muuntavat hydrolyysissa muodostuneet tuotteet metanogeenisiksi substraateiksi. Yksinkertaiset sokerit, aminohapot ja rasvahapot hajoaa asetaatiksi, hiilidioksidiksi ja vedyksi (70 %), sekä haihtuviksi rasvahapoiksi (VFA) ja alkoholeiksi (30 %). (Al Seadi et al. 2008)

Asidogeenisissä muodostuneet tuotteet, joita metanogeenit eivät voi suoraan käyttää metaanin tuottamiseen, muuntuvat asetogeenisissä metanogeenin substraateiksi. VFA:t ja alkoholit hapetetaan asetaatiksi, vedyksi ja hiilidioksidiksi, jotka toimivat metanogeenisissä substraatteina. (Al Seadi et al. 2008)

Metanogeneesi on hajoamisvaiheista viimeisin (Kymäläinen & Pakarinen). Siinä metaanin ja hiilidioksidin tuotantoa välituotteista ohjaavat metanogeenit. 70 % muodostuneesta metaanista on asetaatista ja loput 30 % vedystä (H₂) ja hiilidioksidista (CO₂). Metanogeneesi on hajoamisvaiheista kriittisin, koska se on prosessin hitain biokemiallinen reaktio. Raaka-aineen koostumus, syöttönopeus, lämpötila ja pH vaikuttavat metanogeneesiin. Reaktorin ylikuormitus, lämpötilan muutokset tai suuri happimäärä voi johtaa metaanin tuotannon päättymiseen. (Al Seadi et. al 2008)

3.2 Biokaasuprosessin keskeiset parametrit

3.2.1 Kuiva-aineen, orgaanisen aineen ja kemiallisen hapen kulutuksen pitoisuudet

Biokaasuprosessin syöte koostuu kuiva-aineesta ja vedestä. Kuiva-aine (TS, total solids tai DM, dry matter) koostuu epäorgaanisesta ja orgaanisesta aineesta (VS, volatile solids tai oDM, organic dry matter). (Kymäläinen & Pakarinen 2015) Biokaasuprosessissa muodostuu metaania, kun orgaaninen aine hajoaa. Mitä enemmän syöteaineessa on helposti hajoavaa orgaanista ainetta, sitä enemmän muodostuu biokaasua. (Latvala 2009)

Kuiva-aineen ja helposti hajoavan orgaanisen aineen pitoisuuksien määrityksillä voidaan arvioida syötteen soveltuvuutta biokaasuprosessiin (Kymäläinen & Pakarinen 2015). Tyypillisiä kuiva-ainepitoisuuksia (TS %) ja orgaanisen aineen osuuksia kuiva-aineeseen (VS/TS (%)) on esitetty Taulukossa 3. Taulukkoon on myös koottu suodatettuja kuiva-ainepitoisuuksia (TSS) ja orgaanisen aineen pitoisuuksia suhteessa suodatettuun kuiva-aineeseen (VSS/TSS).

Taulukko 3 Tyypillisiä biokaasulaitoksen syötteiden kuiva-aineen ja orgaanisen aineen pitoisuuksia

Syöte	TS (%)	VS/TS (%)	TSS (g/l)	VSS (g/l)	VSS/TSS (%)	Lähde
Puutarhajäte	70	78	er	er	er	Kahiluoto et. al. (2011)
Yhdyskuntabiojäte	20-35	70-90	er	er	er	Kymäläinen & Pakarinen (2015)
Kiinteä keittiöjäte	21	92	er	er	er	Gao et al. (2015)
Leipomojäte	57	98	er	er	er	Kahiluoto et. al. (2011)
Kasvisjäte	10	70	er	er	er	Kahiluoto et. al. (2011)
Musta vesi	0,53	67	4,1-4,35	3,3-3,79	80-87	Nordin et al. (2018), Tervahauta et al. (2014), Gallagher, N. & Sharvelle, S. (2010)
Yhdyskuntajätevesiliete	12	69	er	er	er	Kahiluoto et. al. (2011)
Haja-asutusalueen jätevesiliete	2	69	er	er	er	Kahiluoto et. al. (2011)

er = ei raportoitu

Kemiallinen hapen kulutus (COD) on parametri, joka ilmaisee näytteessä olevien kemiallisesti hapettuvien aineiden kokonaismäärän ja siten ilmaisee syötteen energiasisällön. COD esittää syötteessä olevaa maksimaalista kemiallisesta energiaa ja ilmoittaa maksimaalisimman energian, joka voidaan ottaa talteen biokaasuprosessissa. (Wellinger et al. 2013)

3.2.2 Hydraulinen viipymä ja orgaaninen kuormitus

Reaktorin tilavuus tulee suhteuttaa syötteen määrään ja tärkeimpien substraattien hajoamisnopeuteen. Mikro-organismit tarvitsevat riittävästi aikaa hajoamisprosessiin ja orgaanisen aineen määrän pitää pysyä suotuisalla tasolla ylikuormituksen ja prosessin inhibition estämiseksi. (Wellinger et al. 2013) Tasapainon saavuttamiseksi käytetään reaktorin tilavuuden määrittämisessä kahta parametria: orgaanista kuormitusta (OLR, organic loading rate) ja hydraulista viipymää (HRT, hydraulic retention time). (Wellinger et al. 2013) Hydraulinen viipymä kuvaa mikro-organismien vaatimaa aikaa orgaanisen aineen hyödyntämiseen. Hydraulinen viipymä on riippuvainen myös lämpötilasta, ja jokainen mikro-organismiryhmä vaatii erilaisen viipymäajan. Psykrofiiliset mikro-organismit tarvitsevat viipymäajaksi 40-100 päivää, kun taas mesofiiliset 25-40 päivää ja termofiiliset 15-25 päivää. (Fardin et al. 2018)

Hydraulinen viipymä (HRT) ilmoittaa keskimääräisen ajan (yleensä päivissä) syötteen viipymiseen reaktorissa. HRT lasketaan alla olevan kaavan mukaisesti:

$$HRT (pv) = \frac{\text{Reaktorin tilavuus (m}^3\text{)}}{\text{Syötteen virtausnopeus (m}^3\text{/pv)}} \quad (1)$$

Kaavassa on esitetty HRT (tunteina (h) tai päivinä (d)), reaktorin tilavuus kuutioina (m³) ja syötteen virtausnopeus kuutioina tunnissa (m³/h) tai kuutioina päivässä (m³/d). HRT on valittava siten, että substraatille mahdollistetaan riittävä hajoaminen, kuitenkin lisäämättä reaktorin tilavuutta liikaa. (Wellinger et al. 2013)

Reaktorin orgaaninen kuormitus (OLR, organic loading rate) tarkoittaa syötettävää orgaanisen aineksen määrää reaktorin toimintatilavuutta (m³) kohden vuorokauden aikana (kgVS/m³pv) (Wellinger et al. 2013). Orgaaninen kuormitus kuvaa mikro-organismien tarvitsemää orgaanisen aineen määrää (Fardin et al. 2018). CSTR-tyyppisellä reaktorilla OLR on tyypillisesti 2-3 kgVS/m³pv ja Plug-flow- tyyppisellä reaktorilla enimmillään 10 kgVS/m³pv. (Wellinger et al. 2013) OLR lasketaan alla olevan kaavan mukaisesti:

$$OLR (kgVS/m^3pv) = \frac{\text{Syötteen virtaama (kg/pv)} * TS(\%) * VS(\% \text{ of } TS)}{\text{Reaktorin tilavuus (m}^3\text{)}} \quad (2)$$

3.2.3 Metaanintuottopotentiaali

Syötteen metaanintuottopotentiaali voidaan määrittää standardoidulla testimenetelmällä metaanintuottopotentiaalitestillä (BMP-testillä) laboratorio-olosuhteissa. Tämä panostyyppinen testaus tehdään tutkittavalle näytteelle ja ympille hapettomissa olosuhteissa ja vakio lämpötilassa. Testauksen aikana mitataan biokaasutuotantoa. (Kymäläinen & Pakarinen 2015). BMP-kokeen ymppinä käytetään yleensä anaerobisesti stabiloitua jätevesilietettä. Biologinen hajoaminen päättyy normaalisti 20-30 päivän jälkeen. Koe voidaan päättää, kun päivittäinen kaasuntuotanto on pienempi kuin 1 % kokonaiskaasuntuotannosta. BMP pohjautuu yleensä orgaanisen ainekseen (VS), mutta vahvoille jätevesille ja monille syötteille, joissa on useita haihtuvia komponentteja, on suositeltavampaa käyttää BMP-kokeen pohjana kemiallista hapen kulutusta (COD). (Wellinger et al. 2013) Eräitä metaanin- ja biokaasuntuottopotentiaaleja on esitetty Taulukossa 4.

Taulukko 4 Eräiden syötteiden metaanintuottopotentiaaleja

Syöte	Metaanintuottopotentiaali m ³ /CH ₄ /t VS	Lähde
Puutarhajäte	200-500	Wellinger et al. (2013)
Ruoho	300-550	Wellinger et al. (2013)
Biojäte	500-600	Huovari et al. (2008)
Hedelmäjäte	250-500	Wellinger et al. (2013)
Vihannesjäte	230-310	Torales et al. (2013)
Ruuan tähteet	500-600	Wellinger et al. (2013)
Yhdyskuntabiojäte	350-500	Kymäläinen & Pakarinen (2015)
Ruokajäte ja ruskea vesi	540-590	Rajagopal et al. (2012a)
Jätevesiliete	400	Wellinger et al. (2013)

3.3 Prosessiolosuhteet

Biokaasuprosessissa on täyttyvä tietyt edellytykset, jotta mikro-organismit voivat hajottaa syötettä tehokkaasti. (Wellinger et al. 2013) Tällaisia edellytyksiä ovat mm. syötteen koostumus, syöttönopeus, hapettomat olosuhteet, tasainen lämpötila, optimaalinen ravinteiden saanti ja tasainen pH. (Al Seadi et al. 2008 & Wellinger et al. 2013) Reaktorin ylikuormitus, lämpötilan muutos tai suuren happimäärän pääsy reaktoriin voivat johtaa metaanintuotannon loppumiseen. (Al Seadi et al. 2008)

3.3.1 Lämpötila

Eri metanogeenit toimivat optimaalisesti kolmella eri lämpötila-alueella: 50-65 ° C, 20-40 ° C ja alle 10° C asteen lämpötilassa ja niillä toimivat mikrobilajit: termofiiliset, mesofiiliset ja psykfriiliset metanogeenit. Soveltuvimpana mesofiilisen alueen lämpötilana anaerobiseen hajotukseen pidetään 35 ° C asteen lämpötilaa. Termofiilisen alueen tehokkaimpana lämpötilana pidetään 55 ° C lämpötilaa. (Abbasi et al. 2012)

Yksi reaktorin lämpötilan valintaa ohjaava tekijä on taudinaiheuttajien riski. Mitä korkeampi reaktorin prosessilämpötila on, sitä tehokkaammin patogeenit inaktivoituvat. Korkeammassa lämpötilassa toimiva prosessi on herkempi muutoksille, jotka koskevat lämpötilaa, pH:ta ja syöttönopeutta. (Wellinger et al. 2013) Vakaan lämpötilan pitäminen reaktorissa on tärkeitä, koska äkilliset ja toistuvat lämpötilanvaihtelut vaikuttavat mikro-

organismeihin, varsinkin metanogeenihin. Prosessihäiriö voi ilmetä, kun lämpötila muuttuu yli 1 ° C päivän aikana. Yli 0,6 ° C:een lämpötilamuutoksia päivässä tulisi välttää (Turovskiy et al. 2006, mukaan Appels et al. 2008). Kohonneella prosessilämpötilalla on yleensä positiivinen vaikutus mikro-organismien aineenvaihdunnan nopeuteen, mutta se myös johtaa suurempaan vapaan ammoniakkin pitoisuuteen (Chen et al. 2008), sillä korkea prosessilämpötila edistää ammoniumin (NH₄) muuntumista ammoniakiksi (NH₃), joka taas lisää riskiä mikrobien inhibitioon (Wellinger et al. 2013). Termofiilisessä lämpötilassa on havaittu korkean vapaan ammoniakkin pitoisuuden omaavien syötteiden anaerobisen prosessin inhiboituvan helpommin ja pysyvän vähemmän vakaana mesofiiliseen prosessilämpötilaan verraten (Rajagopal et al. 2013b).

3.3.2 pH

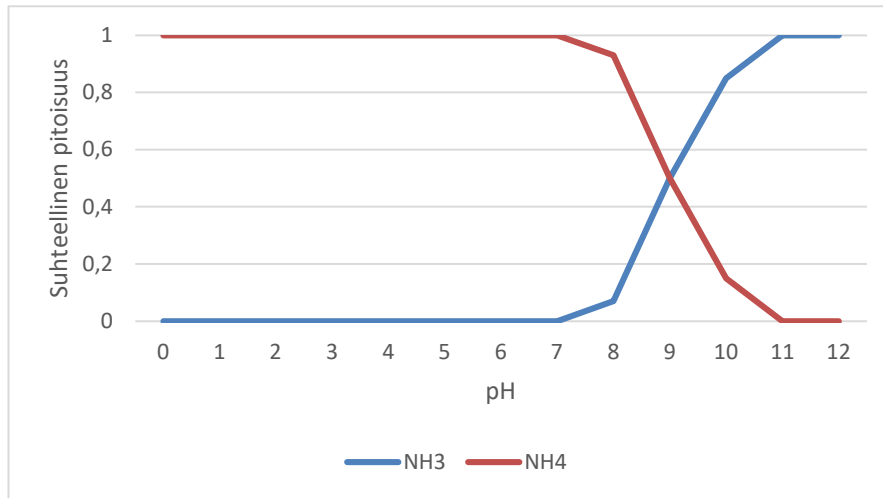
Mikrobien aktiivisuus on riippuvainen vallitsevasta pH:sta ja eri mikrobeilla on eri pH-optimit. Biokaasuprosessin alkuvaiheessa (hydrolyysi, asidogeneesi) toimiville bakteereille pH-optimi on välillä 4,5-6,5. Metanogeenit tarvitsevat korkeamman pH:n kuin 6,7 toimiakseen, mutta pH ei kuitenkaan saa olla korkeampi kuin 8,3. (Kymäläinen & Pakarinen 2015) Metanogeenien optimaalisin pH-alue on välillä 7,0-8,0 (Al Seadi et al. 2008). 7-8 välillä oleva pH-alue on myös suotuisin biokaasureaktorin toiminnalle (Kymäläinen & Pakarinen 2015) ja optimaalisin syötteen pH-arvo on 6,0 - 7,0 välillä (Abbasi et al. 2012). Erilaisten syötteiden pH-arvoja on esitetty Taulukossa 5.

Taulukko 5 Eräiden syötteiden pH-arvoja

Syöte	pH	Lähde
Musta vesi	7,9-8,7; 8,6-8,8; 7,7; 8,1	Cunha et al. (2018), Graaff et al. (2010), Wendland (2009), Tervahauta et al. (2014)
Ruskea vesi	6,7; 6,7-8,3	Rajagopal et al. (2013a), Lavagnolo et al. (2017)
Keltainen vesi	8,5-8,7	Lavagnolo et al. (2017)
Biojäte	4-6; 4,4; 5,06	HSY (2011), Kujawa- Roeleveld et al. (2005), Koch et al. (2016)
Keittiöjäte	5,01-5,15; 5,2-5,5	Wang et al. (2014), Lavagnolo et al. (2017)
Vihannesjäte	6	Torales et al. (2013)

Syötteen pH-arvo vaikuttaa metanogeenisten mikro-organismien kasvuun ja eräiden anaerobiselle prosessille tärkeiden yhdisteiden, kuten ammoniakkin, sulfidien ja orgaanisten

happojen olomuotoon. (Al Seadi et al. 2008). pH:n vaikutusta ammoniakkin ja ammoniumin esiintymiseen on esitetty Kuvassa 7. pH:n noustessa yli 8:n, alkaa ammoniakkin pitoisuus kasvaa ja ammoniumin pitoisuus vuorostaan laskee.



Kuva 7 pH:n vaikutus NH_3 ja NH_4 pitoisuuksiin (mukaillen Kymäläinen & Pakarinen 2015)

Korkea ammoniakkipitoisuus, erityisesti vapaan ammoniakkin pitoisuus, aiheuttaa inhibition anaerobiseen prosessiin. VFA:n kertyminen voi laskea pH-arvoa. Systeemin puskurikapasiteetti voi estää pH-muutoksia tiettyyn tasoon asti. Puskurikapasiteetin ylittyminen voi tuoda voimakkaita muutoksia pH-arvoihin, minkä seurauksena prosessi voi inhiboitua. (Al Seadi et al. 2008)

Alipainekäymälöiden musta vesi sisältää ammoniakkia. Alipainekäymälöistä peräisin oleva musta vesi sisältää enemmän ammoniakkia suuremman huuhteluveden omaaviin järjestelmiin nähden. Korkea ammoniakkipitoisuus voi yhdessä korkean pH:n kanssa muodostaa vapaata ammoniakkia, mikä voi aiheuttaa epävakautta anaerobisessa käsittelyjärjestelmässä. (Gao et al. 2018)

3.3.3 Ravinteet

Mikroelementit (hivenaineet), kuten rauta, nikkeli, koboltti, seleeni, molybdeeni tai volframi, ovat yhtä tärkeitä anaerobisen hajoamisprosessin mikro-organismien kasvulle ja selviytymiselle kuin makroelementit hiili (C), typpi (N), fosfori (P) ja rikki (S). (Al Seadi et al. 2008) Koska anaerobiset mikro-organismit tarvitsevat tiettyjä perusaineosia aineenvaihduntaansa, on yleistä sekoittaa useampaa kuin yhtä syötettä (yhteismädätys). Tämän tavoitteena on saada tasapainoinen syötekoostumus ja synerginen vaikutus prosessin vakauden parantamiseen ja korkeampaan metaanin saantoon (Angelidaki 2002, Wellinger et al. 2013 mukaan)

Hiili-typpisuhteita orgaanisessa materiaalissa kuvataan C/N-suhteella. Optimaalinen C/N-suhde anaerobisessa mädätyksessä on 20-30. (Abbasi et al. 2012) C/N-suhteen ollessa liian pieni, typpeä vapautuu ja muodostuu ammoniakkia, minkä seurauksena syötteen pH alkaa nousemaan. pH:n nousu yli 8,5:een vaikuttaa epäsuotuisasti metanogeeneihin. (Abbasi et al. 2012) Korkea C/N-suhde vuorostaan voi aiheuttaa typen puutetta mikrobeille. On myös huomioitava, että hiili ja typpi voivat olla eri tavoin sitoutuneita syötteessä ja niiden käytettävyys mikrobeille vaihdella, minkä vuoksi C/N-suhde ei anna täydellistä kuvaa biokaasuprosessin toiminnasta. (Kymäläinen & Pakarinen). Eräiden syötteiden tyypillisiä C/N-suhteita on esitetty Taulukossa 6.

Taulukko 6 Eräiden syötteiden C/N-suhteita

Syöte	C/N-suhde	Lähde
Ihmisen eritteet, ulosteet	8	Abbasi et al. (2012), Vico & Artemio (2017)
Jätevesiliete	5-16, 8,8	North Country Organics (2020), Koch et al. (2016)
Musta vesi	5,3; 5,7 (COD/N)	Wendland (2009), Kujawa-Roeleveld & Zeeman (2006)
Harmaa vesi	43,3 (COD/N)	Kujawa-Roeleveld & Zeeman (2006)
Ruoho	12-25, 9-25, 18	Al Seadi et al. (2008), North Country Organics (2020), Wellinger et al. (2013)
Hedelmäjätteet	35, 20-50	Al Seadi et al. 2008 & Wellinger et al.2013, North Country Organics 2020
Hedelmä- ja kasvisjäte	7-35	Vico & Artemio (2017)
Kasvisjäte	11-19	North Country Organics (2020)
Ruokajäte	14-16; 14,8; 17,7	North Country Organics (2020), Zhang et al. (2006), Koch et al. (2016)
Keittiöjäte	13,98	Wang et al. (2014)
Kiinteä kotitalousjäte	40	Abbasi et al. (2012)
Puutarhajäte	5-55, 125	North Country Organics 2020, Wellinger et al. (2013)
Kasvien lehdet	50-55, 40-80	Vico & Artemio 2017, North Country Organics (2020)

3.3.4 Prosessin inhibitio

Syötteenä käytetty materiaali voi sisältää aineita, jotka voivat suurina pitoisuuksina häiritä biokaasuprosessin toimintaa. Tällaisia aineita voivat olla antibiootit, desinfiointiai-

neet, kasvimyrkyt, suolat ja raskasmetallit. Prosessin toimintaa voi myös haitata aineenvaihduntatuotteet, joita ovat esimerkiksi ammoniakki, rikkivety ja rasvahapot. (Motiva 2013)

Antibioottien ja desinfiointiaineiden tarkoituksena on estää ja tuhota mikrobeja, joten niillä on myös ilmeisen haitallinen vaikutus myös anaerobiseen hajotukseen (Kymäläinen & Pakarinen 2015). Elintarviketeollisuuden jätevedet voivat esimerkiksi sisältää desinfiointiaineita. Lanta ja muut eläinjäätävät voivat vuorostaan sisältää antibiootteja (Wellinger et al. 2013)

Ammoniakki (NH_3) on tärkeä ravintoaine, jolla on suuri merkitys anaerobisessa prosessissa (Al Seadi et al. 2008). Ammoniakkia tuotetaan anaerobisessa hajotuksessa typpi-rikkaista substraateista (Wellinger et al. 2013). Pääasiallinen ammoniakin lähde on proteiinipitoiset syötteet ja urea. Ammoniakin esiintymismuodot ovat vapaa ammoniakki (NH_3, aq) ja ammoniumioni (NH_4^+). Lämpötila ja pH vaikuttavat niiden suhteelliseen määrään. (Kymäläinen & Pakarinen 2015) Korkea lämpötila lisää ammoniumin (NH_4^+) muuntumista ammoniakiksi (NH_3) (Wellinger et al. 2013). pH:n ylittäessä 8:n, alkaa ammoniakin pitoisuus kasvaa voimakkaasti ja ammoniumin pitoisuus vuorostaan laskee (Kuva 7). Liian korkea ammoniakin pitoisuus, varsinkin ionisoitumattoman vapaan ammoniakin pitoisuus, voi johtaa prosessin inhibitioon. Ammoniakin inhiboidessa prosessia, VFA-pitoisuuden nousu voi johtaa pH-arvon laskuun. Tämä voi vähentää ammoniakin vaikutusta, joka johtuu vapaan ammoniakin pitoisuuden vähenemisestä. (Al Seadi 2008) Vapaan ammoniakin, VFA: n ja pH: n välinen vuorovaikutus voi johtaa estettyyn vakaaseen tilaan, jossa prosessi toimii vakaasti, mutta pienemmällä metaanisaannolla (Chen et al. 2008).

Ammoniakki on välttämätön ravintoaine anaerobisille mikrobeille ja noin 200 mg/l ammoniakkitypen kokonaispitoisuutta (TAN, total ammonia nitrogen) pidetään hyödyllisenä anaerobiselle prosessille. Kuitenkin suuret TAN-pitoisuudet heikentävät mikrobien toimintaa. (Liu & Sung 2002) Kirjallisuudessa on esitetty laaja-alaisesti, 1,7-14 g/l välillä oleva TAN-pitoisuus aiheuttaa 50% metaanintuotannon vähenemisen (Chen et al. 2008). Ammoniakki-inhibitioon johtavia pitoisuuksia on esitetty Taulukossa 7, jossa vaihteluvälinä on 1,5-8,5 g $\text{NH}_4\text{-N/l}$. (Gao et al. 2019) tutkimuksessa suoritettiin BMP-koee, jonka mukaan kohonnut vapaa ammoniakin pitoisuus, joka oli suurempaan kuin 205 mg/l, vaikutti heikentävän mustan veden anaerobista hajoamista. Liuennut NH_3 inhiboi mikrobitoimintaa pienemmissä pitoisuuksissa kuin NH_4^+ . Ammoniakki-inhibiatio kohdistuu suureksi osaksi metanogeeneihin, mikä johtaa prosessin toiminnan häiriintymiseen. (Kymäläinen & Pakarinen 2015)

Rikkivetyä (H_2S) muodostuu rikkiyhdisteiden anaerobisessa hajoamisessa. Ammoniakin tapaan dissosioitumattomalla muodolla (H_2S , aq) on inhiboiva vaikutus anaerobisessa prosessissa. Lisäksi S^{2-} tiedetään saostavan useita metalli-ioneja, millä saattaa olla negatiivinen vaikutus hivenaineiden biologiseen saatavuuteen. (Wellinger et al. 2013)

Pienissä ja keskisuurissa pitoisuuksissa monilla kevytmetalli-ioneilla ei ole inhiboivaa vaikutusta anaerobiseen hajoamiseen (Wellinger et al. 2013). Kuitenkin natrium-, kalium-, magnesium-, kalsium- ja alumiini-ionit saattavat olla inhiboivia korkeissa pitoisuuksissa (Chen et al. 2008). Natrium-, kalium-, kalsium- ja magnesiumioneille vahvasti inhiboiva pitoisuus on esitetty Taulukossa 7 ja on 3000-12000 mg/l. Pitoisuuden ollessa 75-400 mg/l on pitoisuudella stimuloiva vaikutus (Latvala 2009). Raskasmetallit, kuten kupari, nikkeli, koboltti, sinkki ja lyijy ovat pienissä pitoisuuksissa välttämättömiä bakteerin kasvulle, mutta suurissa pitoisuuksissa niillä on toksinen vaikutus (Abbasi et al. 2012).

Pitkäketjuiset rasvahapot muodostuvat anaerobisessa prosessissa rasvojen hajoamistuotteina. Suuret LCFA:n pitoisuudet inhiboivat metanogeeniä ja muita mikrobeja. LCFA-inhibitio on tyypillistä syötteen ollessa rasvapitoista (Kymäläinen & Pakarinen 2015)

Anaerobisen prosessin vakaus heijastuu välituotteiden, kuten VFA:n pitoisuuteen (Al Seadi et al 2008). VFA:t ovat lyhytketjuisia haihtuvia rasvahappoja ja niitä muodostuu myös metanogeenien aktiivisuuden heikentyessä (Kymäläinen & Pakarinen 2015). VFA:t ovat acidogeneesin aikana tuotettuja välituotteita, joita ovat asetaatti, propionaatti, butyraatti, laktaatti. Useimmiten anaerobisen prosessin epävakaas johtaa VFA:n kertymiseen reaktorissa, mikä voi johtaa pH-arvon laskuun. (Al Seadi et al. 2008) Keittiöjätteen anaerobisessa prosessissa on havaittu jyrkkiä pH-laskuja, mitkä johtuvat nopean acidogeneesin ja metanogeneesin välillä vallinneesta epätasapainosta johtuvasta haihtuvien rasvahappojen kertymisestä (Gao et al. 2015). VFA:n kertymistä ei kuitenkaan aina voi ilmaista pH-arvon laskulla syötteen mahdollisen puskurointikyvyn takia. Eläimen lannalla on korkea alkaliteetti, minkä vuoksi VFA:n kertyminen tulee ylittää tietty taso ennen kuin tämä voidaan havaita pH:n alenemisen myötä ja siinä vaiheessa reaktorin VFA-pitoisuus voi olla niin korkea, että anaerobinen prosessi olisi jo vahvasti inhiboitunut (Al Seadi et al. 2008) VFA:n kasvu indikoi reaktorin orgaanisen kuormituksen olevan liian suuri. Rasvahapot inhiboivat mikrobitoimintaa ja reaktorin toiminta alkaa heikentyä. (Latvala 2009)

Taulukko 7 Anaerobista hajoamista inhiboivien yhdisteiden pitoisuuksia

Inhibitio	Pitoisuus	Lähde
Ammoniakki	1,5-3,0 g NH ₄ -N/l; 5,0 g NH ₄ -N/l; 8,5 g NH ₄ -N/l	Bischofsberger et al. (2005); Braun (1982); Speece (1996), Wellinger et al. (2013) mukaan
VFA	Tyypillinen kokonais-VFA-pitoisuus satoja mg/l. Häiriötilanteessa tuhansia mg/l. 1500-2000 mg/l inhiboiva pitoisuus	Kymäläinen & Pakarinen (2015) Trabold & Babbitt (2018)
Natrium, kalium, kalsium, magnesium	3000-12000 mg/l	Latvala (2009)
Sulfidi	100-800 mg/l	Parkin et al. (1990), Chen et al. (2008) mukaan
Liuennut sulfidi	50-400 mg/l	Parkin et al. (1990), Chen et al. (2008) mukaan
Metallit	Vaihtelevia pitoisuuksia. Muutama kymmenen mg/l tai muutama sata mg/l.	Kymäläinen & Pakarinen (2015)

3.4 Biokaasuprosessi

Biokaasureaktorin tilavuus suhteutetaan syötteen määrään ja tärkeimpien substraattien hajoamisasteeseen (Wellinger et al. 2013). Biokaasusta muodostuvaa energiaa ja käsitellyn lietteestä talteen otettua lämpöä käytetään yleensä reaktorin lämmittämiseen. Märkäprosessin lämmitykseen esimerkiksi kuluu noin 10-40 % muodostetusta biokaasun energiasta. (Latvala 2009).

Mädätysyksikkö on biokaasulaitoksen tärkein osa, sillä siellä tapahtuu mikrobiologinen toiminta ja siellä orgaaninen materiaali muuntuu biokaasuksi. Mädätysyksikkö koostuu yhdestä tai useammasta reaktorista mukaan luettuna syöttö-, sekoitus- ja lämmitysjärjestelmät. Esi- ja jälkireaktori saattavat olla myös osana prosessia. Laajoja teknologisia valintoja ohjaavat pääosin syötteen ominaisuudet, kuten esimerkiksi kuiva-ainepitoisuus, hajoamisnopeus, epäpuhtaudet ja inhibitiot. Biokaasuprosessivaihtoehdot voivat vaihdella syöttöjärjestelmään, reaktorin tyyppiin, reaktorin lämpötilaan, vaiheiden määrään ja sekoitusjärjestelmään liittyen (Wellinger et al. 2013).

Esikäsitelyssä voidaan poistaa syötteestä epäpuhtauksia hygienisoinnin ja sterilisoinnin avulla, muokata syötteestä paremmin käsiteltävä murskaamalla syöte tiettyyn palakokoon tai homogenisoida syöteseos. Syöteseoksen kuiva-ainepitoisuus ja orgaaninen kuorma voidaan myös säätää sopivalle tasolle. Esikäsitelytekniikan valintaan vaikuttaa käytettävän syötteen ja prosessin vaatimustaso, mutta on myös huomioitava jatkokäsittelyn asettamat vaatimukset esikäsitelyn tarkkuudelle ja käsittelyjäännöksen laadulle.

(Latvala 2009). Esikäsittelytekniikat voidaan jakaa kolmeen eri periaatteeseen: fysikaalisiin, kemiallisiin ja biologisiin (Wellinger et al. 2013). Esikäsittelynä voidaan käyttää myös yhdistettyjä esikäsittelytekniikoita (Mudhoo 2012).

Tietyt syötteet voivat tarvita hygienisoinnin tai steriloinnin (Latvala 2009). Laitoksia, jotka käsittelevät eläimistä saatavia sivutuotteita, koskee sivutuoteasetuksen (EY N:o 1069/2009) mukainen hyväksymismenettely. Hygienisoiva käsittely vaaditaan sivuoteasetuksen mukaisessa laitoksessa. Hygienisointi tapahtuu suljetussa prosessissa enintään 12 mm palakoon materiaaleille vähintään 70 ° C asteen lämpötilassa vähintään tunnin ajan. Toimivaksi todennettua validoitua hygienisoivaa käsittelyä on myös mahdollista käyttää vaihtoehtoisesti. Ainostaan vähäriskisiä sivutuotteita, kuten lantaa ja ruokajätettä, käsittelevien laitosten käsittelyvaatimuksista voidaan poiketa Ruokaviraston luvalla. Sivuoteasetuksen luokan 2 tartuntavaaran sisältävät sivutuotteet on painesteriloitava ennen kuin ne voidaan toimittaa lannoitevalmisteita valmistavaan laitokseen. (Ruokavirasto 2019a &b) Sterilointi suoritetaan ainakin 20 minuutin ajan 133° C asteen lämpötilassa ja 3 barin paineessa (Latvala 2009)

Syöttöjärjestelmän tarkoituksena on tuoda substraatti aerobisesta varastopaikasta anaerobiseen mädätysreaktoriin. Syöttö voi olla ei jatkuvaa (panosreaktorit) tai jatkuvaa tai osittain jatkuvaa (tulppavirtaus tai CSTR-reaktorit). (Wellinger et al. 2013) Biokaasureaktorin sisällä olevaa syöteseosta tulisi sekoittaa, koska sekoitus parantaa kontaktia syöttömateriaalin ja mikrobien välillä. Sekoitus mahdollistaa myös lämmön tasaisen jakautumisen reaktorissa. Sekoituksen myötä voidaan estää inhibitioita ja pintakerroksen kovettumista, mutta sen avulla saadaan myös otettua paremmin talteen biokaasua. Sekoitukseen voidaan käyttää esimerkiksi pystyakseliin kiinnitettyä hidasta lapasekoitinta, moottoroitua nopeaa lapasekoitinta tai kaasusekoitusta. Kaasusekoituksen toimintaperiaatteena on pumpata reaktorin alaosaan prosessissa syntynyttä biokaasua, joka sekoittaa reaktorin massaa ylös noustessaan. (Latvala 2009) Sekoitujärjestelmänä kiintoainepitoisille materiaaleille toimivat mekaaniset sekoittimet, kun taas alhaisimmilla kiintoainepitoisuuksilla sekoitus voidaan tehdä mekaanisesti, hydraulisesti tai pneumaattisesti (Wellinger et al. 2013)

Useimmat reaktorit toimivat yksivaiheisesti eli kaikki mikrobiologiset vaiheet tapahtuvat samassa säiliössä. Kaksivaiheisessa prosessissa hydrolyysivaihe tapahtuu erillisessä säiliössä. Kaksivaiheisessa systeemissä pystytään optimoimaan eri vaiheiden pH:ta, lämpötilaa ja viipymäaika, minkä vuoksi saavutetaan parempi hajoamiskinetiikka. Kaksivaiheinen järjestelmä on soveltuva substraateille, joilla on korkea sokeri-, tärkkelys- tai proteiinipitoisuus. (Wellinger et al. 2013)

Biokaasuprosessi voidaan operoida kolmella eri lämpötila-alueella. Psykrofiilinen reaktori toimii 10-25° C asteen välisellä lämpötila-alueella, mesofiilinen 25-45° C asteen välillä ja termofiilinen 50-58° C asteen välillä. Psykrofiilista lämpötilaa käytetään reaktoreissa, joissa ei ole lämmitystä. Hajoaminen psykrofiilisessä lämpötilassa on kuitenkin liian hidasta korkean hyötysuhdevaatimuksen reaktoreille. Termofiilista lämpötilaa käytetään usein syötteille, joilla on hygieeninen riski. Tällaisia ovat esimerkiksi ruokajätteet. Termofiilinen prosessi vaatii kuitenkin eniten energiaa prosessilämpötilansa vuoksi. (Wellinger et al. 2013) Termofiilinen käsittely mahdollistaa korkeamman kuormituksen ja nopeamman syötteen käsittelyajan (Latvala 2009). Lyhyt viipymäaika ja pienempi vaadittu reaktoritilavuus ovat termofiilisen prosessin etuja. Mesofiilista reaktorin lämpötilaa käytetään eniten. Mesofiilisessä lämpötilassa saavutetaan tyydyttävä viipymäaika ja energiantarve on kohtalainen. (Wellinger et al. 2013) Mesofiilinen lämpötila ei ole herkkä lämpötilan vaihteluille, ja lisälämmityksen tarve on pienempi termofiiliseen prosessilämpötilaan nähden (Latvala 2009).

3.5 Reaktorityypit

Reaktorin valintaa ohjaa syötteen ominaisuudet. Reaktorityypit jaotellaan syötemateriaalin kuiva-ainepitoisuuden pohjalta (Wellinger et al. 2013). Märkäprosessissa syötteen kuiva-ainepitoisuus on maksimissaan 10-15 % (Fardin et al. 2018). Tyypillisesti märkäprosessin kuiva-ainepitoisuus vaihtelee välillä 5-12 % (Kymäläinen & Pakarinen 2015). Kuivaprozessissa syötteen kuiva-ainepitoisuus on vähintään 15-20 % (Fardin et al. 2018). Kuivaprozessissa syötteen kuiva-ainepitoisuus voi vaihdella välillä 15-60 % (Latvala 2009).

Mädätysreaktoreita luonnehditaan syöttötavan mukaan (erä tai jatkuva) ja sekoitustyyppin mukaan (CSTR tai tulppavirtaus) (Wellinger et al. 2013). Märkäprosessi toimii yleensä jatkuvatoimisena. Kuivaprozessi on mahdollistaa toteuttaa sekä jatkuvatoimisena että panostyyppisenä (Kymäläinen & Pakarinen 2015). Jatkuvatoimisessa kuivaprozessissa syötemateriaalin kuiva-ainepitoisuus vaihtelee välillä 20-40 % ja panostyyppisessä kuivaprozessissa kuiva-ainepitoisuus on enimmillään 50% (Latvala 2009).

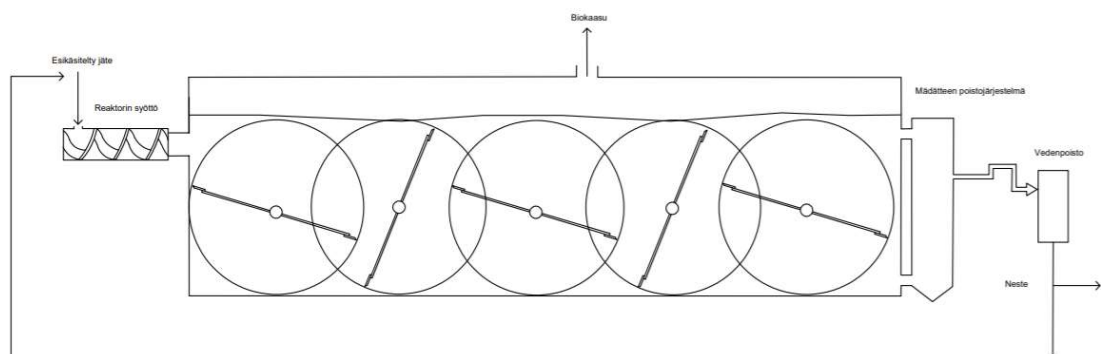
Kiintoainepitoisille syötteille käytetään usein täyssekoitus- tai tulppavirtausreaktoria (Kymäläinen & Pakarinen 2015). Tulppavirtausreaktoreita käytetään kiinteillä syötemateriaaleilla, joiden kuiva-ainepitoisuus reaktoriin sisään tullessa on yli 20 %. Jatkuvatoimiset reaktorit ovat joko tulppavirtaus tai CSTR-tyyppisiä reaktoreita. (Wellinger et al. 2013). Jätevedelle soveltuvia reaktoreita ovat korkeakuormitteiset reaktorityypit, joihin lukeutuu lietepatjareaktorit (UASB, upflow anaerobic sludge blanket) ja kantaja-ainereaktorit (Kymäläinen & Pakarinen 2015).

3.5.1 Panostoiminen reaktori

Panostoimiset reaktorit ovat yleensä autotallityyppisiä järjestelmiä kiinteille syötteille (Wellinger et al. 2013). Panostoiminen reaktori on soveltuvin kuivämädätykseen. Kuivämädätys ei märkämädätyksen tapaan tarvitse sekoitusta (Abbasi et al. 2008) Koska sekoitusta ei ole, epäpuhtaudet ja kuitusubstraatit eivät häiritse prosessia (Wellinger et al. 2013). Toimintaperiaatteena panostoimisessa reaktorissa on, että reaktoriin lastataan tuore syöte-erä, jonka annetaan hajota anaerobisesti. Mädätyksen jälkeen koko erä poistetaan reaktorista. Poiston jälkeen reaktoriin laitetaan uusi syöte-erä, joka taas poistetaan kokonaan mädätyksen jälkeen. (Abbasi et al. 2008) Mikro-organismien leviäminen tapahtuu reaktorin katosta tiputtavan veden avulla. Rakennemateriaalit, kuten puuhake ja oksat auttavat veden tehokkaaseen imeytymiseen. (Wellinger et al. 2013)

3.5.2 Tulppavirtausreaktori (plug flow)

Tulppavirtausreaktori on jatkuvatyypinen vaakasuorassa oleva reaktori, jonka prosessilämpötila on 35° C ja 55° C välillä ja hydraulinen viipymäaika on 15-20 päivää. Reaktorin syötteen kuiva-ainepitoisuuden on oltava vähintään 10-15 %. (Fardin et al. 2018) Tulppavirtausreaktorin optimi kuiva-ainepitoisuus on 30 %. Reaktorina toimii yleensä vaakatasossa oleva teräs- tai betoniputki. Putken sisällä voi olla ruuvi tai muu tekniikka, joka siirtää materiaalia eteenpäin putkessa samalla sekoittaen materiaalia. (Latvala 2009) Syöte virtaa hitaasti tulopuolelta poistopuolelle muodostaen reaktorin läpi virtaavaan tulppavirtauksen (Abbasi et al. 2008). Materiaalista muodostuva biokaasu otetaan talteen reaktorin yläosasta. Rejektivettä tai käsittelyjäännöstä kierrätetään loppupäästä alkupäähän mikrobiympiksi. (Latvala 2009). Kuvassa 8 on esitetty tulppavirtausreaktorin periaate.

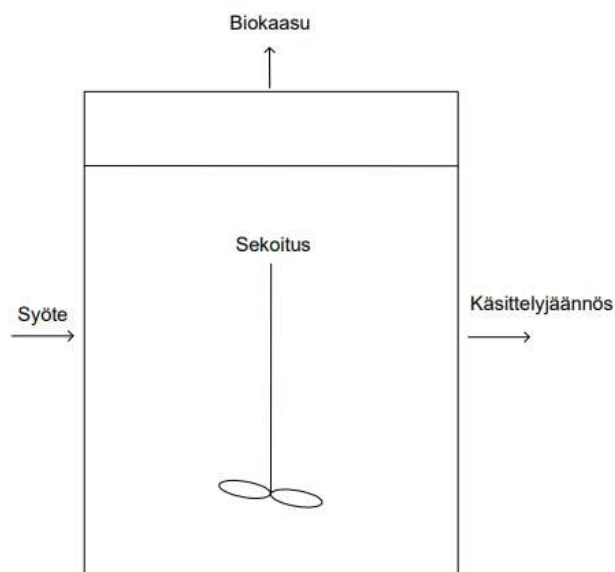


Kuva 8 Tulppavirtausreaktori (mukaillen Logan & Visvanathan 2019, Fagbongbe et al, 2015)

3.5.3 Täyssekoitusreaktori (CSTR)

Jatkuvatoiminen, täyssekoitteinen reaktori (CSTR, completely stirred tank reactor) on yleisin märkämädätysreaktorityyppi (Kymäläinen & Pakarinen 2015). Prosessilämpötila on 20 °C ja 37 °C välillä ja hydraulinen viipymäaika on 20-30 päivää (Fardin et al. 2018). Tyypillisesti CSTR-reaktorin orgaaninen kuormitus on 2-3 kg VS/m³ pv (Wellinger et al. 2013). Syöttö tapahtuu esimerkiksi kerran tunnissa tai vuorokaudessa. (Latvala 2009). Reaktori on tyypillisesti vertikaalinen säiliö, jossa johdettu syöte sekoitetaan ja lämmitetään. (Fardin et al. 2018).

CSTR-tyyppisen reaktorin syötemateriaali on yleensä kuiva-ainepitoisuudeltaan alle 15 %, minkä vuoksi materiaali on mahdollista pumpata sisälle reaktoriin ja ulos reaktorista. Matala kuiva-ainepitoisuus mahdollistaa myös reaktorin sisällön tehokkaan sekoituksen. (Kymäläinen & Pakarinen 2015) CSTR-reaktorit toimivat parhaiten, kun syötteen kuiva-ainepitoisuus on 3-6 %. Sekoitus voidaan suorittaa kaasun kierrätyksellä, mekaanisilla potkureilla tai nesteen kierrätyksellä. Sekoitus voi tapahtua jatkuvasti tai ajoittain. (Fardin et al. 2018) Reaktorissa muodostuvan käsittelyjäännöksen poisto tapahtuu myös säännöllisesti ja pääsääntöisesti ennen syöttöä, jotta ei muodostu oikovirtausta, jossa käsittelemätön materiaali poistettaisiin suoraan reaktorista. (Latvala 2009). Tämän reaktori-tyypin suurimpana haittapuolena on aktiivisen biomassan poistuminen jatkuvasti järjestelmästä, mikä johtaa pitkään retentioaikaan (Wang 2010b). Kuvassa 9 on esitetty CSTR-tyyppisen reaktorin toimintaperiaate.



Kuva 9 CSTR-reaktori (mukaillen Kymäläinen & Pakarinen 2015)

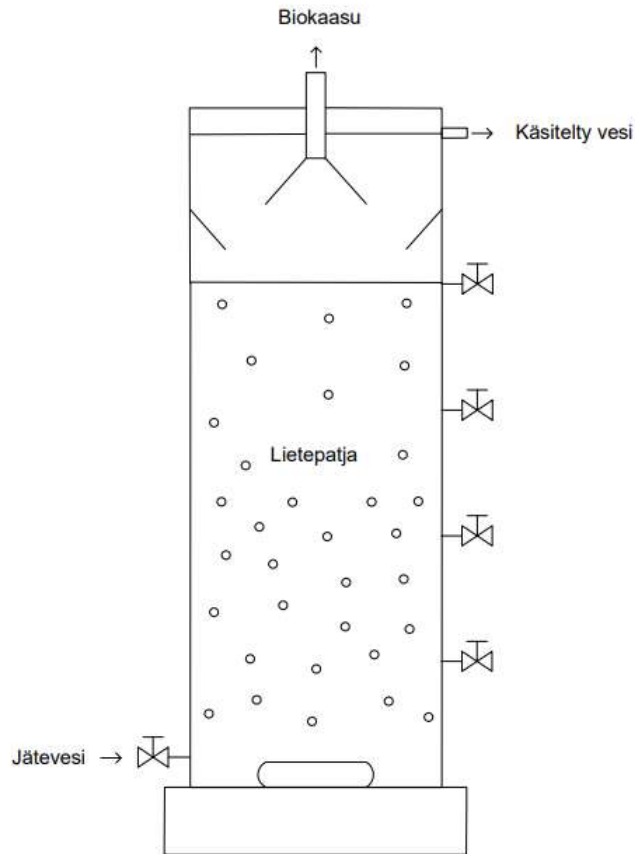
3.5.4 Anaerobiset reaktorit jätevesien käsittelyyn

Jätevedelle soveltuvia reaktoreita ovat korkeakuormitteiset reaktorityypit, joihin lukeutuu lietepatjareaktorit (UASB, upflow anaerobic sludge blanket), kantaja-ainereaktorit (Kymäläinen & Pakarinen 2015), anaerobiset suodattimet ja leijupetireaktorit. UASB-reaktoreita käytetään maailmanlaajuisesti erilaisten jätevesien käsittelyyn (Kujawa-Roeleveld & Zeeman 2006)

Granuloitumiseen perustuviin lietepohjaisiin anaerobisiin reaktoreihin lukeutuu esimerkiksi UASB- ja EGSB- reaktorit (Wang et al. 2010). UASB-reaktori muodostuu säiliöstä, jonka alaosaan johdetaan jätevettä, joka virtaa reaktorin alaosasta ylöspäin. Lietepatjassa on mikrobeista muodostuvia granuloita, mikro-organismien keskittymiä, jotka painonsa vuoksi eivät huuhtoudu ylöspäin menevän virtauksen mukana. (Tilley et al. 2014) Granuloiden viipymäaika reaktorissa on pidempi kuin sinne johdetun jäteveden (Kymäläinen & Pakarinen 2015). Lietekerroksen mikro-organismit hajottavat orgaanisia yhdisteitä ja muodostuu kaasuja (metaani ja hiilidioksidia). Nousevien kuplien avulla liete sekoittuu. Nouseva kaasu kerätään reaktorin yläosasta kaasun keräykseen. Selkeytynyt jätevesi johdetaan pois reaktorin yläosasta (Tilley et al. 2014). UASB-järjestelmissä on vähän mekaanisia komponentteja, mikä helpottaa niiden käyttöä ja ylläpitoa. UASB-järjestelmien kriittinen piste on kaasun, kiinteän aineen ja nesteiden erotuksessa. (Wang et al. 2010b). Kuvassa 10 on esitetty UASB-reaktorin toimintaperiaate. UASB-septisäiliö on jatkuvatoiminen reaktori nesteen suhteen, mutta kertyvä kiintoaineiden suhteen. UASB-säiliössä yhdistyy UASB-reaktorin ja tavanomaisen septisäiliön ominaisuudet. Ylävirtaustila mahdollistaa paremman suspendoituneiden kiintoaineiden poistamisen ja liuenneiden komponenttien paremman biologisen muuntumisen, kuten UASB-reaktorissa. Kiintoaineiden kertyminen on septisen säiliön toiminnan mukaista. (Kujawa-Roeleveld et al. 2006)

EGSB (Expanded granular sludge bed) on UASB-yksikön omaava reaktori, jossa on laajentuva lietepeti. EGSB-yksikössä käytetään suurta ylöspäin suuntautuvaa virtausnopeutta lietekerroksen laajentamiseksi ja paremman biomassan ja substraatin kontaktin mahdollistamiseksi. Tämä saavutetaan lisäämällä reaktorin korkeuden ja halkaisijan suhdetta ja kierrätyksen avulla. Anaerobisen lietepetireaktorin, erityisesti EGSB:n, etuihin kuuluu reaktorijärjestelmän nopea käynnistysaika ja käyttömahdollisuus erityyppisillä jätevesillä. EGSB järjestelmä soveltuu hyvin mataliin lämpötiloihin (10°C), mutta myös korkeisiin lämpötiloihin. Sillä on myös suuri hyötysuhde suurilla lastausnopeuksilla ja sitä voidaan käyttää hankalille ja myrkyllisille syötteille. (Wang et al. 2010b)

Kantaja-ainereaktoreissa mikro-organismit ovat kiinnittyneet kantaja-aineeseen ja niiden viipymä reaktorissa on myös pidempi jätevedeen nähden. (Kymäläinen & Pakarinen 2015)



Kuva 10 UASB-reaktori (mukailen De Graaff et al. 2010)

3.5.5 Kertymäreaktori (AC, accumulation system)

AC- järjestelmässä anaerobinen hajotus ja lietteen/kiintoaineen ja jäteveden varastointi yhdistetään yhteen reaktoriin (Elmitwalli et al. 2011). Järjestelmälle on ominaista jatkuva jäte(veden) syöttö, mutta lietettä ei muodostu päivittäin. Liete otetaan talteen reaktorin tyhjennyksen yhteydessä, kun varastointiaika on saavutettu. Osa lietteestä jätetään ympiksi seuraavaa mädätysjaksoa varten (Kujawa-Roeleveld et al. 2006).

AC-järjestelmää voidaan pitää sopivana vaihtoehtona paikan päällä tapahtuvaan kon-sentroituneen jäte(veden) käsittelyyn (Elmitwalli et al. 2011). Järjestelmässä voidaan yh-distää varastointi ja anaerobinen hajotus ympäristön lämpötiloissa. (Elmitwalli et al. 2006).

3.6 Mustan veden ja keittiöjätteen anaerobinen käsittely

Taulukossa 8 on esitetty mustan veden, mustan veden ja keittiöjätteen, ja ruskean veden ja keittiöjätteen anaerobiseen käsittelyyn käytettyjen reaktorien koeajojen tuloksia. Mustalle vedelle tai sen seokselle toisen syötteen kanssa on anaerobisen käsittelyn järjestelminä käytetty CSTR-reaktoria, AC-reaktoria, UASB-reaktoria tai UASB-septisäiliötä. Myös muita tekniikoita on käytetty tai testattu, esimerkiksi Van Voorthuizen et al. (2008) tutkimuksessa on tutkittu UASB + membraani -tekniikan soveltuvuutta mustalle veden anaerobiseen käsittelyyn.

AC-järjestelmällä on verraten pitkä hydraulinen viipymäaika verraten CSTR- ja UASB-järjestelmien hydraulisiin viipymäaikoihin. Taulukossa 8 on esitetty AC-järjestelmän hydrauliseksi viipymäajaksi 105-280 päivää, CSTR-reaktorille 10-20 päivää, UASB-septisäiliölle 29 päivää, UASB-reaktorille 8,7-9,3 päivää ja UASB-membraani-järjestelmälle 12 tuntia.

Reaktorilämpötiloista korkein on ollut CSTR-reaktorilla ja UASB-membraani-järjestelmällä lämpötilan ollessa 37 °C. UASB- ja AC-reaktorien lämpötila on suoritettu 10-25 °C lämpötiloissa. UASB-tekniikkaan perustuvilla järjestelmillä on saavutettu korkeimpia COD-poistumia (Luostarinen & Rintala (2004) UASB-septisäiliö 94 % ja UASB-reaktori Tervahauta (2014) 90 %).

Taulukko 8 Mustan veden ja keittiöjätteen anaerobisen käsittelyn reaktorikoeajoja ja tuloksia

Syöte	Reaktori	HRT (pv)	T (°C)	OLR (kgCOD/m ³ /pv)	COD poisto (%)	Lähde
Musta vesi	CSTR	20	37	0,5	61	Wendland et al. (2007)
Musta vesi ja keittiöjäte	CSTR	20	37	1,0	71	Wendland et al. (2007)
Musta vesi ja keittiöjäte	CSTR	15	37	1,0	75	Wendland et al. (2007)
Musta vesi ja keittiöjäte	CSTR	10	37	1,0	50	Wendland et al. (2007)
Musta vesi	AC	105-150	20	0,3	80	Kujawa- Roeleveld et al. (2006)
Ruskea vesi ja keittiöjäte	AC	115-280	20	0,1-0,3	80	Kujawa- Roeleveld et al. (2006)
Musta vesi	UASB-septi	29	15	0,3-0,4	61	Kujawa- Roeleveld et al. (2005) & (2006)
Musta vesi	UASB-septi	29	25	0,3-0,4	78	Kujawa- Roeleveld et al. (2005) & (2006)
Musta vesi ja keittiöjäte	UASB-septi	29	25		82	Kujawa- Roeleveld et al. (2005)
Musta vesi	UASB-septi	4,4 + 1,4	10	0,3	94	Luostarinen & Rintala (2004)
Musta vesi	UASB-reaktori	9,3	25	0,9	90	Tervahauta et al. (2014)
Musta vesi	UASB-reaktori	8,7	25	1,0	78	De Graaff et al. (2010)
Musta vesi	UASB + memb	12h	37		91	Van Voorthuizen et al. (2008)

Taulukossa 9 on vertailtu mustan veden ja keittiöjätteen reaktorikoetuloksia CSTR-tyyppisellä reaktorilla eri hydraulisilla viipymäajoilla. Mustan veden ja keittiöjätteen metaanintuottopotentiali on ollut 20 päivän hydraulisella viipymäajalla (Taulukko 9) hieman korkeampi (270 l/CH₄/kg COD) kuin pelkän mustan veden metaanintuottopotentiali (240

l/CH₄/kg COD) 20 päivän hydraulisella viipymääjällä. Mustan veden ja keittiöjätteen korkeimmat metaanintuotot (270-280 l/CH₄/kg COD) on saavutettu 15-20 päivän hydraulisilla viipymääjoilla, kun taas 10 päivän hydraulisella viipymääjällä metaanintuotto on ollut matalampi eli 205 l/CH₄/kg COD.

Taulukko 9 Mustan veden ja keittiöjätteen metaanintuottopotentiaaleja mesofiilissä CSTR-reaktorissa (Wendland et al. 2007)

Syöte	Metaanintuottopotentiaali (l/CH ₄ /kg COD)	HRT (pv)
Musta vesi	240	20
Musta vesi + keittiöjäte	270	20
Musta vesi + keittiöjäte	280	15
Musta vesi + keittiöjäte	205	10

3.7 Keittiöjätteen anaerobinen käsittely

Ruokajätteen reaktoriajotuloksia CSTR-tyyppiselle reaktorille on esitetty Taulukossa 10. Hydraulinen viipymäaika on ollut hieman pidempi (HRT 27-80 päivää), kun syötteenä on käytetty ruokajätettä. Mustalla vedelle ja mustalle vedelle ja keittiöjätteelle CSTR-tyyppisellä reaktorilla hydraulinen viipymäaika on ollut 10-20 päivää (Taulukko 8). Pelkällä ruokajätteellä on käytetty myös korkeampia prosessilämpötiloja, termofiilistäkin reaktorilämpötilaa, lämpötilojen vaihdellessa 36-56 °C välillä. Mustalla vedellä ja mustan veden ja keittiöjätteen seoksella vastaavasti reaktorilämpötiloina CSTR-tyyppistä reaktoria käytettäessä oli 37 °C.

Taulukko 10 Ruokajätteen reaktoriajotuloksia

Syöte	Metaanintuottopotentiaali (l/CH ₄ /kg VS)	HRT (pv)	Lpt (°C)	OLR (kg VS/m ³ pv)	VS vähenemä (%)	Reaktori	Lähde
Ruokajäte	402	80	42	3	e.m.	CSTR / täysmittakaavainen	Banks et al. (2011)
Ruokajäte	390	32	37	4	67	CSTR / pilottimitakaavainen	Banks et al. (2008)
Ruokajäte	425	30	36	2	84	CSTR / laboratoriomittakaavainen	Zhang et al. (2012)
Ruokajäte	410	27	56	4	70	CSTR / pilottimitakaavainen	Banks et al. (2008)

4. MATERIAALIT JA MENETELMÄT

Tämä työ koostui kahdesta kokeellisesta työosuudesta – laboratoriossa suoritetusta yhden kuukauden mittaisesta panoskokeesta (BMP-kokeesta) ja kolmen kuukauden mittaisesta reaktorijosta pilottimittakaavassa biokaasureaktorilla. Panoskokeella testattiin mustan veden ja keittiöjätteen metaanintuottopotentiaaleja ja reaktorijolla testattiin pilottimittakaavassa mustan veden ja keittiöjätteen seoksen biokaasun tuotantoa ja toimivuutta CSTR-tyyppisessä biokaasureaktorissa.

Tutkimuksen reaktorikoeajo, mustan veden ja osittain keittiöjätteen keräys suoritettiin Tampereen Hiedanrannassa. Hiedanrantaan on tulevaisuudessa tarkoitus muodostua järvenrantakaupunginosa 25 000 asukkaalle ja 10 000 työntekijälle, ja alue toimii tällä hetkellä kehittämissympäristönä ja yhteistyön pohjana älykkäille ja kestäville kaupunkikehittämisen hankkeille ja kokeiluille. (Tampereen kaupunki 2019)

Uusi muodostuva asuinalue mahdollistaa energiatehokkuuden, uusiutuvan energian ja hajautetun energiantuotannon mahdollisuuksien tarkastelun kokonaisuutena, ja niiden roolin ratkaisemisen yhteydessä nykyisien järjestelmien, kuten kaukolämpöverkon, kaasuverkon ja liikennepolttoaineiden jakeluverkkojen kanssa. (Lehtovuori et al. 2016)

Uudella Hiedanrannan alueella olisi mahdollista toteuttaa teknologista muutosta. Tämä käsittäisi tarkastelua energia-, vesihuolto- ja jätehuoltoverkostoihin ja niihin liittyviin vastaaviin tahoihin. Hiedanrannassa toimeenpantavat energiaratkaisut voisivat tukea koko kaupungin sähköverkkoa kohti päästötöntä energiaa. Tällaisia ratkaisuja voisi olla esimerkiksi polttokenno- tai bioenergiavoimalat. Kotitalouksissa muodostuvien jätevesien erottaminen ja käsittely paikallisesti mahdollistaisi hiili-, ravinne- ja vesikiertojen tasapainottamisen. Hiedanrannassa olisi mahdollista toteuttaa vaihtoehtoista paikallista sanitaatiota ja ravinnekiertoa. (Lehtovuori et al. 2016)

4.1 Syötteet ja ympit

Tässä tutkimuksessa käytettiin kahta syötettä – mustaa vettä ja keittiöjätettä. Tutkimuksessa käytetty musta vesi oli alipainekäymälöistä muodostunutta jätevettä. Keittiöjäte vuorostaan oli kahdesta kohteesta – opiskelijaravintolan ja lounasravintolan keittiöiltä.

Ymppeinä sekä panoskokeessa että reaktorijossa käytettiin mädättämölietteitä. Panoskokeen ymppeinä käytettiin mädättämölietettä, joka oli peräisin Tampereen Viinikanlahden jätevedenpuhdistamolta. Mädättämöliete kerättiin muoviseen kanisteriin, jossa se

säilytettiin kylmähuoneessa 4° C:ssa. Biokaasureaktorin ympinä käytettiin myös mädätämölietettä, joka oli peräisin Tampereen Viinikanlahden jätevedenpuhdistamolta.

4.1.1 Mustan veden keräys ja ominaisuudet

Biokaasureaktorin ja panoskokeen syötteeksi kerättiin Tampereen Hiedanrannassa sijaitsevalta kartanorakennukselta mustaa jätevettä alipaineella toimivan Evacin käymäläjärjestelmän kautta. Alipainekäymälöissä käytetty huuhteluvesimäärä oli 1,5 l huuhtelukertaa kohden. Musta vesi johdettiin alipainekäymälöistä keräysjärjestelmään, josta se siirrettiin pääsääntöisesti manuaalisesti 1m³ suuruiseen siirrettävään IBC-säiliöön. Mustan veden keräysjärjestelmää on esitetty Kuvassa 11. Musta vesi siirrettiin keräyssäiliöstä bioreaktorin syötesäiliöön pääsääntöisesti uppopumpun avulla.



Kuva 11 Mustan veden keräys- ja kuljetusjärjestelmä

4.1.2 Keittiöjätteen keräys, käsittely ja ominaisuudet

Biokaasureaktorin toisena syötemateriaalina käytettiin keittiöjätettä, joka kerättiin pääosin kahdesta kohteesta - Tampereen yliopiston Hervannan kampuksella sijaitsevalta opiskelijaravintolalta (Juvenes Oy, Newton) ja Tampereen Hiedanrannassa sijaitsevalta tilaus- ja lounasravintolalta (Zipatta). Keittiöjäte varastoitui tilavuudeltaan 30 ja 50 l tynnyreissä. Keittiöjäte säilytettiin kylmähuoneessa 4 C°:ssa tai Hiedanrannassa 2-5 C°:ssa. Keräystä biojätteestä poistettiin sinne kuulumattomat materiaalit (mm. hammastikut, muovit). Näiden lisäksi talouspaperit, servetit ja suodatinpussit poistettiin. Keittiöjätteen olleet suuremmat ainekset, kuten suuret kaali- ja salaattikerät, murskattiin tehosekoittimella hienommaksi seokseksi syötteen pumppausongelmien välttämiseksi. Opiskelija- ja lounasravintolan keittiöjätteet olivat koostumukseltaan erilaisia. Opiskelijaravintolalta kerätty keittiöjäte sisälsi enimmäkseen kasvisjätettä, kuten salaattia, kurkkua, kaalia, kun taas lounasravintolalta kerätty biojäte sisälsi myös lounasruokaa, kuten perunaa, pastaa, kalaa, lihaa, ja leivontatuotoksia. Keittiöjätteen koostumus vaihteli eri syötekerroilla, riippuen kummasta kohteesta oli kerätty enemmän keittiöjätettä kyseiseen syötteeseen. Kuvassa 12 on esitetty opiskelijaravintolalta kerättyjä keittiöjäte-eriä.



Kuva 12 Syötteen valmistuksessa käytettyjä keittiöjätteitä opiskelijaravintolalta

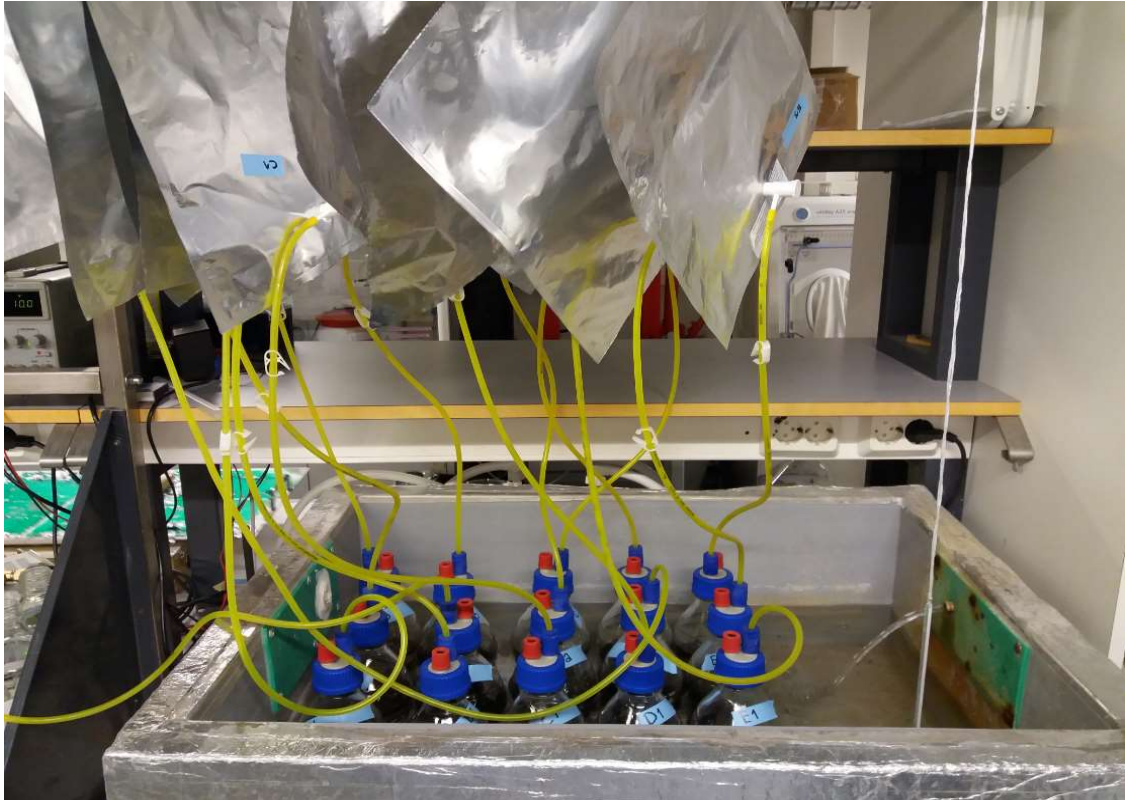
4.2 Panoskoe

Mustalle vedelle, keittiöjätteelle ja niiden seokselle suoritettiin biometaanin tuottopotentiaalin määrittämiseksi panoskokeet. Panoskokeet tehtiin yhden litran Pyrex-pulloissa. Jokaisesta näytepullostä tehtiin kolme rinnakkaista näytettä. Taulukossa 9 on esitetty panoskokeen näytesarjat. Panoskokeissa käytetty keittiöjäte kerättiin opiskelijaravintolalta. Koetta varten otettiin kolmesta eri keittiöjätteen säilytysämpäristä koontinäyte, joka sekoitettiin betonisekoittimella. Keittiöjäte oli myös hienonnettu ennen säilytystä tehosekoittimen avulla. Keittiöjätteelle suoritettiin panoskoe kahdella eri $VS_{\text{substraatti}}:VS_{\text{ymppi}}$ suhteella 2:1 ja 1:1. Muilla substraateilla käytettiin $VS_{\text{substraatti}}:VS_{\text{ymppi}}$ suhteena 1:1.

Taulukko 11 Panoskokeen pullojen sisällöt

Sarja	Näyte	Ympäpi (g)	Musta vesi (g)	Keittiö-jäte (g)	Substraatti / ympäpi VS-suhde	NAHCO ₃ (g)	Vesi (g)	Yht. (g)
A	Ympäpi	80	0	0	1:1	67	553	700
B	Ympäpi + musta vesi	80	500	0	1:1	67	53	700
C	Ympäpi + keittiöjäte	80	0	18	2:1	67	535	700
D	Ympäpi + musta vesi + keittiöjäte	80	343	5,3	1:1 & 1:1	67	205	700
E	Ympäpi + keittiöjäte	80	0	9,0	1:1	67	544	700

Näytepullojen nestetilavuus oli 0,7 litraa ja kaasutilavuus 0,3 litraa. Pulloihin lisättiin ympäpiä, substraatteja, 42 g/l NaHCO₃ – puskuriliuosta ja MQ-vettä. Taulukossa 11 on esitetty lisätyt pulloihin lisätyt määrät ja käytetyt $VS_{\text{substraatti}}:VS_{\text{ymppi}}$ - suhteet. Pullojen sisältöjen pH:t säädettiin pH 7-8 välille 1M HCL-liuoksen avulla tarpeen mukaan. Pullojen kaasutilasta poistettiin happi syöttämällä pulloihin typpikaasua kolmen minuutin ajan. Tämän jälkeen pullot yhdistettiin 5 litran kaasupusseihin (Supel™ Inert Foil Gas Sampling Bags, Supelco, USA). Pullot asetettiin 35 °C lämpötilaan vesihauteeseen. Kuvassa 13 on esitetty näkymä panoskokeen asettelusta. Panoskokeeseen liittyvät analyysit tehtiin 1-3 kertaa viikossa. Panoskoe päätettiin 38 koepäivän jälkeen. Panoskokeen päätyttyä näytteistä määritettiin sekä pH-arvo että TS,- VS- ja VFA-pitoisuudet. Näiden lisäksi määritettiin ammoniumtyppipitoisuudet mustaa vettä sisältäneistä näytteistä.



Kuva 13 Näkymä panoskokeen asettelusta

4.3 Reaktoriajo

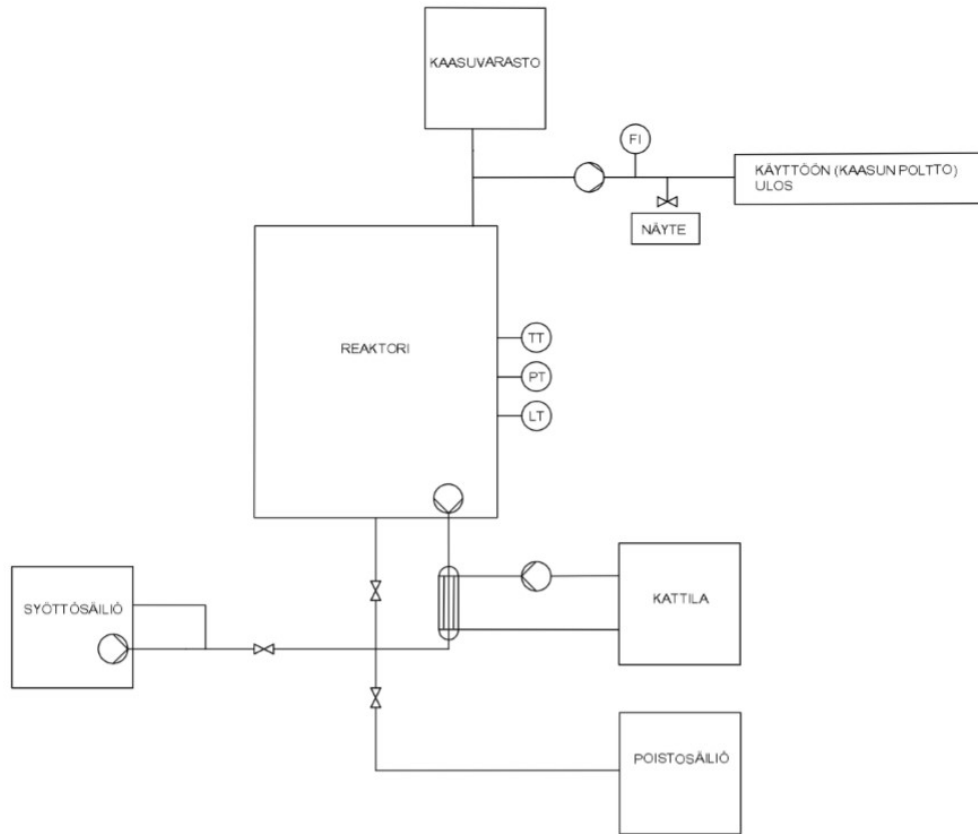
Koeajo suoritettiin märkäprosessina CSTR-tyyppisellä 2 m³ nestetilavuuden reaktorilla (Metener Ltd). Biokaasureaktori ja sen komponentit on esitetty Kuvassa 14. Reaktoriajo operoitiin n. 35°C lämpötilassa. Reaktorin sisältöä lämmitettiin kierrättämällä sitä lämmönvaihtimen läpi. Lämmönvaihtimen lämpö oli tuotettu sähkökäyttöisellä vesikattilalla. Reaktorissa muodostuva kaasu johdettiin kaasunkeräyspussiin (IC2 Feeniks Oy), jonka kautta kaasu johdettiin joko poistoon tai käyttöön (kaasupoltin). Jatkuvatoinen kaasunvirtaamamittarilla (Itro'n G4 RF1 2016) mitattiin muodostuneen kaasun määrä. Järjestelmään oli myös kytketty käsin avattava venttiili ja siihen letku, jonka kautta oli mahdollista mitata kaasun koostumus kytkemällä letkuun kannettava kaasunkoostumusmittari. Reaktorin toiminta oli automatisoitua ja prosessin ohjaus tapahtui reaktoriin liitetyn ohjausnäytön avulla. Syötteen sisään pumppaus ja mädätteen poisto ohjelmoitiin tapahtuvaksi kerran päivässä aamulla. Ohivirtauksen estämiseksi mädätyksen poisto tapahtui ennen uuden syötteen sisään pumppausta. Kuvassa 15 on esitetty käytetyn biokaasujärjestelmän yksinkertaistettu PI-kaavio.

Syötesäiliötä sekoitettiin ennen syötteen pumppausta reaktoriin. Syötesäiliön sisällön sekoituksesta huolimatta oli tyypillistä, että syötemateriaalia tiivistyi syötesäiliön pohjalle. Syötesäiliön sisältöä sekoitettiin aina ennen näytteenottoa, mutta aivan maksimaalista

sekoitusta ei ollut mahdollista saada. Syöte oli ajoittain myös epähomogeenista suurempien partikkelien takia, mikä hankaloitti edustavan näytteen saamista.



Kuva 14 Biokaasureaktori ja sen komponentit



Kuva 15 Yksinkertaistettu PI-kaavio biokaasuprosessista

Reaktoriin lisättiin alussa noin 1 m^3 mädättämölietettä. Mustan veden ja keittiöjätteen ensimmäistä syöte-erää lisättiin reaktoriin noin kahden viikon päästä mädättämölietteen lisäyksestä reaktoriin. Seuraavat kolme viikkoa (22 päivää) syöttö oli epäsäännöllistä automaattisyötössä ilmenneiden teknisten ongelmien vuoksi, mutta vähintään viikoittaista. Tämän jälkeen syöttö tapahtui automaattisesti kerran päivässä. Reaktorin syöttöaika säädettiin vastaamaan noin 25 päivän viipymää (HRT 25 d). Reaktoriin menevä orgaaninen kuorma oli $0,42\text{-}0,91\text{ kg VS/m}^3/\text{pv}$ mukainen. Reaktoriajon päivälaskenta (päivä 0) aloitettiin päivästä, jolloin reaktoriajo saatiin toimimaan säännöllisellä automaattisyötöllä. Taulukossa 12 on esitetty reaktorin viikoittainen syötemäärä.

Taulukko 12 Reaktoriajon syötemäärän laskennalliset perusteet

Syöte	Tuotanto (kg/hlö/pv)	TS (%)	VS (%)	HRT (pv)	Reaktorin tilavuus (l)	Syötemäärä (l/vko)
Musta vesi	5	0,3	0,2	25	2000	490
Keittiöjäte	0,75	17,6	16,3	25	2000	73

Reaktoriajon käynnistyttyä prosessi toimi ongelmitta, mutta reaktorin syöttö jouduttiin lopettamaan yhdeksi päiväksi (päivä 60) mustan veden kuljetusongelman vuoksi. Tätä yhden päivän taukoa lukuun ottamatta reaktorin jatkuvan syötön ajoaika kesti 68 päivää.

4.4 Analyysit ja laskut

Panoskokeessa pulloista määritettiin metaanipitoisuudet Perkin Elmer 500 GC-FID (Gas Chromatography with Flame-Ionization Detection) -kaasukromatografian avulla. Määrittelyssä käytettiin standardikaasua, jonka metaanipitoisuus oli 50% ja hiilidioksidipitoisuus 50%. Määrittelyssä käytettiin kantokaasuna heliumia, jonka virtausnopeus oli 14 ml/min. Kolonnina toimi Mol-Sieve 5A PLOT. Kolonnin lämpötilana oli 100 °C, detektorin 250 °C ja injektorin 230 °C. Panoskokeessa määritettiin myös kaasupusseihin muodostuneet kaasun tilavuudet vedenkorvausmenetelmän avulla. Syrjäytyneen veden massan avulla määritettiin kaasun tilavuus.

Panoskokeen alussa ja lopussa näytteistä määritettiin pH SenTix 41-elektrodilla varustetulla pH WTW pH 3210 mittarilla ja tehtiin TS/VS määrittely SFS 3008 mukaisesti. Mustaa vettä sisältäneistä pulloista määritettiin myös ammoniumtyyppi ($\text{NH}_4^+\text{-N}$) pitoisuudet Hach Lange LCK 304- kitillä valmistajan ohjeiden mukaan. Ennen ammoniumtyypin määrittelyä näytteet sentrifugoitiin Rotina 420 sentrifugissa 30 minuutin ajan 4500rpm:llä, minkä jälkeen näytteet suodatettiin ruiskusuodattimella polyesterisen suodattimen, CHROMAFIL ®Xtra PET-45/25, läpi. Panoskokeen päätyttyä sarjoista määritettiin myös VFA-pitoisuudet. VFA-määrittely tehtiin mukaillen Haavisto et al. (2017). VFA-määrittelyssä käytettiin Shimadzu Ordior GC-2010 Plus- kaasukromatografia, joka oli varustettu ZB-WAXplus-kolonnilla (Phenomenex, USA) ja liekki-ionisaatiodetektorilla (FID). Uunin lämpötilaa pidettiin 40 °C:ssa 2 minuutin ajan, minkä jälkeen lisättiin lämpötilaa 20 °C/minuutissa 160 °C asteeseen ja 40 °C/minuutissa 220 °C asteeseen. Injektorin ja detektorin lämpötila oli 250 °C. Kantokaasun käytettiin heliumia, jonka virtausnopeus oli 30 ml/min. Näytteistä analysoitiin etikka-, propioni-, isovoi-, voi- ja valerianahappo.

Reaktoriajossa prosessista syntyvän kaasun muodostusta seurattiin biokaasureaktoriin kytketyn jatkuvatoimisen kaasuntilavuusmittarin (Itron G4 RF1 2016) avulla. Kaasupitoisuuksia mitattiin Dräger X-am 8000 käsikäyttöisellä kaasumittarilla metaanin (CH_4), vedyn (H_2), ammoniakkin/ammoniumtyypin (NH_3) ja rikkivedyn (H_2S) osalta mittarin toiminta-asteikon mahdollistamien mittausravon. Dräger-mittarille tehtiin raitisilmakalibrointi jokaisella mittauskerralla mittaustuloksen laadun varmistamiseksi.

Syötesäiliön pinnankorkeutta tarkkailtiin viipymän (HRT) ja syötteen pumppaustehokkuuden varmistamiseksi. Näytteet syötteestä otettiin 2 litran näytepulloihin päivittäisen

automaattisyötön jälkeen, jolloin syötesäiliön sisältö oli sekoittunutta syöttötapahuman jälkeen. Syöte- ja mädätenäytteistä määritettiin pH-, TS- ja VS- pitoisuudet 2-4 h sisällä näytteenotosta sekä siirrettiin näytteitä pakastimeen -18°C asteeseen muita analyysejä varten.

Näytteiden pH määritettiin SenTix 41-elektrodilla varustetulla pH WTW pH 3210 mittarilla. TS ja VS määritettiin SFS 3008 mukaisesti. Pakastimeen menevät näytteet sentrifugoitiin Rotina 420 sentrifugissa 30 minuutin ajan 4500rpm:llä, minkä jälkeen näytteet suodatettiin ruiskusuodattimella polyesterisen suodattimen, CHROMAFIL®Xtra PET-45/25, läpi. Syöte- ja mädätenäytteitä suodatettiin myös tyhjiökaasupumpun (VWR Vacuum gas pump) avulla lasikuitusuodattimen (Whatman GF/A, huokoskoko 1,6 µm) läpi ja näytteistä määritettiin kuiva-ainepitoisuus (TSS, total suspended solids) ja hehku-tushäviö (VSS, volatile suspended solids) SFS 3008 ja SFS-EN 872 mukaisesti. Syöte- ja mädätenäytteistä määritettiin myös VFA-pitoisuudet. Näytteiden VFA-pitoisuudet määritettiin vastaavanlaisin menetelmin kuin panoskoikeessa.

Panoskoikeen kaasun metaanipitoisuudet laskettiin kaavalla:

$$X_{näyte}(\%) = X_{standardi}(\%) * \frac{\text{Näytteen keskimääräinen pinta-ala (GC)}}{\text{Standardikaasun keskimääräinen ala (GC)}} \quad (3)$$

Jossa, $X_{näyte}(\%)$ = näytteen metaanikonsentraatio ja $X_{standardi}(\%)$ = standardikaasun metaanikonsentraatio = 50.

Panoskoikeen metaanituotto laskettiin kaavalla:

$$\text{Metaanituotto} = \frac{\text{Kumulatiivinen metaanin tuotto}}{\text{Pulloon lisätyn VS- massa}} \quad (4)$$

Reaktoriajon metaanituoton laskennassa käytettiin yhden syötevälin metaanituoton (m³/kg VS) keskiarvoja. OLR-määrittelyssä käytettiin yhden syötevälin orgaanisen kuormituksen (gVS/m³d) keskiarvoja.

5. TULOKSET

5.1 Panoskoe

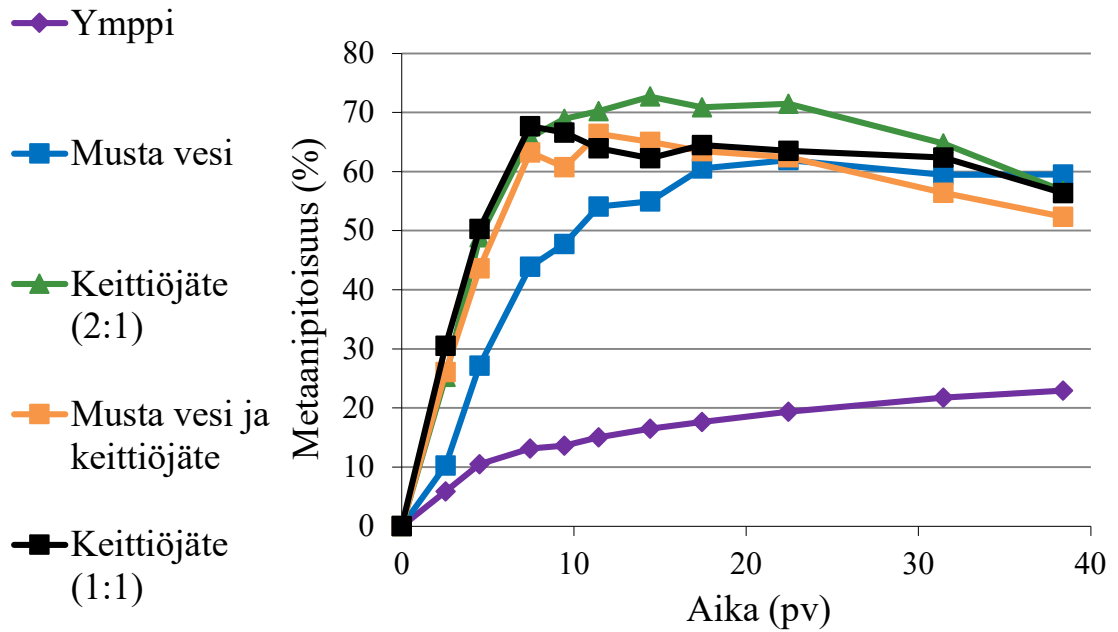
Mustan veden ja keittiöjätteen sekä ympinä käytetyn mädättämölietteen ominaisuuksia on esitetty Taulukossa 13. Mustalla vedelle on ominaista matalammat TS- ja VS-pitoisuudet verrattuna keittiöjätteen vastaaviin pitoisuuksiin, kuten myös ympin vastaaviin pitoisuuksiin.

Taulukko 13 Panoskokeen syötteiden ja ympin ominaisuudet

Syöte	TS (%)	VS (%)	VS/TS (%)	COD (g/l)	SCOD (g/l)
Musta vesi	0,3	0,2	54,4	5,4	3,1
Keittiöjäte	17,6	16,3	93,5	e.m.	e.m.
Ympin, mädättämöliete	3,3	1,8	56,2	e.m.	e.m.

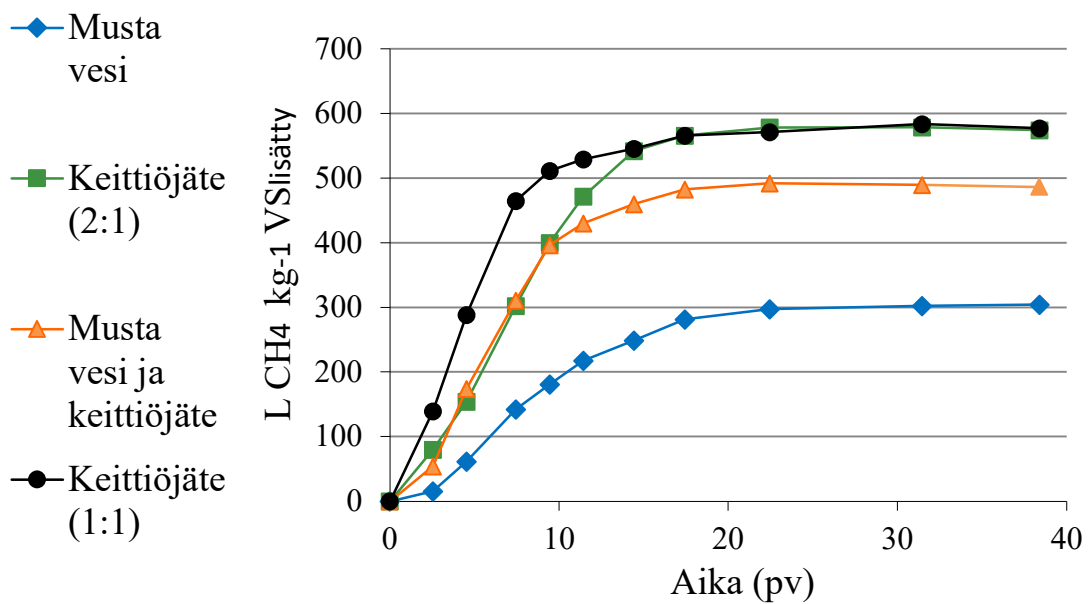
e.m.= ei määritetty

Panoskokeessa saavutetut metaanipitoisuudet on esitetty Kuvassa 16. Mustan veden metaanintuotto käynnistyi hitaammin kuin keittiöjätteen. Kaikissa keittiöjätettä sisältäneissä näytesarjoissa metaanipitoisuus kasvoi alussa nopeammin verrattuna pelkkää mustaan vettä sisältäneeseen näytesarjaan. Korkeimmat metaanipitoisuudet saavutettiin keittiöjätettä sisältäneissä näytesarjoissa. Keittiöjätteellä $VS_{\text{substraatti}}:VS_{\text{ympin}}$ suhteella 2:1 oli korkeimpia metaanipitoisuuksia ja metaanipitoisuus oli korkeimmillaan 72,7 %. Keittiöjätteen metaanipitoisuus $VS_{\text{substraatti}}:VS_{\text{ympin}}$ suhteella 1:1 oli korkeimmillaan 67,7 %, musta veden ja keittiöjätteen seoksella korkein metaanipitoisuus oli 66,4 % ja mustalla vedellä korkein metaanipitoisuus oli 62,0 %.



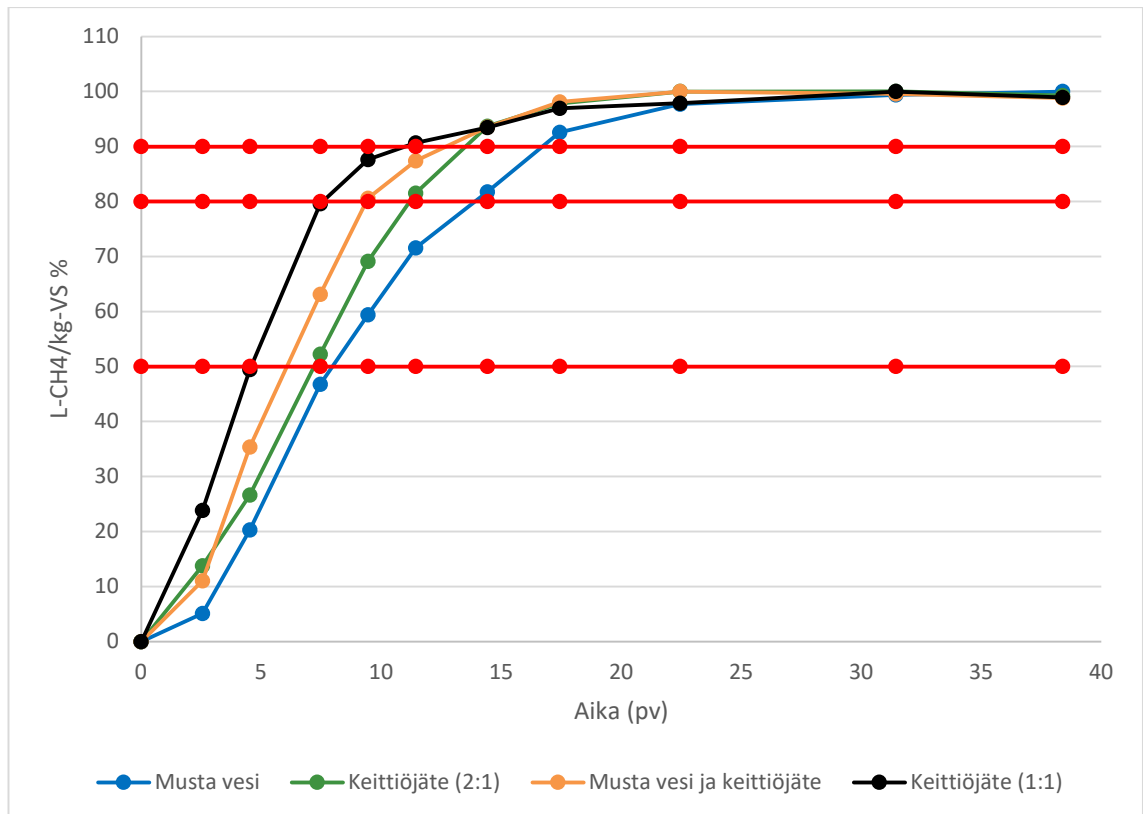
Kuva 16 Metaanipitoisuudet panoskoikkeessa

Kuvassa 17 on esitetty kumulatiivinen metaanintuotto orgaanista ainetta kohti. Korkein metaanintuotto saavutettiin keittiöjätteellä $VS_{\text{substraatti}}:VS_{\text{ymppe}}$ suhteella 1:1 maksimi-metaanintuoton ollessa $583 \text{ l CH}_4/\text{kg VS}$. Keittiöjätteellä $VS_{\text{substraatti}}:VS_{\text{ymppe}}$ suhteella 2:1 metaanintuotto oli korkeimmillaan $578 \text{ l CH}_4/\text{kg VS}$, mustan veden ja keittiöjätteen syöteseoksella $492 \text{ l CH}_4/\text{kg VS}$ ja mustalla vedellä $304 \text{ l CH}_4/\text{kg VS}$. Keittiöjätteen metaanintuotto käynnistyi nopeammin kuin mustan veden. Tulosten perusteella keittiöjätteellä on kohottava vaikutus mustan veden metaanintuottoon näiden yhteismädätyksessä.



Kuva 17 Kumulatiivinen metaanintuotto panoskoikkeessa

Kuvassa 18 on esitetty panoskokeen metaanintuoton prosentuaalinen muodostuminen. 50 % metaanintuotosta keittiöjätteillä saavutettiin noin 5-7 päivässä, keittiöjätteen ja mustan veden seoksella noin 6 päivässä ja mustalla vedellä noin 8 päivässä. 80 % metaanintuotosta keittiöjätteillä saavutettiin 8-11 päivässä, keittiöjätteen ja mustan veden seoksella 10 päivässä ja mustalla vedellä noin 15 päivässä. 90 % metaanintuotannosta saavutettiin keittiöjätteillä noin 12-14 päivässä, keittiöjätteellä ja mustalla vedellä noin 13 päivässä ja mustalla vedellä noin 17 päivässä. Keittiöjäte vaikuttaa nopeuttavan metaanintuoton käynnistymistä käytettäessä mustaa vettä ja keittiöjätettä yhdessä syötteenä.



Kuva 18 Metaanintuotuton prosentuaalinen muodostuminen panoskokeessa

Taulukossa 14 on esitetty panoskokeen panospulloista mitatut pH-arvot kokeen alussa ja lopussa. Kokeen alussa näytteiden pH-arvot 7,5-8,5 tasattiin välille 7-8, ja lähtötilanteen tasatut pH-arvot olivat välillä 7,5-7,9. Kokeen lopussa näytteiden pH-arvot olivat välillä 7,2-7,6 eli lähes lähtötilannetta vastaavia.

Taulukko 14 pH panoskokeessa

Näyte	pH alussa	pH alussa, optimoitu	pH lopussa
Ymppe	7,9	7,9	7,6
Ymppe ja musta vesi	8,5	7,7	7,5
Ymppe ja keittiöjäte (VS 2:1)	7,5	7,5	7,3
Ymppe, keittiöjäte ja musta vesi	8,3	7,8	7,4
Ymppe ja keittiöjäte (VS 1:1)	7,7	7,7	7,2

Panoskokeen lopussa mustaa vettä sisältäneistä panospulloista mitattiin myös ammoniumtyppipitoisuudet. Pelkästään mustaa vettä sisältäneissä panospulloissa $\text{NH}_4\text{-N}$ -pitoisuudet olivat korkeampia kuin mustaa vettä ja keittiöjätettä sisältäneissä panospulloissa. Pelkästään mustaa sisältäneissä panospulloissa $\text{NH}_4\text{-N}$ -pitoisuus oli keskimäärin 124,9 mg/l ja mustaa vettä sekä keittiöjätettä sisältäneissä panospulloissa $\text{NH}_4\text{-N}$ -pitoisuus oli keskimäärin 49,1 mg/l. Panoskokeen lopussa määritettiin myös näytteen VFA-pitoisuudet. VFA-pitoisuudet olivat kuitenkin matalia ja jäivät alle määrittämissä rajoissa.

5.2 Reaktoriajo

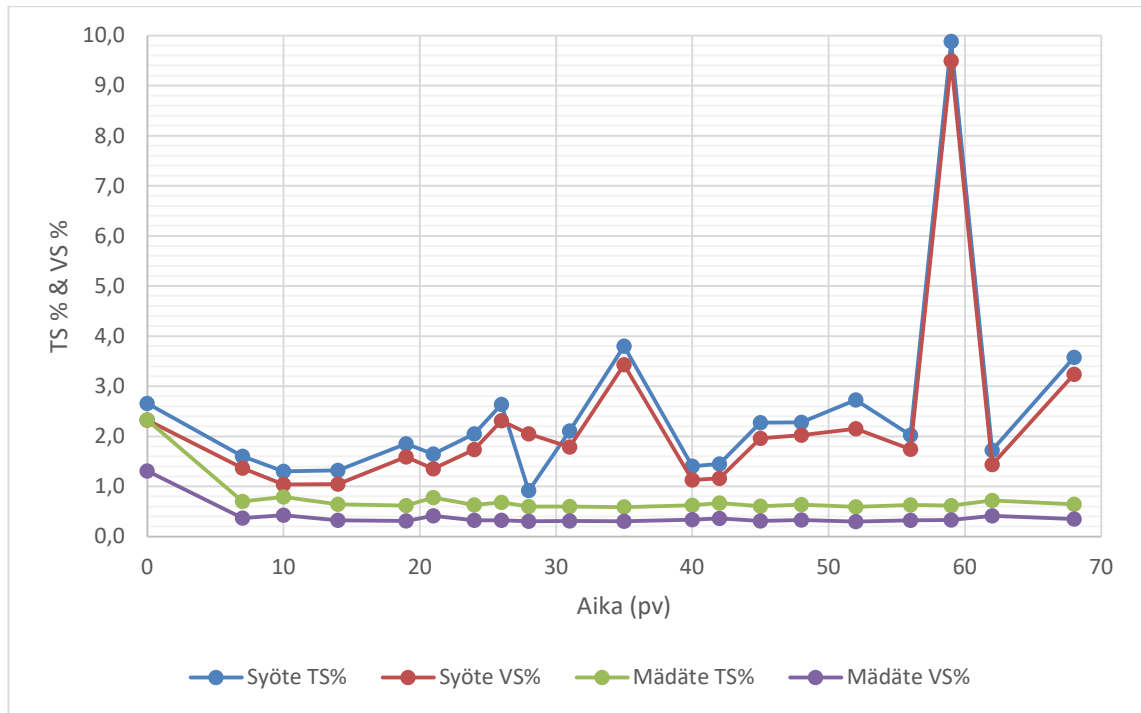
Reaktoriajon syötteiden ja mädätteen pH-arvojen ja kuiva-aineen ja orgaanisen aineen pitoisuuksien keskiarvot on esitetty Taulukossa 15. Mustan veden pH oli 8,7, mutta yhdessä keittiöjätteen kanssa pH on laskenut mustasta vedestä ja keittiöjätteestä muodostetun syötteen pH:n ollessa keskimäärin 5,4. Mädätteen pH oli keskimäärin 7,4 ja pH vaihteli välillä 7,3-7,6. Mustan veden TS-pitoisuus 0,5 % ja VS-pitoisuus 0,3 % olivat matalammat kuin keittiöjätteellä, jonka TS-pitoisuus oli keskimäärin 17,6 % ja VS-pitoisuus 16,3%. Syöteseoksen TS- ja VS-pitoisuudet olivat matalia reaktoriajon ajan TS-pitoisuuden ollessa keskimäärin 2,4 % ja VS-pitoisuuden 1,8 %. Mädätteen kuiva-aineen ja orgaanisen aineenpitoisuudet olivat matalia kuiva-ainepitoisuuden ollessa keskimäärin 0,6 % ja orgaanisen aineen pitoisuus 0,3 %. Mädätteen keskimääräinen TSS-pitoisuus oli 3,2 g/l ja VSS-pitoisuus 2,3 g/l. Mustan veden TSS-pitoisuus oli 4,2 g/l:ssa ja VSS-pitoisuus 3,8 g/l:ssa. Syötteen TSS- ja VSS-määrittäjiä haittasi kuitenkin syötteen olleet kiinteämmät materiaalit, mikä näkyy tuloksien suurina vaihteluvälinä. Syötteen TSS-pitoisuus oli keskimäärin 8,8 g/l ja VSS-pitoisuus oli keskimäärin 8,4 g/l.

Taulukko 15 Syötteiden ja mädätteen keskimääräiset ominaisuudet reaktoriajon aikana. Keskiarvojen alla on annettu arvojen vaihteluvälit.

	pH	TSS (g/l)	VSS (g/l)	TS (%)	VS (%)	VS/TS (%)	VSS/TSS (%)	VS-poistuma (%)
Musta vesi	8,7	4,2 [1,9-6,2]	3,8 [1,5-5,7]	0,5 [0,4-0,6]	0,3 [0,2-0,4]	62,5 [56,8-68,1]	87,3 [81,1-91,1]	e.m.
Keittiöjäte	e.m.	e.m.	e.m.	17,6 [17,2-17,6]	16,3 [16,1-16,4]	93,5 [93,5-93,6]	e.m.	e.m.
Syöte	5,4 [4,2-7,0]	8,8 [1,9-20,3]	8,4 [1,7-19,7]	2,4 [0,9-9,9]	1,8 [0,7-9,5]	85,1 [74,9-96,1]	93,8 [87,4-97,2]	e.m.
Mädäte	7,4 [7,3-7,6]	3,2 [1,7-5,1]	2,3 [1,2-3,5]	0,6 [0,6-0,8]	0,3 [0,3-0,4]	52,5 [50,3-57,7]	74,3 [63,1-83,3]	82

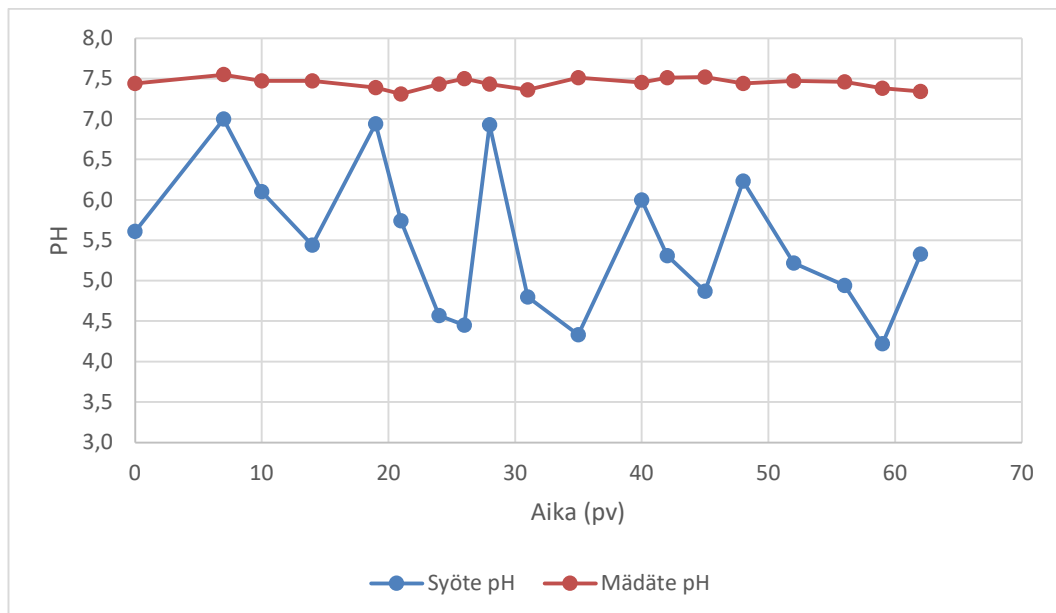
e.m. ei määritetty

Syötteen ja mädätteen TS- ja VS-pitoisuudet on esitetty Kuvassa 19. Mädätteen TS- ja VS-pitoisuudet pysyivät tasaisina reaktoriajon ajan, kun taas syötteen TS- ja VS-pitoisuudet vaihtelivat enemmän. Syötteen TS- ja VS-pitoisuudet olivat matalia koko reaktoriajon ajan. Tuoreen syötteen TS- ja VS-pitoisuudet olivat hieman matalammat syötesäiliön loppuerästä määritettyihin vastaaviin pitoisuuksiin nähden. Yhdellä mittauskerralla syötteen TS- ja VS-pitoisuudet olivat korkeammat, mikä johtui luultavasti siitä, että syötesäiliössä olevaa syötettä oli vain vähän jäljellä, ja jäljellä oleva syöte oli jo hyvin konsentroitunutta/tiivistynyttä. Reaktoriajon ajalta määritettiin myös VS-poistuma, joka oli 82%.



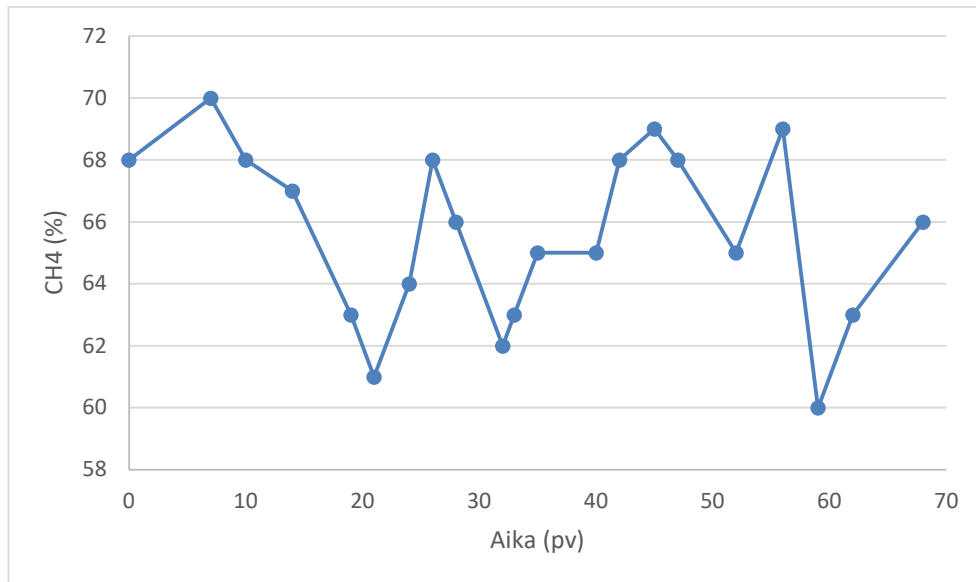
Kuva 19 Syötteen ja mädätteen TS- ja VS-pitoisuudet reaktoriajon aikana

Kuvassa 20 on esitetty reaktoriajon syötteen ja mädätteen pH-arvot. Syötteen pH vaihteli välillä 4,2-7,0 ja mädätteen pH:n vaihteli välillä 7,3-7,6. Syötteen pH-keskiarvo oli 5,4 ja mädätteen 7,4. Mädätteen pH pysyi tasaisena reaktorin jatkuvan toiminnan aikana. Uuden/tuoreen syötteen valmistuksen yhteydessä syötteestä määritetty pH oli yleensä kohonnut ja pH vuorostaan laskenut syötemäärän vähentyessä syötesäiliössä.



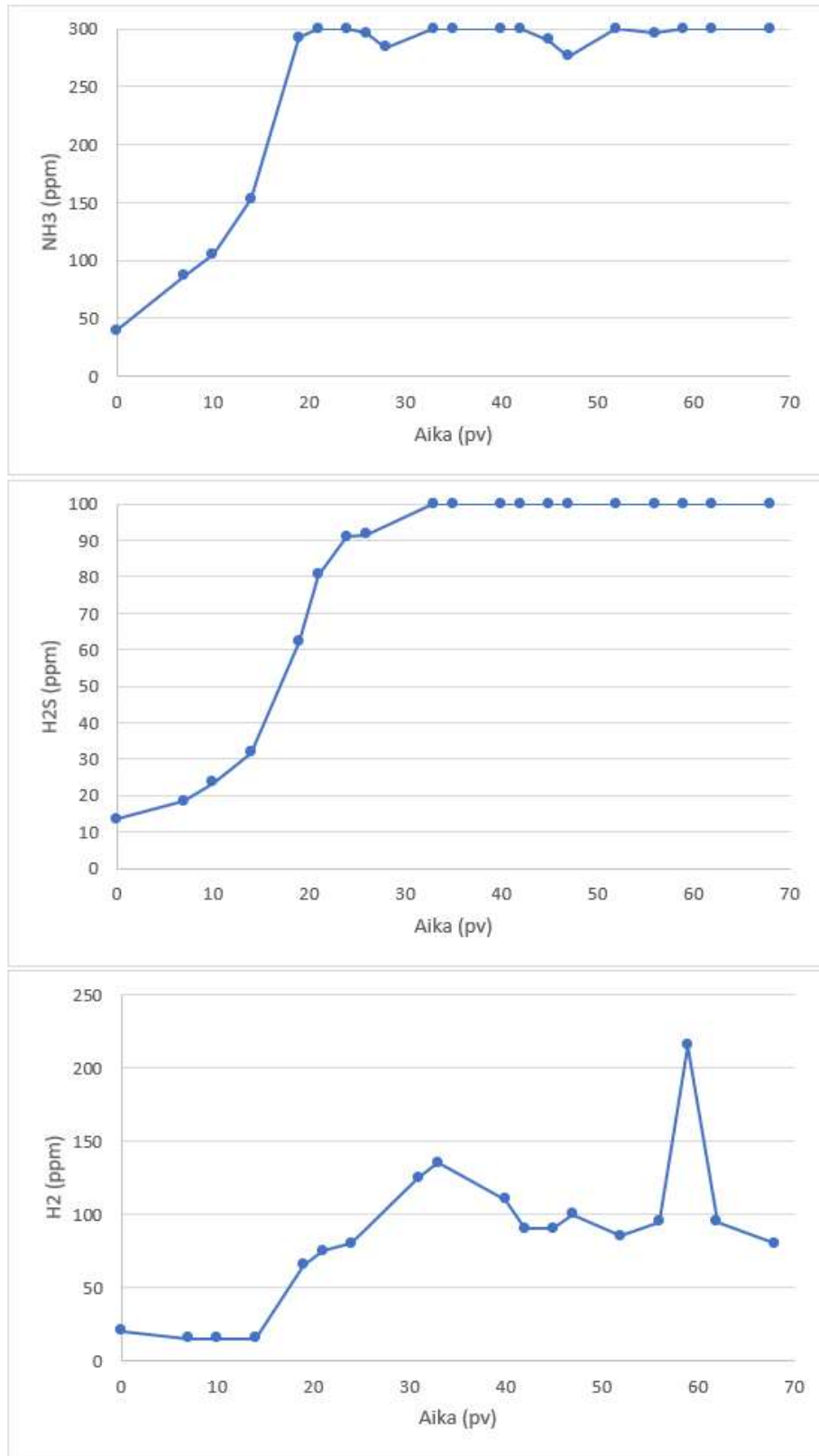
Kuva 20 Syötteen ja mädätteen pH reaktoriajon aikana

Kuvassa 21 on esitetty reaktoriajon metaanin (CH_4) pitoisuudet muodostuneessa biokaasussa. Metaanin pitoisuudet biokaasussa pysyivät korkealla pitoisuuksien vaihdellussa 60-70 %:n välillä.



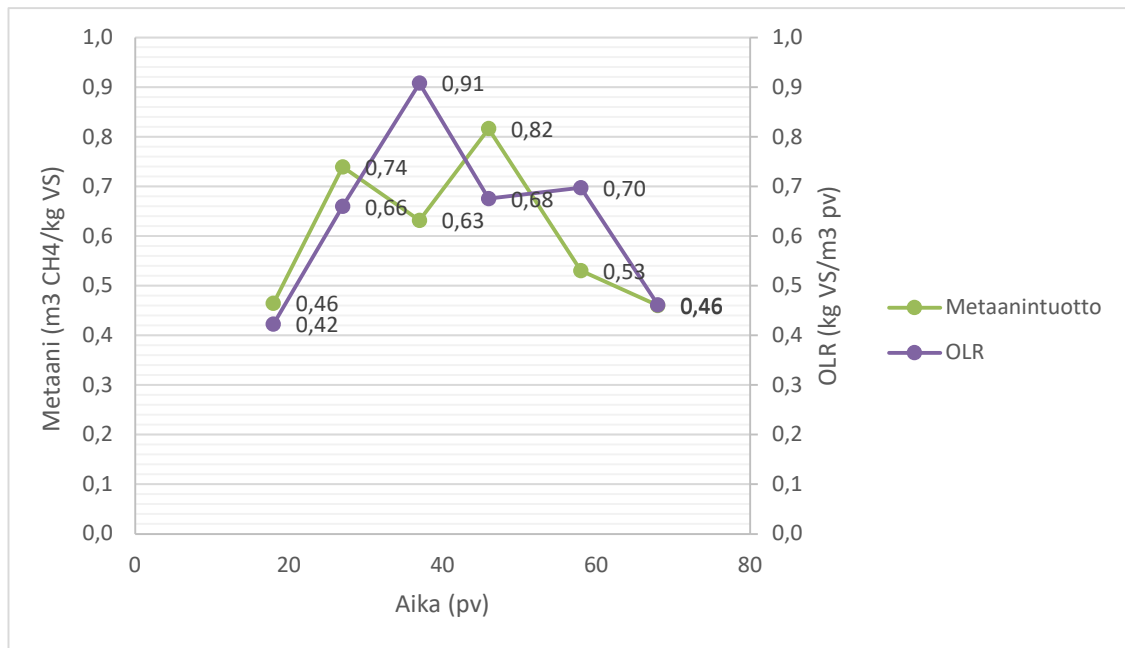
Kuva 21 Kaasun CH_4 -pitoisuudet

Kuvassa 22 on esitetty ammoniakkin (NH_3), rikkivedyn (H_2S) ja vedyn (H_2) pitoisuudet muodostuneessa biokaasussa. H_2S - ja NH_3 pitoisuudet olivat kuitenkin usealla mittauskerralla liian korkeita mittauslaitteen määrittärajoihin nähden, joten tarkkoja tuloksia ei aina saatu määritettyä laitteen määrittärajojen ylittyessä. Kuvasta 23 on nähtävissä NH_3 - H_2S ja H_2 pitoisuuksien nousu reaktoriajon alkuvaiheessa noin 14 päivää ajon käynnistymisestä. Laskua pitoisuuksissa ei ole havaittavissa ajon aikana.



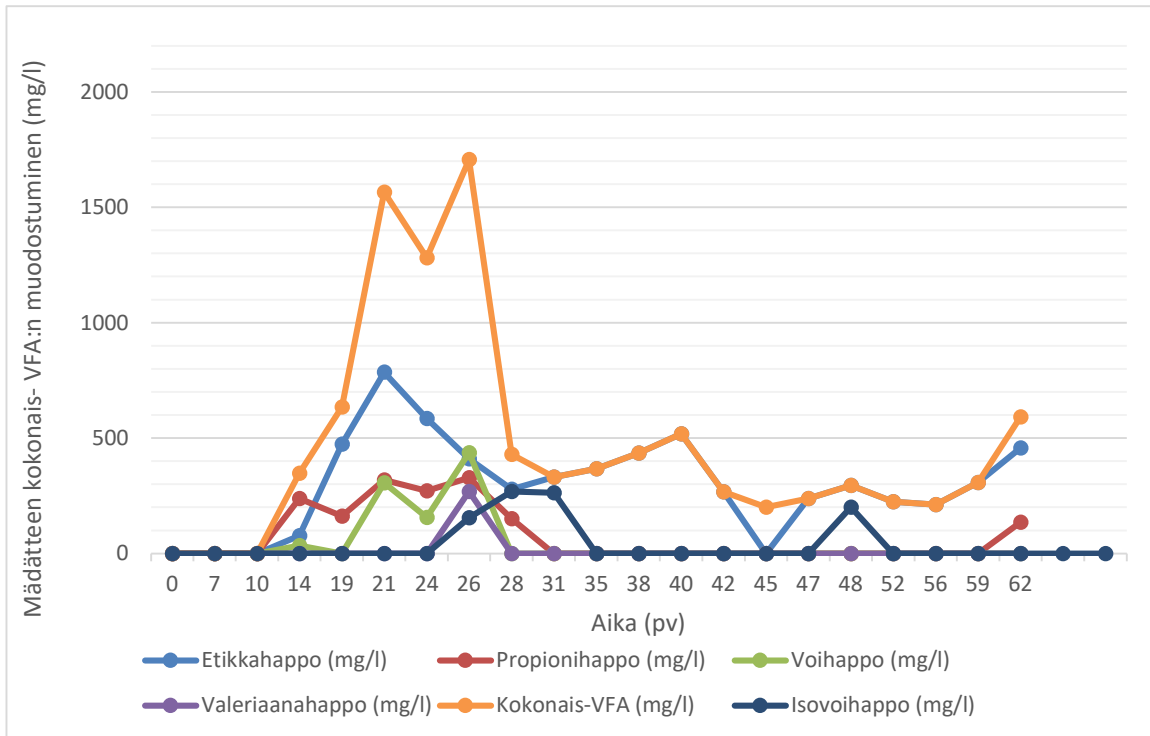
Kuva 22 Kaasun NH₃-, H₂S- ja H₂-pitoisuudet. NH₃-pitoisuuksien vaihteluväli oli 39-296 ppm, H₂S- pitoisuuksien vaihteluväli 13,4-91,5 ppm ja H₂-pitoisuuksien vaihteluväli 15-215 ppm. NH₃-pitoisuuksien ylilukemat on esitetty 300 ppm ja H₂S-pitoisuuksien ylilukemat on esitetty arvolla 100 ppm.

Kuvassa 23 on esitetty reaktoriajon metaanintuotto ja orgaaninen kuorma. Metaanintuotto vaihteli välillä 0,46-0,82 m³ CH₄/kg VS. Korkein metaanintuotto saavutettiin päivien 38-46 aikana metaanintuoton ollessa 0,82 m³ CH₄/kg VS. Matalimmat metaanintuotot olivat reaktoriajon alkuvaiheessa päivien 0-18 aikana ja loppuvaiheessa päivien 61-68 aikana metaanintuoton ollessa 0,46 m³ CH₄/kg VS. OLR vaihteli välillä 0,42-0,91 kg VS/m³ pv. Korkein orgaaninen kuormitus on ollut 28-37 päivien aikana, jolloin OLR oli keskimäärin 0,91 kg VS/m³ pv. Matalimmillaan OLR oli 0-18 päivien aikana, jolloin OLR oli keskimäärin 0,42 kg VS/m³ pv ja 60-67 päivien aikana, jolloin OLR oli keskimäärin 0,46 kg VS/m³ pv .



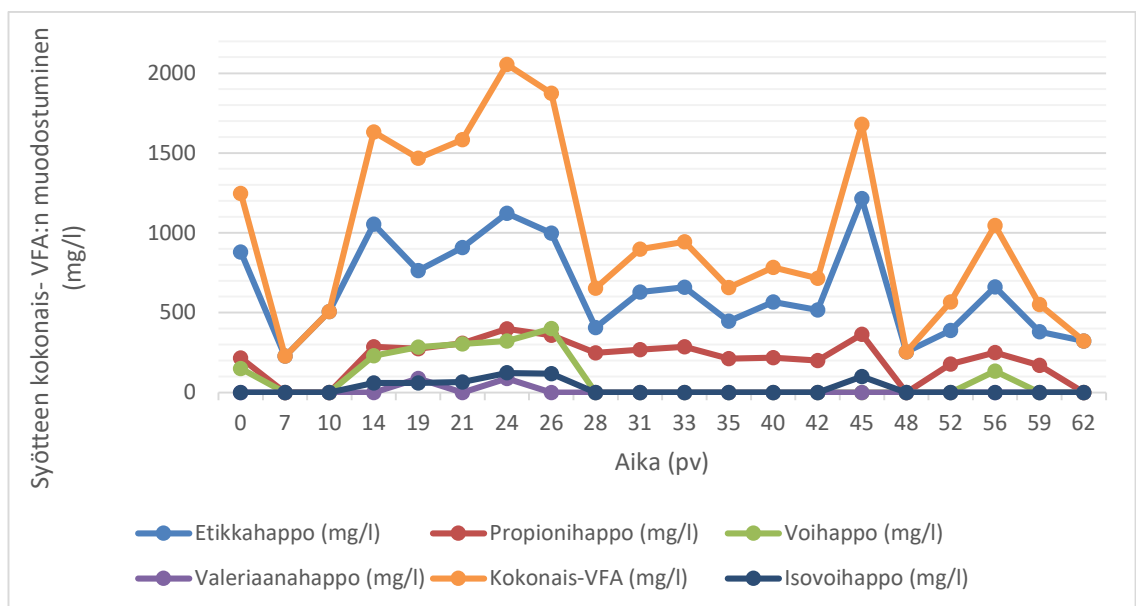
Kuva 23 Metaanintuotto ja orgaaninen kuorma reaktoriajossa

Mädätteen VFA-pitoisuudet on esitetty Kuvassa 24. Kokonais-VFA-pitoisuuksien vaihteluväli oli 200 mg/l-1707 mg/l. Mädätteen VFA-pitoisuudet kohosivat 10. päivänä reaktoriajon käynnistymisestä. 21, 24 ja 26 päivinä kokonais-VFA-pitoisuudet olivat yli 1000 mg/l pitoisuuksien vaihdellessa välillä 1282-1707 mg/l. Yli 500 mg/l:n kokonais-VFA-pitoisuuksia esiintyi 21-26 päivien lisäksi 19, 40 ja 62 päivinä, jolloin pitoisuuksien vaihteluväli oli 518 - 635 mg/l. 26. päivänä reaktoriajon alkamisesta oli korkein kokonais-VFA-pitoisuus (1707 mg/l), minkä jälkeen pitoisuudet tasaantuivat. Etikkahapon pitoisuudet olivat merkittävimmät kokonais-VFA-pitoisuuden muodostumisessa lähes koko prosessin ajan. Muiden haihtuvien rasvahappojen pitoisuudet keskittyivät pääosin reaktoriajon alkuun.



Kuva 24 Mädätteen VFA-pitoisuudet

Reaktorin syötteen VFA-pitoisuudet on esitetty Kuvassa 25. Syötteen kokonais-VFA-pitoisuudet vaihtelivat välillä 228 mg/l-2055 mg/l. Mädätteen VFA-pitoisuuksien kaltaisesti myös syötteen VFA-pitoisuuksissa merkittävimmät pitoisuudet olivat peräisin etikkahaposta, mutta myös propionihapon pitoisuuksia esiintyi tasaisesti koko reaktoriajon aikana.



Kuva 25 Syötteen VFA-pitoisuudet

6. TULOSTEN TARKASTELU

6.1.1 Metaanintuotto ja -pitoisuus

Reaktoriajon metaanintuotto orgaanista ainetta kohti vaihteli välillä 460-820 l CH₄/kg VS. Panoskokeen metaanintuottopotentiaali orgaanista ainetta kohti oli keittiöjätteellä 578-583 l CH₄/kg VS, mustalla vedellä ja keittiöjätteellä 492 l CH₄/kg VS ja pelkällä mustalla vedellä 304 l CH₄/kg VS. Mustan veden ja keittiöjätteen reaktorikoeajolla saavutettiin korkeampi metaanintuotto kuin panoskokeessa metaanintuoton ollessa reaktoriajossa korkeimmillaan 820 l CH₄/kg VS, kun taas panoskokeessa mustan veden ja keittiöjätteen metaanintuotto oli 492 l CH₄/kg VS. Panoskokeessa käytetty keittiöjäte oli pääsääntöisesti kasvispitoista keittiöjätettä, kun taas reaktoriajossa käytetty keittiöjäte oli laadultaan vaihtelevampaa sisältäen enemmän myös leipomotuotteita, lihaa, kalaa, riisiä, perunaa ja pastaa. Reaktoriajossa käytetyllä koostumukseltaan vaihtelevammalla keittiöjätteellä saattoi olla metaanintuottoa kohottava vaikutus, koska panoskokeessa saavutettiin hieinan matalampia metaanintuottoja mustan veden ja keittiöjätteen syöteseoksella. (Taulukko 16). Ruuan tähteiden ja biojätteen metaanintuotto on 500-600 l CH₄/kg VS (Taulukko 16), jotka ovat varsin samankaltaisia panoskokeesta saatujen tuloksiin nähden keittiöjätteen osalta. Ruokajätteen mädätyksellä on saavutettu kuitenkin myös vielä korkeampia metaanintuottoja, sillä esimerkiksi Banks et al. (2008) tutkimuksessa saatiin termofiilissä lämpötilassa ruokajätteelle suurimmaksi metaanintuotoksi 800 l CH₄/kg VS.

Taulukossa 16 on esitetty tässä ja muiden tutkimuksissa saavutettuja metaanintuottotuloksia. Lavagnolo et al. (2017) tutkimuksessa keittiöjätteen ja ruskean veden (ulosteet) yhteismädätyksellä saavutettiin korkeampia metaanintuottoja verrattuna näiden syötteiden mädätykseen erikseen. Syötteiden yhteismädätyksellä saavutettiin maksimissaan 520 l CH₄/kg VS metaanintuotto, kun taas substraattien mädätyksellä erikseen saavutettiin maksimissaan 220 l CH₄/kg VS metaanintuotto. Rajagopal et al. (2013a) tutkimuksessa ruokajätteen ja ruskean veden yhteismädätyksellä saavutettiin korkeampia metaanintuottoja verrattuna näiden syötteiden mädätykseen erikseen. Tutkimuksemme sekä reaktoriajon että panoskokeen perusteella keittiöjätteen ja mustan veden yhteismädätyksellä voidaan saavuttaa hyviä metaanintuottoja. Saavutetut tulokset ovat siten yhteneväisiä Lavagnolo et al. (2017) ja Rajagopal et al. (2013a) tutkimustuloksiin. Kuitenkin panoskokeemme perusteella myös pelkän keittiöjätteen mädätyksellä saavutetaan kor-

keita metaanintuottoja yhteismädätyksen lisäksi. Kujawa-Roeleveld et al. (2005) tutkimuksessa testattiin UASB-septisäiliöillä mustan veden anaerobista käsittelyä 25 °C lämpötilassa pelkälle mustalle vedelle sekä mustalle vedelle ja keittiöjätteelle yhdessä. Tutkimuksen mukaan keittiöjätteen lisäys kasvatti välittömästi biokaasun tuottoa verraten pelkän mustan veden mädätykseen. Biokaasutuotto oli mustalla vedellä 8,3 litraa päivässä, ja keittiöjätteen lisäyksen jälkeen biokaasutuotto nousi 18 litraan päivässä. Panoskokeemme perusteella myös keittiöjäte yhdistettynä mustan veden kanssa lisää metaanintuottoa verraten pelkkään mustan veden metaanintuottoon.

Taulukko 16 Metaanintuottotuloksia

Syöte	Metaanintuotto- potentiaali I CH ₄ /kg VS	Tutkimus	Lähde
Keittiöjäte	578-583	Panoskoe, laboratoriomittakaavainen	Tämä tutkimus
Musta vesi	304	Panoskoe, laboratoriomittakaavainen	Tämä tutkimus
Musta vesi ja keittiöjäte	492	Panoskoe, laboratoriomittakaavainen	Tämä tutkimus
Musta vesi ja keittiöjäte	460-820	CSTR-reaktori, pilottimittakaavainen	Tämä tutkimus
Biojäte	500-600	e.m.	Huovari et al. (2008)
Ruuan tähteet	500-600	e.m.	Wellinger et al. (2013)
Yhdyskuntabiojäte	350-500	e.m.	Kymäläinen & Pakarinen (2015)
Ruokajäte ja ruskea vesi yhdessä	540-590	Panoskoe, laboratoriomittakaavainen	Rajagopal et al. (2013a)
Ruokajäte	400-420	Panoskoe, laboratoriomittakaavainen	Rajagopal et al. (2013a)
Ruskea vesi	260-300	Panoskoe, laboratoriomittakaavainen	Rajagopal et al. (2013a)
Ruokajäte ja ruskea vesi	210-400	CSTR-reaktori (kaksivaiheinen), laboratoriomittakaavainen	Rajagopal et al. (2013a)
Ruokajäte ja ruskea vesi	370-460	SeqBR-reaktori, laboratoriomittakaavainen	Rajagopal et al. (2013a)
Keittiöjäte ja ruskea vesi yhdessä	maks. 520	Panoskoe, laboratoriomittakaavainen	Lavagnolo et al. (2017)
Keittiöjäte ja ruskea vesi erikseen	maks. 220	Panoskoe, laboratoriomittakaavainen	Lavagnolo et al. (2017)

e.m. ei määritetty

Taulukossa 17 on esitetty tässä ja muissa tutkimuksissa saavutettuja biokaasun metaanipitoisuuksia eri reaktorityypeillä ja panoskokeilla. Panoskokeessamme biokaasun metaanipitoisuus oli maksimissaan 62 %, kun syötteenä käytettiin pelkkää mustaa vettä. Taulukon 17 mukaan muissa tutkimuksissa on saavutettu 58-69 %:n biokaasun metaanipitoisuuksia käytettäessä mustaa vettä syötteenä. Tutkimuksessamme keittiöjätteellä sekä keittiöjätteen ja mustan veden syöteseoksella saavutettiin korkeahkoja metaanipitoisuuksia (66-73 %) panoskokeessa ja reaktoriajossa verraten mustan veden panoskokeen biokaasun metaanipitoisuuksiin ja muihin Taulukon 17 tuloksiin. Taulukon 17 mukaan esimerkiksi ruokajätteellä ja ruskealla vedellä on saavutettu 60-65 % metaanipitoisuuksia laboratoriomittakaavaisessa tutkimuksessa SeqBR-reaktorilla ja ruokajätteellä CSTR-tyyppisellä reaktorilla 58 % metaanipitoisuuksia. Viipymällä ja reaktorityypillä vaikuttaa olevan vaikutus biokaasun metaanipitoisuuteen, koska esimerkiksi mustan veden syötteellä oli Kujawa-Roeleveld et al. (2006) tutkimuksessa AC-reaktorilla 150 päivän viipymällä biokaasun metaanipitoisuus 58 % ja Tervahauta et al. (2014) tutkimuksessa UASB-reaktorilla lyhyellä 9,3 viipymällä biokaasun metaanipitoisuus oli 69 %.

Taulukko 17 Metaanipitoisuustuloksia

Syöte	CH ₄ -pitoisuus (%)	Lpt. (°C)	HRT (d)	Reaktori	Lähde
Keittiöjäte	68–73 (max)	35	38	Panoskoe, laboratoriomittakaavainen	Tämä tutkimus
Keittiöjäte ja musta vesi	66 (max)	35	38	Panoskoe, laboratoriomittakaavainen	Tämä tutkimus
Musta vesi	62 (max)	35	38	Panoskoe, laboratoriomittakaavainen	Tämä tutkimus
Keittiöjäte ja musta vesi	70 (max)	34	25	CSTR-reaktori, pilottimittakaavainen	Tämä tutkimus
Musta vesi	60	37	20	CSTR-reaktori, laboratoriomittakaavainen	Wendland et al. (2007)
Musta vesi	69	25	9,3	UASB-reaktori, pilottimittakaavainen	Tervahauta et al. (2014)
Musta vesi	60	25	30	UASB-septisäiliö, pilottimittakaavainen	Kujawa- Roeleveld et al. (2005)
Musta vesi	58	20	150	AC-reaktori, pilottimittakaavainen	Kujawa-Roeleveld et al. (2006)
Ruokajäte	58	37	32	CSTR-reaktori, pilottimittakaavainen	Banks et al. (2008)
Ruokajäte ja ruskea vesi	60-65	33	16	SeqBR-reaktori, laboratoriomittakaavainen	Rajagopal et al. (2013a)

6.2 Reaktoriolosuhteet ja niiden vaikutukset biokaasuprosessiin

Reaktoriajon pH-arvoja seurattiin koko reaktoriajon ajan sekä syöttestä että mädättestä. Mädätteen pH-arvot pysyivät tasaisina koko reaktoriajon aikana niiden vaihdellessa välillä 7,3-7,5, ja pH-arvon ollessa keskimäärin 7,4. Syötteen pH-arvoissa oli enemmän vaihtelua niiden vaihdellessa varsinaisen reaktoriajon aikana välillä 4,2-7,0, ja pH-arvon ollessa keskimäärin 5,4. Optimaalisin syötteen pH-arvo on välillä 6,0-7,0 (Abbasi et al. 2012), joten syötteen pH oli välillä jopa hieman liian matala optimaaliseen pH-arvoon nähden. pH:n ylittyessä yli 8:n alkaa olemaan otolliset oltavat ammoniakkin muodostumiseen (Kuva 7). Vuorostaan liian korkea ammoniakkipitoisuus, erityisesti vapaan ammoniakkin pitoisuus, aiheuttaa inhibition anaerobiseen prosessiin (Al Seadi et al. 2008). Mädätteen pH-arvo pysyi alle 8:n koko reaktoriajon ajan, minkä perusteella voisi olettaa, että inhibition vaaraa ei ole ollut. Kuitenkin on huomioitava, että hyvän puskuriyvyn omaavassa systeemissä puskurikapasiteetti voi estää pH-muutokset tietyille tasolle asti (Al Seadi et al. 2008). Rajagopal et al. (2013a) tutkimuksessa ruokajätteen ja ruskean veden yhteismädätyksessä havaittiin esimerkiksi ruskean veden tuovan riittävän puskurikapasiteetin ruokajätteen mädätykseen.

Reaktoriajon aikana tehtyjen mittausten mukaan ammoniakkipitoisuudet kasvoivat nopeasti noin 20 päivään mennessä. Päivänä 0 ammoniakkipitoisuus oli 39 ppm ja 19 päivänä ammoniakkipitoisuus oli 292 ppm. Lopun reaktoriajon ajan ammoniakkipitoisuudet olivat hieman alle 300 ppm tai yli 300 ppm. (Kuva 22) Kohonneetkaan ammoniakkipitoisuudet eivät kuitenkaan vaikuttaneet haittaavan inhiboivasti reaktoriajoo. Tämän tutkimuksen panoskokeen lopussa määritettiin ammoniumtyyppipitoisuudet mustaa vettä sisältäneistä näytteistä. Määritetyt ammoniumpitoisuudet olivat matalat niiden ollessa mustalla vedellä noin 0,125 g/l ja mustalla vedellä ja keittiöjätteellä 0,049 g/l. Ammoniakki-inhibition johtavia pitoisuuksia on raportoitu Taulukossa 7 olevan välillä 1,5-8,5 g NH₄-N/l. Kuitenkin Benabdallah El Hadj et al. (2009) tutkimuksessa orgaanisella yhdyskuntajätteellä suoritettussa panoskokeessa havaittiin myös matalampien 0,215-0,468 g/l vapaan ammoniakkin pitoisuuksien inhiboivan 50% metaanintuotannosta mesofiilissä ja termofiilissä olosuhteissa

Lavagnolo et al. (2017) tutkimuksessa tutkittiin anaerobista käsittelyä käyttäen syötteinä erilaisissa pitoisuuksissa keittiöjätettä, ruskeaa vettä (ulosteet) ja keltaista vettä (virtsa). Tutkimuksen mukaan pienellä keltaisen veden osuudella saatiin lisättyä metaaninsaantoa, mutta 30 %:n pitoisuudessa mesofiilissä lämpötilassa ja 10 %:n pitoisuus termofiilissä lämpötilassa vaikutti inhiboivasti anaerobiseen prosessiin. Lavagnolo et al.

(2017) laboratoriossa suoritetuissa panoskokeissa keltaiselle vedelle oli ominaista korkea ammoniakkipitoisuus, noin 2 g/l. Tämä ammoniakkipitoisuus vaikutti inhiboivasti anaerobisten bakteerien aineenvaihduntaan. Silmämääräisten havaintojen ja kohonneiden ammoniakkipitoisuuksien perusteella tässä tutkimuksessa käytetty musta vesi sisälsi suhteellisen paljon keltaista vettä verraten ruskean veden osuuteen. Suuri keltaisen veden osuus mustassa vedessä olisi voinut vaikuttaa inhiboivasti prosessiin. Tutkimuksemme suoritettiin kuitenkin mesofiilisessa lämpötilassa, jossa inhibition riski on Lavagnolo et al. (2017) mukaan pienempi termofiiliseen lämpötilaan nähden.

Mädätteestä määritetyt VFA-pitoisuudet alkoivat nousta 10 päivää reaktorin käynnistymisestä. Mädätteen kokonais-VFA-pitoisuudet olivat 21-26 päivien aikana yli 1000 mg/l. Näiden päivien lisäksi mädätteen kokonais-VFA-pitoisuudet ylittivät 500 mg/l päivinä 19, 40 ja 62. VFA-pitoisuudet tasaantuivat korkeimman VFA-pitoisuuden (26 päivä 1706,5 mg/l) saavuttamisen jälkeen. Kokonais-VFA-pitoisuudet saavat yleisesti muutaman sadan mg/l:ssa arvoja ja häiriötilanteen tullen pitoisuudet saattavat kohota nopeasti tuhansiin mg/l:n arvoihin. Syötteen määrän lisäyksellä on tyypillisesti VFA-pitoisuutta nostava vaikutus, mutta arvon laskiessa on prosessi sopeutunut kuormituksen tasoon. (Kymäläinen & Pakarinen 2015) Taulukossa 7 on esitetty Trabold & Babbitt (2018) mukaisesti VFA:n inhiboivan pitoisuuden olevan 1500-2000 mg/l. Tässä tutkimuksessa VFA-pitoisuudet kohosivat yli 1000 mg/l:n arvoihin reaktorijon 21-26 päivien aikana, ja 26.päivänä saavutettiin korkein kokonais-VFA-pitoisuus 1706,5 mg/l, minkä jälkeen VFA-pitoisuudet laskivat, eivätkä nousseet enää uudestaan. Reaktorin orgaaninen kuormitus (OLR) on kasvanut 37 päivään asti (Kuva 23), minkä jälkeen suuntaus on ollut laskeva. VFA-pitoisuuden kasvu on voinut johtua ainakin osittain kuormituksen lisäyksestä johtuneesta epätasapainosta prosessissa ja vaikutuksesta metanogeenien toimintaan. Metanogeenien toiminta ei ole kuitenkaan häiriintynyt merkittävästi, koska metaanintuotto ei romahtanut, vaikkakin tuotto alkoi vähetä 40 päivän jälkeen. Lisäksi kokonais-VFA-pitoisuudet tasaantuivat korkeimpien kokonais-VFA-pitoisuuksien jälkeen, mikä kertoo prosessin sopeutumisesta ja tasapainottumisesta.

Reaktorin orgaaninen kuormitus vaihteli välillä 0,42 kg VS/m³ pv–0,91 kg VS/ m³ pv. Fardin et al. (2018) mukaan orgaanisen kuormituksen tulisi olla 0,5-5 kg VS/m³ pv ja Wellingner et al. (2013) mukaan CSTR-reaktorin orgaaninen kuormitus on tyypillisesti 2-3 kg VS/m³ pv. Ruokajätteen anaerobisessa käsittelyssä käytettyjä orgaanisia kuormituksia on esitetty Taulukossa 10, jossa orgaanisen kuormituksen vaihteluväli on 2-4 kg VS/ m³ pv. Tämän tutkimuksen reaktorijon orgaaninen kuormitus oli siis matalahko. Kymäläinen & Pakarinen (2015) mukaan biokaasuprosessin käynnistysvaiheessa tarkka prosessin seuranta ja hallinta on tärkeää. Tasaisen prosessin saavutus voi kestää kuukausia.

Kuormituksen kanssa on suositeltavaa kuormituksen varovainen lisääminen. Kuormituksen alkutaso tulisi olla 0,5 kg VS/m³pv ja kuormitusta olisi hyvä lisätä noin kahden viikon välein 0,5 kg VS/m³pv. Tämän tutkimuksen reaktoriajossa kuormituksen liian nopea lisäyksen ei voida ainakaan olettaa olleen liian suurena haitallinen prosessin käynnistymiselle, koska orgaaninen kuormitus pysyi matalana koko ajon ajan.

Tämän tutkimuksen reaktoriajo suoritettiin CSTR-tyyppisellä reaktorilla noin 25 päivän hydraulisella viipymäajalla. Käytetty 25 päivän hydraulinen viipymäaika on soveltuva käytetylle reaktortyypille, sillä Fardin et al. (2018) mukaan CSTR-tyyppiselle reaktorille soveltuva hydraulinen viipymäaika on 20-30 päivää. Taulukossa 9 on esitetty Wendland et al. (2007) tutkimuksen sekä musta veden että mustan veden ja keittiöjätteen reaktori-koetuloksia CSTR-tyyppisellä reaktorilla eri hydraulisilla viipymäajoilla. Mustalle vedelle ja keittiöjätteelle on tehty ajo 10, 15 ja 20 päivän hydraulisilla viipymillä. Näistä viipymistä korkeimmat (270-280 l/CH₄/kg COD) metaanintuotot on saavutettu 15-20 päivän HRT:llä ja matalin (205 l/CH₄/kg COD) 10 päivän HRT:llä. 20 päivän HRT:llä on tehty myös ajo pelkästään mustalle vedelle, jonka metaanintuottopotentiaali oli hieman matalampi (240 l/CH₄/kg COD) kuin 20 päivän HRT:llä tehty ajo mustalle vedelle ja keittiöjätteelle.

Vaikka musta vesi ammoniumpitoisuuksiensa vuoksi ei Wendland et al. (2007) mukaan ole ihanteellinen anaerobiseen käsittelyyn, niin kuitenkin Wendland et al. (2007) tutkimuksessa saatiin mustalla vedellä 20 päivän HRT:llä suoritettua tasainen anaerobinen prosessi, vaikka ammoniumpitoisuudet olivatkin suhteellisen korkeita. Tutkimuksessa keittiöjätteen lisäys nosti anaerobisen prosessin suorituskykyä COD-poistuman ja metaanintuoton suhteen. Mustan veden ja keittiöjätteen seoksella 15 ja 20 päivän HRT:llä saavutettiin inhiboimaton prosessi. Myös 10 päivän HRT:llä saavutettiin vakaa prosessi, mutta COD-poistuma väheni 30-33 %, metaanintuotto väheni 19-21 % ja mädätteen VFA-pitoisuus kasvoi. Wendland et al. (2007) tutkimuksen mukaan 15 päivän hydraulinen viipymä on suositeltava CSTR-tyyppiselle reaktorille käytettäessä syötteenä mustaa vettä ja keittiöjätettä säännöllisellä syötöllä ja normaalilla kuormituksella. Kuitenkin vaihtelevimmilla kuormituksilla, esimerkiksi keittiöjätteen määrän ja laadun vaihdellessa, suositellaan 20 päivän hydraulista viipymäaika.

Tutkimuksemme reaktoriajo suoritettiin mesofiilisessa noin 34 °C asteen prosessilämpötilassa. Mesofiilista prosessilämpötilaa voidaan pitää soveltuvampana lämpötilana termofiiliseen lämpötilaan verraten käytettäessä syötteenä mustan veden ja keittiöjätteen seosta. Wendland et al. (2007) tutkimuksessa havaittiin, että mesofiilinen prosessilämpötila CSTR-tyyppisessä reaktorissa on sopiva sekä vahvasti konsentroituneelle mustalle vedelle, kuten myös mustan veden ja keittiöjätteen seoksille. Kujawa-Roeleveld &

Zeeman (2006) tutkimuksessa mustan veden mädätyksessä UASB-septisäiliössä kahdessa eri prosessilämpötilassa mädätteen ammoniumpitoisuus oli matalampi (830 mg COD/l) 15°C lämpötilassa ja korkeampi (1180 mg COD/l) 25°C lämpötilassa. Lavagnolo et al. (2017) tutkimuksessa havaittiin myös prosessilämpötilan vaikutus prosessin inhibitioon käytettäessä syötessä keltaista vettä (virtsa), sillä prosessia inhiboiva vaikutus metaanintuottoon termofiilisessä lämpötilassa oli jo matalammassa 10%:n keltaisen veden pitoisuudessa, kun taas mesofiilisessä lämpötilassa inhiboiva vaikutus oli vasta 30%:n keltaisen veden pitoisuudessa.

Tässä tutkimuksessa syötteen kuiva-ainepitoisuus vaihteli välillä 0,9-9,9 % ja oli keskimäärin 2,4 % (Taulukko 15). CSTR-reaktorit toimivat parhaiten, kun syötteen kuiva-ainepitoisuus on 3-6 % (Fardin et al. 2018) ja näin ollen syötteen keskimääräinen kuiva-ainepitoisuus oli hieman soveltuvinta kuiva-ainepitoisuutta alhaisempi, eikä vesilisäystä tarvittu. Biokaasuprosessi toimi hyvin matalallakin syötteen kuiva-ainepitoisuudella, mutta kuiva-ainepitoisuuden nostolla voisi olla edullisia vaikutuksia. Esimerkiksi korkeamman C/N-suhteen ja kuiva-ainepitoisuuden omaavan kolmannen syötemateriaalin lisäys voisi tehostaa vielä biokaasuprosessin toimintaa ja vähentää ammoniakki-inhibition vaaraa.

6.3 Syötteen ominaisuudet ja soveltuvuus yhteismädätykseen

Biokaasureaktorin syötteenä voidaan käyttää eri syötteistä muodostettua seosta, jonka avulla on mahdollista saada optimaaliset olosuhteet, joihin ei välttämättä olisi ollut mahdollista yhden syötteen myötä. Syötteen sopivuutta arvioidaan laboratoriotestein, joissa yleisimmin määritetään: pH, kuiva-aine (TS), orgaaninen aine (VS), kemiallinen hapen kulutus (COD), kokonaistyyppi (N), kokonaishiili (C) ja metaanintuotto. (Kymäläinen & Parkarinen 2015)

C/N-suhdetta pidetään päätekijänä syötteen valinnassa rinnakkaismädätyksessä anaerobisessa prosessissa. (Vico & Artemio 2017) Tyypillisiä C/N-suhteita on esitetty Taulukossa 6, jonka mukaan mustan veden C/N-suhde on noin 5 ja ruokajätteen C/N-suhde on tyypillisesti 14-16 välillä. Tässä tutkimuksessa käytetyn reaktoriajon syötteen C/N-suhde oli oletettavasti matalahko anaerobiseen prosessin optimaaliseen C/N-suhteeseen nähden, koska biokaasuprosessille optimi C/N-suhde on Abbasi et al. (2012) mukaan välillä 20-30. Matala C/N-suhde viittaa syötteen tyypipitoisuuteen. Typpi muuntuu hajotessaan ammoniakiksi, joka voi korkeissa pitoisuuksissa inhiboida biokaasuprosessia (IEA Bioenergy 2018). C/N-suhdetta voisi nostaa lisäämällä syötteeseen esimerkiksi

puutarhajätettä tai kasvien lehtiä, jolla voi olla varsin korkea C/N-suhde. Taulukon 6 mukaan puutarhajätteen C/N-suhde voi vaihdella välillä 5-55 tai olla jopa 125. Kasvien lehdistä vuorostaan C/N-suhde voi Taulukon 6 mukaan tyypillisesti vaihdella välillä 50-55 tai 40-80 välillä. Puutarhajätettä on myös mahdollista kerätä helposti paikallisesti. Suomessa puutarhajätteen paikallisen käytön haasteeksi muodostuu kuitenkin talviajan saatavuusongelmat. Kuitenkin puutarhajätteen lisääminen tässä tutkimuksessa käytetyn tyypiseen (CSTR) reaktoriin, lisää myös esikäsittelyn (lajittelu/hienonnuks/murskaus) tarvetta, koska keittiöjätteenkin osalta lajittelu ja hienonnuks esikäsittelymenetelminä olivat tarpeellisia syötteen pumppauksen vuoksi.

Mustan veden pH on emäksisen puolella pH:n vaihdeltaessa välillä 7,7-8,8 (Taulukko 5). Keittiöjätteelle vuorostaan on ominaista happaman puolella oleva pH. Taulukon 5 mukaan biojätteen pH vaihtelee 4-6 välillä. Optimaalisin syötteen pH-arvo on 6,0 - 7,0 välillä (Abbasi et al. 2012). Mustan veden korkeampi pH ja keittiöjätteen alhaisempi pH tasaaivat syötteen pH arvoa edukkaammaksi kuin mitä syötteen pH olisi yhdellä syötteellä, mikä tekee niiden yhteiskäsittelystä tässä suhteessa mielekkään.

Mustalle vedelle on ominaista hyvä ravinnepitoisuus, mikä tuo mielekkyyttä ravinteiden talteenoton näkökulmaan. Kuvan 5 mukaan musta vesi sisältää suurimman osan kotitaloudessa muodostuvista ravinteista (typpi, fosfori ja kalium). Ruokajätteelle on ominaista korkea biohajoavuus ja metaaninsaanto. Ruokajätteet ovat myös suotuisia anaerobisten mikrobien metaboliaan. (Zhang et al. 2006). Biojätteellä on hyvä metaanintuottopotentiaali. Taulukon 4 mukaan biojätteen metaanintuottopotentiaali on 500-600 m³/CH₄/t VS.

Mustan veden kuiva-ainepitoisuus on tyypillisesti matala sen ollessa 0,5 % ja orgaanisen aineen osuus siitä, eli 67 %, on myös matalahko (Taulukko 3). Keittiöjätteellä on mustaa vettä korkeampi kuiva-ainepitoisuus. Taulukossa 3 on esitetty tavanomaisen biojätteen kuiva-ainepitoisuudeksi 32 %, josta 75 % osuus on orgaanista ainesta. Tässä tutkimuksessa mustalla vedellä kuiva-aineen pitoisuus oli 0,3 %, josta 54,4 % oli orgaanista ainetta. Keittiöjätteellä kuiva-aineen pitoisuus oli 17,6 %, josta orgaanisen aineen pitoisuus oli 93,5 %. Tässä työssä käytetty keittiöjäte oli varsin kasvispitoista, minkä vaikutti normaalia biojätettä pienempään kuiva-ainepitoisuuteen. Musta vesi vaikutti olevan laimeahkoa (enemmän keltaista kuin ruskeaa vettä), minkä vuoksi sen kuiva-aineen ja orgaanisen aineen pitoisuudet olivat luultavasti taulukkoarvoja matalammat.

7. JOHTOPÄÄTÖKSET

Tässä tutkimuksessa suoritetun reaktorijon ja panoskokeen perusteella mustan veden ja keittiöjätteen syöteseoksella on hyvä potentiaali biokaasun tuotantoon. Mustan veden ja keittiöjätteen syöteseoksella voidaan operoida stabiilisti biokaasuprosessia CSTR-tyyppisellä biokaasureaktorilla noin 25 päivän hydraulisella viipymääjalla saavuttaen samalla tehokas metaanintuotto (460-820 l CH₄ /kg VS). Panoskokeiden perusteella keittiöjätteellä on korkeampi metaanintuotto kuin mustalla vedellä (keittiöjäte n. 580 l CH₄/kg VS ja musta vesi n. 300l CH₄/kg VS).

Alipainekäymälöistä peräisin olevalle mustalle vedelle on tyypillistä korkea ammoniakkipitoisuus, joka voi korkeilla pitoisuuksilla heikentää anaerobisen prosessin toimivuutta ja myös inhiboida prosessin toiminnan. Tässä tutkimuksessa mustan veden ammoniakkipitoisuus ei kuitenkaan vaikuttanut inhiboivasti biokaasuprosessiin. Panoskokeen perusteella keittiöjätteen ja mustan veden seoksella ammoniumpitoisuudet jäivät matalammiksi kuin pelkällä mustalla vedellä, minkä perusteella on suotuisampaa käyttää keittiöjätteen ja mustan veden seosta syötemateriaalina kuin pelkkää mustaa vettä ammoniakki-inhibition mahdollisuuden pienentämiseksi. pH-arvot pysyivät tasaisina sekä panoskokeessa puskuriliuoksen kanssa että reaktorijossa mustalla veden ja keittiöjätteen syöteseoksella ilman puskurointikemikaalin lisäystä, mikä kertoo prosessin tasaisesta ja häiriöttömästä toiminnasta.

Keittiöjätettä ja mustaa vettä muodostuu kotitalouksissa tasaisesti, ja niitä voidaan kerätä paikallisella tasolla ja käyttää hyväksi hajautetussa järjestelmässä biokaasureaktorin syötteinä. Mustan veden ja keittiöjätteen syöteseoksen varjopuolena biokaasuprosessissa on kuitenkin mahdollinen ammoniakki-inhibitio syöteseoksen tyypipitoisuuden vuoksi. Syöteseoksen C/N-suhdetta on mahdollista nostaa lisäämällä syöteseokseen korkeamman C/N-suhteen omaavaa syötettä, esimerkiksi puutarhajätettä. Puutarhajätteen lisäys nostaisi myös syöteseoksen kuiva-ainepitoisuutta, joka tässä tutkimuksessa jäi matalaksi mustan veden ja keittiöjätteen syöteseoksella. Puutarhajätteen lisäys syöteseokseen kuitenkin lisäisi todennäköisesti syötteen esikäsitelyn tarvetta, jotta reaktorin syöttöpumppaus toimisi tehokkaasti. Suomessa myös talviaika toisi haasteen puutarhajätteen saatavuuteen. Syötteen tyypipitoisuuden vähentämiseksi ja energiatehokkuuden parantamiseksi voidaan keltainen vesi myös erottaa erottelevan käymäläjärjestelmän avulla mustasta vedestä. Ruskea vesi ja keittiöjäte voidaan siten käsitellä yhdessä ja erotettu keltainen vesi voidaan käsitellä erikseen.

LÄHTEET

- Abbasi, T., Tauseef, S.M. & Abbasi, S.A. (2012). *Biogas Energy*. Springer. New York. p.169.
- Al Seadi, T., Rutz, D., Prassl, H., Köttner, M., Finsterwalder, T., Volk, S., & Janssen, R. (2008). University of Southern Denmark Esbjerg. Denmark. p. 126. Saatavissa (viitattu 5.3.2020): <https://www.lemvigbiogas.com/BiogasHandbook.pdf>
- Appels, L., Baeyens, J., Degre`ve, J. & Dewil, R. (2008). Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. *Progress in Energy and Combustion Science*. Vol.34(6), pp.755-781.
- Banks, C.J., Chesshire, M., Heaven, S. & Arnold, R. (2011). Anaerobic digestion of source-segregated domestic food waste: Performance assessment by mass and energy balance. *Bioresource Technology*. Vol.102(2), pp. 612-620.
- Banks, C.J. & Stringfellow, A. (2008). A pilot-scale trial comparing mesophilic and thermophilic digestion for the stabilisation of source segregated kitchen waste. *Water Science and Technology*. Vol.58(7), pp. 1475-1481.
- Benabdallah El Hadj, T., Astals, S., Gall´, A., Mace, S. & Mata-A´ lvarez, J. (2009). Ammonia influence in anaerobic digestion of OFMSW. *Water Science and Technology*. Vol.59(6), pp.1153-1158.
- Berninger, K., Pihl, T., Kasanen, P., Mikola, A., Tynkkynen, O. & Vahala, R. (2017). Jätevesien fosfori hyötykäyttöön. Valtioneuvoston selvitys ja tutkimustoiminnan julkaisusarja 62/2017. Saatavissa (viitattu 12.4.2020): http://julkaisut.valtioneuvosto.fi/bitstream/handle/10024/80670/62_Jatevesienfosforihyotykyttoon_30082017.pdf
- Bischofsberger, W., Dichtl, N., Rosenwinkel, K.H., Seyfried C.F. & Böhnke, B. (2005). *Anaerobtechnik*. Springer. Berliini. Saksa.
- Braun, R. (1982). *Biogas-Methangärung organischer Abfallstoffe*. Springer. Berliini. Saksa.
- Chen, Y., Cheng, J. & Creamer, K. (2008). Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresource Technology*. Vol.99(10), pp. 4044-4064.
- Chong, S., Sen, T.K., Kayaalp, A. & Ang, H.M. (2012). The performance enhancements of upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors for domestic sludge treatment – A State-of-the-art review. *Water Research (Oxford)*. Vol.46(11), pp. 3434-3470.
- Cordell, D., Drangert, J.O., & White, S. (2009). The story of phosphorus: Global food security and food for thought. *Global Environmental Change*. Vol.19(2), pp. 292-305.
- Cunha, J.R., Tervahauta, T., van der Weijden, R.D., Hernandez Leal, L., Zeeman, G. & Buisman, C.J.N. (2018a). Simultaneous recovery of calcium phos-

phate granules and methane in anaerobic treatment of black water: Effect of bicarbonate and calcium fluctuations. *Journal of Environmental Management*. Vol.216, pp.399-405

Cunha, J.R., Tervahauta, T., van der Weijden, R.D., Temmink, H., Hernandez Leal, L., Zeeman, G. & Buisman C.J.N. (2018). The effect of bioinduced increased pH on the enrichment of calcium phosphate in granules during anaerobic treatment of black water. *Environmental Science and Technology*. Vol.52, pp. 13144-13154.

Gallagher, N.T. & Sharvelle, S.E. (2010). Decentralized anaerobic blackwater management: A sustainable development technology concept for urban water management. *World Environmental and Water Resources Congress 2010*. pp.4118-4128.

Gao, M., Zhang, L., Florentino, A.P. & Liu, Y. (2019). Performance of anaerobic treatment of blackwater collected from different toilet flushing systems: Can we achieve both energy recovery and water conservation? *Journal of Hazardous Materials*. Vol.365, pp.44-52.

Gao, S., Huang, Y. Yang, L., Wang, H., Zhao, M., Xu, Z., Huang, Z. & Ruan, W. (2015). Evaluation the anaerobic digestion performance of solid residual kitchen waste by NaHCO₃ buffering. *Energy Conversion and Management*. Vol.93, pp.166-174.

Elmitwalli, T.A., Leeuwen, M., Kujawa-Roeleveld, K., Sanders, W. & Zeeman, G. (2006). Anaerobic biodegradability and digestion in accumulation systems for concentrated black water and kitchen organic-wastes. *Water Science and Technology*. Vol.53(8), pp.167-75.

Elmitwalli, T., Zeeman, G. & Otterpohl, R. (2011). Modelling anaerobic digestion of concentrated black water and faecal matter in accumulation system. *Water Science and Technology*. Vol.63(9), pp.2039-2045.

Eriksson, E., Auffarth, K., Henze, M. & Ledin, A. (2002). Characteristics of grey wastewater. *Urban Water*. Vol.4(1), pp.85-104.

European Union. (2008). Waste Framework Directive. Directive 2008/98/EC of the European Parliament and the Council on waste and repealing certain Directives. Saatavissa (viitattu 22.4.2020): <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX:32008L0098>

European Commission (2018). Commission reviews implementation of EU waste rules, proposes actions to help 14 Member States meet recycling targets. Saatavissa (viitattu 1.5.2020): https://ec.europa.eu/info/news/commission-reviews-implementation-eu-waste-rules-proposes-actions-help-14-member-states-meet-recycling-targets-2018-sep-24_en

Ruokavirasto (2019a). Laitoshyväksyntä. Saatavissa (viitattu 22.11.2020): <https://www.ruokavirasto.fi/yritykset/rehu--ja-lannoiteala/lannoitevalmisteet/lan-noitelan-toiminta/laitoshyvaksynta/>

Ruokavirasto (2019b). Sivutuotteiden luokittelu. Saatavissa (viitattu 22.11.2020): <https://www.ruokavirasto.fi/yritykset/elainala/elaimista-saatavat-sivutuotteet/sivutuotteiden-luokittelu/>

- Fagbohunbe, M.O., Dodd, I.C., Herbert, B.M.J., Li, H., Ricketts, L. & Semple, K.T. (2015). High solid anaerobic digestion: Operational challenges and possibilities. *Environmental Technology and Innovation*. Vol.4. pp, 268-284.
- Fardin, J.F., de Barros, O., & Dias, A.P.F. (2018). Biomass: some basics and biogas. *Advances in Renewable Energies and Power Technologies*. pp. 1-37.
- Graaff, de, M.S, Temmink, H., Zeeman, G., Buisman C.J. & Buisman, C.J.N. (2010). Anaerobic treatment of concentrated black water in a UASB reactor at a short HRT. *Water (Basel)*. Vol.2(1), pp. 101-119.
- Galloway, J.N., Townsend, A.R., Ersiman, J.W., Bekunda, M., Cai, Z., Freney, J.R., Martinelli, L.A., Seitzinger, S.P., Sutton, M.A. (2008). Transformation of the nitrogen cycle: recent trends, questions, and potential solutions. *Science (New York, N.Y)*. Vol.320(5878), pp. 889–892.
- Graaff, de, M.S., Temmink, H., Zeeman, G. & Buisman C.J.N. (2011). Energy and phosphorus recovery from black water. *Water Science and Technology*. Vol.63(11), pp. 2759-2765.
- Görish, U. & Helm, M. (2006). *Biogasanlagen*. Stuttgart. Eugen Ulmer.
- Haavisto, J.M., Kokko, M.E., Lay, C.H. & Puhakka, A. (2017). Effect of hydraulic retention time on continuous electricity production from xylose in up-flow microbial fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol.42(45), pp. 27494-27501.
- Helsingin seudun ympäristöpalvelut-kuntayhtymä HSY. (2011). Pääkaupunkiseudun biojätteen koostumus. Helsinki. s. 52. Saatavissa (viitattu 30.3.2020): https://www.hsy.fi/sites/Esitteet/EsitteetKatalogi/Julkaisuarja/6_2011_Paakaupunkiseudun_biojätteen_koostumus.pdf
- Hellström, D. & Kärrman, E. (1996) Nitrogen and phosphorus in fresh and stored urine. *Proceedings from the 2nd International Conference on Ecological Engineering for Wastewater Treatment*. Waedenswil. Environmental Research Forum. September 18-22 1995. pp. 221–226.
- Henze, M. & Ledin, A. (2001). *Types, characteristics and quantities of classic, combined wastewaters*. IWA Publishing. pp. 57-72.
- Hernández Leal, L., Zeeman, G., Temmink, H. & Buisman, C. (2007). Characterisation and biological treatment of greywater. *Water Science and Technology*. Vol.56(5), pp. 193-200.
- Huovari, N., Rautanen, J. & Wihersaari, M. (2008). Biokaasulaitosten energiatase mautilojen biomassoja hyödyntävissä laitoksissa. Motiva Oy. Saatavissa (viitattu 25.3.2020): https://www.motiva.fi/files/4005/Biokaasulaitosten_energiatase_mautilojen_biomassoja_hyodyntavissa_laitoksissa.pdf
- Huttunen, M.J, Kuittinen, V. & Lampinen, A. (2018). Suomen biokaasulaitosrekisteri n:o 21. Tiedot vuodelta 2017. Saatavissa (viitattu 27.4.2020): https://epublications.uef.fi/pub/urn_isbn_978-952-61-2856-6/urn_isbn_978-952-61-2856-6.pdf

IEA Bioenergy. (2018). Food waste digestion: Anaerobic digestion of food waste for a circular economy. Task 37. Saatavissa (viitattu 27.4.2020): [https://www.iea-bioenergy.com/wp-content/uploads/2018/12/Food-waste WEB END.pdf](https://www.iea-bioenergy.com/wp-content/uploads/2018/12/Food-waste_WEB_END.pdf)

Jätelaki 17.6.2011/646. Saatavissa (viitattu 11.11.2020): <https://www.finlex.fi/fi/laki/ajantasa/2011/20110646>

Jönsson, H., Stenström, T.A., Svensson, J. & Sundin, A. (1997). Source separated urine-nutrient and heavy metal content, water saving and faecal contamination. *Water Science & Technology*. Vol.35, pp.145-152.

Kahiluoto, H., Kuisma, M., Havukainen, J., Luoranen, M., Karttunen, P., Lehtonen, E. & Horttanainen, M. (2011). Potential of agrifood wastes in mitigation of climate change and eutrophication – Two case regions. *Biomass and Bioenergy*. Vol.35(5), pp. 1983-1994.

Kinnunen, V., Särkilahti, M., Tampio, E., Rasi, S., Kettunen, R. & Rintala, J. (2017). New residential area circular economy concept. Best report. Saatavissa (viitattu 9.3.2020): <http://bestfinalreport.fi/files/New%20Residential%20Area%20Circular%20Economy%20Concept.pdf>

Koch, K., Plabst, M., Schmidt, A., Helmreich, B. & Drewes, J.E. (2016). Co-digestion of food waste in a municipal wastewater treatment plant: Comparison of batch tests and full-scale experiences. *Waste Management*. Vol.47, pp.28-33.

Kujawa-Roeleveld, K., Elmitwalli, T., van Leeuwen, M., Tawfik, A., Mes de, T. & Zeeman, G. (2003b). Anaerobic digestion and physiological waste and kitchen refuse towards resource management in the DESAR concept (Proceedings of the 2nd IWA/GTZ international symposium on ecological sanitation. Lubeck. Germany. pp. 499–507.

Kujawa-Roeleveld, K., Fernandes, T., Wiryawan, Y., Tawfik, A., Visser, M. & Zeeman, G. (2005). Performance of UASB septic tank for treatment of concentrated black water within DESAR concept. *Water Science and Technology*. Vol.52(1-2), pp. 307-313.

Kujawa-Roeleveld, K. & Zeeman, G. (2006). Anaerobic treatment in decentralized and source-separation -based sanitation concepts. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*. Vol.5, pp.115–139.

Kujawa-Roeleveld, K., Elmitwalli, T. & Zeeman, G. (2006). Enhanced primary treatment of concentrated black water and kitchen residues within DESAR concept using two types of anaerobic digesters. *Water Science and Technology*. Vol.53(9), pp. 159-168.

Kymäläinen, M. & Pakarinen, O. (toim). (2015). Biokaasuteknologia: Raaka-ainet, prosessointi ja lopputuotteiden hyödyntäminen. Suomen Biokaasuyhdistys ry. Hämeen ammattikorkeakoulu. Hämeenlinna. s. 204. Saatavissa (viitattu 5.3.2020): https://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/104180/HAMK_Biokaasun_tuotanto_2015_ekirja.pdf?sequence=1&isAllowed=y

Laitinen, J., Nieminen, J., Saarinen, R. & Toivikko, S. (2014). Paras käyttökelpoinen tekniikka (BAT): Yhdyskuntien jätevedenpuhdistamot. Suomen ympäristöministeriö, Suomen ympäristö 3/2014. Saatavissa (viitattu 9.3.2020):

https://helda.helsinki.fi/bitstream/handle/10138/43199/SY_3_2014.pdf?sequence=1

Latvala, M. (2009). Paras käytettävissä oleva tekniikka BAT: Biokaasun tuotanto suomalaisessa toimintaympäristössä. Suomen ympäristökeskus 24/2009. Helsinki. s.114. Saatavissa (viitattu 24.3.2020): https://helda.helsinki.fi/bitstream/handle/10138/37998/SY_24_2009.pdf?sequence=1&isAllowed=y

Larsen, T.A., Alder, A.C, Eggen, R.I.L., Maurer, M. & Lienert, J.A. (2009). Source separation: Will we see a paradigm shift in wastewater handling? Environmental Science and Technology. Vol.43(16), pp. 6121-6125.

Lavagnolo, M.C., Giroto, F., Hirata, O. & Cossu, R. (2017). Lab-scale co-digestion of kitchen waste and brown water for a preliminary performance evaluation of a decentralized waste and wastewater management. Waste Management (Elmsford). Vol.66, pp.155-160.

Lehtovuori, P., Edelman, H., Rintala, J., Jokinen, A., Rantanen, A., Särkilähti, M. & Joensuu, T. (2016). Hiedanrannan kehittämissisio: Tiivis ja intensiivisesti vihreä Tampere City West. Tampereen teknillinen yliopisto, arkkitehtuurin laitos, julkaisu 10. Saatavissa (viitattu 5.3.2020): https://tutcris.tut.fi/portal/files/5051901/Hiedanrannan_kehitt_misvisio.pdf

Liu, T. & Sung, S. (2002). Ammonia inhibition on thermophilic aceticlastic methanogens. Water Science and Technology. Vol. 45, pp. 113–120.

Logan, M. & Visvanathan, C. (2019). Management strategies for anaerobic digestate of organic fraction of municipal solid waste: Current status and future prospects. Waste Management and Research. Vol.37(1), pp. 27-39.

Luostarinen, S.A. & Rintala, J. (2004). Anaerobic on-site treatment of black water and dairy parlour wastewater in UASB-septic tanks at low temperatures. Water Research. Vol.39(2), pp. 436–448.

Luostarinen, S., Sanders, W., Kujawa-Roeleveld, K. & Zeeman, G. (2006). Effect of temperature on anaerobic treatment of black water in UASB-septic tank systems. Bioresource Technology. Vol.98, pp. 980-986.

Maa- ja metsätalousministeriö. (2011). Suomesta ravinteiden kierrätyksen malli-maa. Työryhmämuistio mmm 2011:5. Helsinki. s. 58. Saatavissa (viitattu 23.10.2019): https://mmm.fi/documents/1410837/1724539/trm2011_5.pdf/6ce8eaf4-63d0-4f1d-9379-60ff6896214d

Marttinen, S., Paavola, T., Ervasti, S., Salo, T., Kapuinen, P., Rintala, J., Vikman, M., Kapanen, A., Tornainen, M., Maunuksela, L., Suominen, K., Sahlström, L. & Herranen, M. (2013). Biokaasulaitosten lopputuotteet lannoitevalmis-teina. MTT Jokioinen. Saatavissa (viitattu 25.10.2020): <https://www.ruokavirasto.fi/globalassets/laboratoriopalvelut/julkaisut/biokaasuraportti.pdf>

Mc Conville, J.R., Kvarnström, E., Jönsson, H., Kärrman, E. & Johansson, M. (2017). Source separation: Challenges & opportunities for transition in the Swedish wastewater sector. Resources, Conservation and Recycling. Vol.120, pp. 144-156.

Moges, M.E., Todt, D. & Heistad, A. (2018). Treatment of source-separated blackwater: a decentralized strategy for nutrient recovery towards a circular economy. *Water*. Vol.10(4), pp. 1-15.

Motiva Oy. (2018). Energiatehokas ilmastus. s.10.Saatavissa (viitattu 10.4.2020): https://www.motiva.fi/files/13599/ENERGIATEHOKAS_ILMAS-TUS.pdf

Motiva Oy. (2013). Biokaasun tuotanto maatilalla. Helsinki. s.28. Saatavissa (viitattu 25.3.2020): https://www.motiva.fi/files/6958/Biokaasun_tuotanto_maatilalla.pdf

Mudhoo Ackmez. (ed.) (2012). Biogas production pretreatment methods in anaerobic digestion. *Biogas production pretreatment methods in anaerobic digestion*. John Wiley & Sons, Inc. Hoboken, New Jersey and Scrivener Publishing LCC, Salem, Massachusetts. p. 322.

Nordin, A., Göttert, D. & Vinnerås, B. (2018). Decentralised black water treatment by combined auto-thermal aerobic digestion and ammonia – A pilot study optimising treatment capacity. *Journal of Environmental Management*. Vol.207, pp.313-318.

North Country Organics. (2020). Carbon: nitrogen ratio. Saatavissa (viitattu 28.4.2020): <https://norganics.com/index-2/technical-articles/carbon-nitrogen-ratio/>

Otterpohl, R. & M. Oldenburg (2007). Ecological sanitation: Innovative sanitation systems for urban and peri-urban areas, high and low-tech options with resources recovery. pp. 296-301. Saatavissa (viitattu 21.4.2020): https://www.klima-warnsignale.uni-hamburg.de/wp-content/uploads/2016/01/otterpohl_oldenburg.pdf

Otterpohl, R., Albold, A. & Oldenburg, M. (1999). Source control in urban sanitation and waste management: ten systems with reuse of resources. *Water Science and Technology*. Vol.39, pp. 153-160.

Pantaleo, A., Gennaro, B.D. & Shah, N. (2013). Assessment of optimal size of anaerobic co-digestion plants: An application to cattle farms in the province of Bari (Italy). *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Vol.20, pp.57-50.

Pöyry Management Consulting Oy. (2017). Hajautetun uusiutuvan energiantuotannon potentiaali, kannattavuus ja tulevaisuudennäkymät Suomessa. Valtioneuvoston selvitys- ja tutkimustoiminnan julkaisusarja 5/2017. s.112.

Rajagopal, R., Lim, J.W., Mao, Y., Chen, C-L. & Wang, J-U. (2013a). Anaerobic co-digestion of source segregated brown water (feces-without-urine) and food waste: For Singapore context. *The Science of The Total Environment*. Vol.443, pp.877-886.

Rajagopal, R., Masse, D.I. & Singh, G. (2013b). A critical review on inhibition of anaerobic digestion process by excess ammonia. *Bioresource Technology*. Vol.143, pp.632-641.

Salmenperä, H., Kauppila, J., Kautto, P., Sahimaa, O., Dahlbo, H., Kaitazis, N., Autio, I., Niskanen, A., Kemppe, J., Papineschi, J., von Eye, M., Durrant, C. &

- Tomes, T. (2019). Yhdyskuntajätteen kierrätyksen lisääminen Suomessa – toimenpiteet ja niiden vaikutukset. Valtionneuvoston selvitys- ja tutkimustoiminnan julkaisusarja. 15/2019. Saatavissa (viitattu): <http://julkaisut.valtioneuvosto.fi/bitstream/handle/10024/161378/15-2019-Yhdyskuntajätteen%20kierrätyksen%20lisaaminen.pdf>
- Schnürer A. & Jarvis, Å. (2009). Microbiological Handbook for Biogas Plants. Saatavissa: http://www.eac-quality.net/fileadmin/eac_quality/user_documents/3_pdf/Microbiological_handbook_for_biogas_plants.pdf
- SFS-EN 872. (2005). Water quality. Determination of suspended solids. Method by filtration through glass fibre filters. Suomen standardoimisliitto. Helsinki. p. 10.
- SFS 3008. (1990). Veden, lietteen ja sedimentin kuiva-aineen ja hehkutusjäännöksen määrittäminen. Suomen standardoimisliitto. Helsinki. p.3.
- SFS 5504. (1988). Veden kemiallisen hapen kulutuksen (COD_{Cr}) määrittäminen suljetulla putkimenetelmällä. Hapetus dikromaatilla. Suomen standardoimisliitto. Helsinki. p.3.
- Speece, R.E. (1996). Anaerobic biotechnology for industrial wastewaters. Archæ Press. Nashville. TN. USA.
- STOWA. (2001). Separate urine collection and treatment. Options for sustainable wastewater systems and mineral recovery report No 2001-39.
- Sun, J., Dai, X., Wang, Q., van Loosdrecht, M.C.M. & Ni, B.-J. (2019). Microplastics in wastewater treatment plants: Detection, occurrence and removal. Water Research (Oxford). Vol.152, pp.21-37.
- Suomen ympäristökeskus. (2017). Mikromuovit riski myös Suomen vesistöille. Saatavissa (viitattu 17.1.2021): [https://www.syke.fi/fi-FI/Ajankohtaista/Mikromuovit_riski_myos_Suomen_vesistoill\(42492\)](https://www.syke.fi/fi-FI/Ajankohtaista/Mikromuovit_riski_myos_Suomen_vesistoill(42492))
- Suomen ympäristökeskus. (2019). Yhdyskuntien jäteveden kuormitus vesiin. Saatavissa (viitattu 9.3.2020): https://www.ymparisto.fi/fi-FI/Kartat_ja_tilastot/Vesihuoltoraportit/Yhdyskuntien_jatevesien_kuormitus_vesiin
- SYKE ja MTT. (2010). Viherrakentamisen ympäristövaikutukset – Envirogreen, Suomen ympäristökeskus ja Maa/ ja elintarviketalouden tutkimuskeskus. Loppuraportti.
- Särkilahti, M., Kinnunen, V., Kettunen, R., Jokinen, A. & Rintala, J. (2017). Replacing centralised waste and sanitation infrastructure with local treatment and nutrient recycling: Expert opinions in the context of urban planning. Technological Forecasting and Social Change. Vol.118, pp. 195-204.
- Säylä, J. & Vilpas, R. (2010). Yhdyskuntien jätevesien puhdistus 2010. Suomen Vesiensuojeluyhdistys. Helsinki. s.27. Saatavissa (viitattu 20.3.2020): https://helda.helsinki.fi/bitstream/handle/10138/39681/SYKEra_21_2012.pdf?sequence
- Säylä, J. (2015). Yhdyskuntien jätevedenpuhdistus 2013. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 34/2015. Helsinki. s.26. Saatavissa (viitattu 20.3.2020):

https://helda.helsinki.fi/bitstream/handle/10138/158957/SY-KEra_34_2015.pdf?sequence=1&isAllowed=y

Tampereen kaupunki (2019). Innovaatioiden Hiedanranta. Saatavissa (viitattu 3.4.2020): <https://www.tampere.fi/asuminen-ja-ymparisto/kaupunkisuunnittelu-ja-rakentamishankkeet/innovaatioiden-hiedanranta.html>

Tervahauta, T. (2014). Phosphate and organic fertilizer recovery from black water. PhD Thesis. p.156.

Tervahauta, T., Bryant, I.M., Hernández, L., Buisman, C.J.N. & Zeeman, G. (2014). Improved energy recovery by anaerobic grey water sludge treatment with black water. *Water*. Vol.6, pp. 2436-2448.

Tilley, E., Ulrich, L., Lüthi, C., Reymond, Ph. & Zurbrügg, C. (2014). Compendium of sanitation systems and technologies. 2nd Revised Edition. Swiss Federal Institute of Aquatic Science and Technology (Eawag). Dübendorf, Switzerland. p.176. Saatavissa (viitattu 23.4.2020): https://sswm.info/sites/default/files/reference_attachments/TILLEY%20et%20al%202014%20Compendium%20of%20Sanitation%20Systems%20and%20Technologies%20-%202nd%20Revised%20Edition.pdf

Tilastokeskus. (2020). Jätetilasto 2018. Yhdyskuntajätteet. Saatavissa (viitattu 14.4.2020): https://www.stat.fi/til/jate/2018/jate_2018_2020-01-15_fi.pdf

Torales, A. (2013). Anaerobic digestion: types, processes, and environmental impact. Nova Science Publishers. New York. p.162.

Trabold, T. & Babbit, C.W. (2018). Sustainable food waste-to-energy systems. San Diego. Elsevier Science and Technology. p.279.

Turovskiy, I. & Mathai, P.K. (2006). Wastewater sludge processing. A John Wiley & Sons. Inc., publication. Hoboken. New Jersey. p. 349.

Työ- ja elinkeinoministeriö. (2013). Kansallinen energia- ja ilmastostrategia. Valtionneuvoston selonteko eduskunnalle. Työ- ja elinkeinoministeriön julkaisu. Energia ja ilmasto. 8/2013. Saatavissa (viitattu 13.3.2020): https://tem.fi/documents/1410877/2626968/Energia-ja_ilmastostrategia_2013.pdf/ce0e9b73-f907-454b-b52b-87fa9fa481d2/Energia-ja_ilmastostrategia_2013.pdf s.55

Valtioneuvosto. (2016). Valtionneuvoston selonteko kansallisesta energia- ja ilmastostrategiasta vuoteen 2030. Saatavissa (viitattu): <https://tem.fi/documents/1410877/3570111/Kansallinen+energia-+ja+ilmastostrategia+vuoteen+2030+24+11+2016+lopull.pdf/a07ba219-f4ef-47f7-ba39-70c9261d2a63/Kansallinen+energia-+ja+ilmastostrategia+vuoteen+2030+24+11+2016+lopull.pdf>

Valtioneuvosto. (2019). Pääministeri Sanna Marinin hallituksen ohjelma 10.12.2019. Osallistava ja osaava Suomi – sosiaalisesti, taloudellisest ja ekologisesti kestävä yhteiskunta. Valtionneuvoston julkaisuja 2019:31. Helsinki. Saatavissa (viitattu 22.10.2020): https://julkaisut.valtioneuvosto.fi/bitstream/handle/10024/161931/VN_2019_31.pdf?sequence=1&isAllowed=y

- Vico, A. & Artemio, N. (2017). Biogas, production and global developments. Nova Science Publishers. New York. p. 326
- Vihanninjoki, V. (2015). Hajautettu energiantuotanto Suomessa. Nykytila ja tulevaisuus sekä vaikutukset ilmanlaatuun. Suomen ympäristökeskus SYKE. s.62.
- Vinnerås, B. (2002). Possibilities for sustainable nutrient recycling by faecal separation combined with urine diversion. PhD thesis. Agraria 353. Department of Agricultural Engineering. Swedish University of Agricultural Sciences. p.88.
- Wang, L.K., Ivanov, V., Tay, J-H. & Hung, Y-T. (toim). (2010a). Environmental biotechnology. Handbook of environmental engineering. Anaerobic digestion in suspended growth bioreactors. Humana Press. Totowa, NJ. pp. 395-438 or p. 975.
- Wang, L.K., Tay, J-H., Tay, S.T.L., Hung, Y-T. (toim). (2010b). Environmental bioengineering. Handbook of environmental engineering. Vol.11. Humana Press. Totowa, NJ. p.867
- Wang, L., Shen, F., Yuan, H., Zou, D., Liu, Y., Zhu, B., & Li, X. (2014). Anaerobic co-digestion of kitchen waste and fruit/vegetable waste: Lab-scale and pilot-scale studies. Waste Management (Elmsford). Vol.34 (12). pp.2627-2633.
- Wellinger, A., Murphy, J D., Baxter, D. & Braun, R. (2013). The biogas handbook: Science, production and applications. Woodhead Publishing in Energy. No.52. Oxford. p.476.
- Wendland, C. (2009). Anaerobic digestion of blackwater and kitchen refuse. PhD dissertation. Department of Engineering. Hamburg Technical University. Hamburg. Germany. p.120.
- Wendland, C., Deegener, S., Behrendt, J., Toshev, P. & Otterpohl, R. (2007). Anaerobic digestion of blackwater from vacuum toilets and kitchen refuse in a continuous stirred tank reactor (CSTR). Water Science and Technology. Vol.55(7), pp.187-194.
- van Voorthuizen, E., Zwijnenburg, A., van der Meer, Walter. & Temmink, H. (2008). Biological black water treatment combined with membrane separation. Water Research. Vol.42(16), pp. 4334-4340.
- Zhang, R., El-Mashad, H.M., Hartman, K., Wang, F., Liu, G., Choate, C. & Gamble, P. (2006). Characterization of food waste as feedstock for anaerobic digestion. Bioresource Technology. Vol.98(4), pp. 929–935.
- Zhang, Y., Banks, C.J. & Heaven, S. (2012). Anaerobic digestion of two biodegradable municipal waste streams. Journal of Environmental Management. Vol.104, pp.166-174.
- Zeeman, G. & Kujawa-Roeleveld, K. (2011). Resource recovery from source separated domestic waste(water) streams; full scale results. Water Science and Technology. Vol.64(10), pp. 1987-1992.
- Ympäristöministeriö. (2018). Komissio antoi Suomelle suosituksia jätteenkierrätyksen lisäämisestä. Saatavissa (viitattu 22.10.2020): <https://valtioneuvosto.fi/-/komissio-antoi-suomelle-suosituksia-jatteenkierrätyksen-lisaamisesta>