



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO
TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

TIA HAAVISTO
BIOKAASUPROSESSIN TOIMINNAN ARVIOIMINEN, CASE LA-
KEUDEN ETAPPI OY

Diplomityö

Tarkastajat: professori Jukka Rintala
ja assistant professor Marika Kokko
Tarkastaja ja aihe hyväksytty
Luonnontieteiden tiedekuntaneuvos-
ton kokouksessa 17. elokuuta 2016

TIIVISTELMÄ

TIA HAAVISTO: biokaasuprosessin toiminnan arvioiminen, case Lakeuden Etappi Oy

Tampereen teknillinen yliopisto

Diplomityö, 93 sivua, 20 liitesivua

Maaliskuu 2017

Ympäristö- ja energiatekniikan diplomi-insinöörin tutkinto-ohjelma

Pääaine: Vesi- ja jätehuoltotekniikka

Tarkastajat: professori Jukka Rintala, assistant professor Marika Kokko

Avainsanat: Anaerobinen hajoaminen, biokaasu, inhibitio, metaanintuottopotentiaali

Biokaasulaitoksissa tuotetaan orgaanista ainetta sisältävästä materiasta metaania, jonka tuottoon vaikuttavat useat parametrit. Tämän diplomityön tarkoitus on selvittää Lakeuden Etappi Oy:n biokaasulaitoksen kahden mesofiilisen täyssekoitteen biokaasureaktorin metaanintuottoon vaikuttavia parametreja ja vertailla kahden eri syötteen vaikutusta metaanin tuottoon. Syötteinä käytettiin sekoitesyötettä, joka sisälsi laimennosveden lisäksi biojätettä 7 %, teollisuuslietettä 4 % ja jätevedenpuhdistamolietettä 41 %, sekä kuivattua jätevedenpuhdistamolietettä.

Biokaasureaktorin anaerobisen hajoamisen inhibitiota tutkittiin mädätteiden metaanintuottopotentiaalikoikeilla, joissa mädätteen ja sen laimennoksen metaanintuottoa analysoitiin. Anaerobisen hajoamisen rajoittavaa vaihetta tutkittiin myös mädätteiden metaanintuottopotentiaalikoikeilla erottamalla neste- ja kiinteäfraktiot mädätteestä. Samalla tutkittiin, kummassa jakeessa metaanintuottopotentiaalia on enemmän jäljellä. Syötteen metaanintuottopotentiaalikoikeissa tutkittiin nykyisen Etapin biokaasulaitoksen seossyötteen sekä vaihtoehdoisen syötteen (pelkän jätevesilietteen) biohajoavuutta ja hydraulisen viipymän vaikutusta metaanin tuottoon, sekä verrattiin näitä keskenään.

Tulosten perusteella voidaan todeta, että Lakeuden Etapin biokaasureaktoriensa rajoittava vaihe ei ole hydrolyysi, koska mädätejakeista nestejake tuotti vähemmän metaania kuin kiinteä jake. Lisäksi viipymän pidentäminen lisäisi metaanintuottoa 25 %. Reaktoriensa metaanintuottoon vaikuttavien parametrien arvot, tässä orgaanisen aineen, kiintoaineen ja haihtuvien rasvahappojen määrä sekä kemiallinen hapenkulutus, indikoivat hyvää metaanintuottoa. Lakeuden Etapin reaktoriensa mädätteiden ominaisuuksissa ei ole keskenään merkittävää eroa. Nykyinen seossyöte on parempi syötevaihtoehto Lakeuden Etapin biokaasuprosessiin kuin jätevesiliete, koska nykyisen seossyötteen COD_{liuk}, joka kertoo orgaanisen aineen määrästä, ja C:N:S:P, joka kertoo mikro-organismien ravinteiden suhteesta, ovat korkeampia ja nykyisen seossyötteen metaanintuotto (191 m³/t-VS vs. 166 m³/t-VS), ja TS-, VS- ja COD-vähenemät ovat parempia kuin pelkän jätevesilietteen vastaavat. Nykyisen seossyötteen anaerobisessa hajoamisessa vähenemät olivat 57 %-TS, 63 %-VS ja 9 %-COD, kun taas jätevesilietteen anaerobisessa hajoamisessa vähenemät

olivat 55 %-TS, 62 %-VS ja -10 %-COD. Biokaasuprosessissa on inhibitiota, jonka vaikutus vähenee laimennettaessa, koska laimentamattomat mädätteet tuottivat vähemmän metaania kuin laimennetut (53 L-CH₄/kg-VS vs. 63 L-CH₄/kg-VS). Inhiboivan ammoniumtypen pitoisuudet olivat osissa näytteistä koholla. Ammoniumtyypitutkimuksia tarvitaan lisää, jotta voidaan sanoa, onko se prosessia inhiboiva. Muista inhibiittoreista H₂S tai haihtuvat rasvahapot eivät tässä inhiboi, koska niiden pitoisuudet eivät ylitä inhiboivan pitoisuuden rajaa. Jätevesilietteen sulfaattipitoisuus oli korkea (103 mg/L), mutta alle inhiboivan pitoisuuden. Myös jätevesilietteen korkea nitraatti/nitriittipitoisuus pitää ottaa huomioon, jos sitä käytetään pelkästään syötteenä biokaasureaktoriin.

ABSTRACT

TIA HAAVISTO: Evaluation of a biogas process performance, case Lakeuden Etappi Oy

Tampere University of Technology

Master of Science Thesis, 93 pages, 20 Appendix pages

March 2017

Master's Degree Program in Environmental and Energy Technology

Major: Water and Waste Management Technology

Examiners: Professor Jukka Rintala, Assistant Professor Marika Kokko

Keywords: Anaerobic degradation, biogas, inhibition, bio-methane potential

Biogas plants produce methane from feedstock that contains organic material, and several parameters affect the production of biogas. This master thesis work aims to study parameters affecting biogas production in the bioreactors of Lakeuden Etappi Oy and to compare two feedstock options. The feedstocks used were a mixed feedstock of dilution water (48 %), biowaste (7 %), industrial wastewater sludge (4 %) and wastewater treatment plant sludge (41 %), and a feedstock of dried wastewater treatment plant sludge.

Inhibition of the anaerobic degradation in biogas reactors was studied in bio-methane potential tests of the effluents, where the bio-methane potential of diluted and non-diluted effluents were determined. The limiting step of anaerobic degradation was studied by dividing the effluent into liquid and solid fractions and determining their bio-methane potential. The bio-methane potential tests of feedstocks were used to study anaerobic degradation and the effect of hydraulic retention time on methane production but also to compare the methane production potential of waste water treatment plant sludge to the potential of the feedstock used.

The limiting step of biogas production in the reactors of Lakeuden Etappi is not hydrolysis, because the liquid fraction of effluent produces less methane than the solid fraction. The effluent has methane potential 25 % of the one of the feedstock. The parameters that affect methane production, here the amounts of volatile solids, total solids and volatile fatty acids and chemical oxygen demand, indicated a good methane production from the biogas reactors of Lakeuden Etappi. Effluents from the two reactors in Lakeuden Etappi did not differ from each other. The feedstock used in Lakeuden Etappi is better than wastewater treatment plant sludge, because COD, which describes the amount of organic material, and C:N:S:P, which describes the ratio of nutrients for micro-organisms, of the feedstock are higher, and the methane production ($191 \text{ m}^3/\text{t-VS}$ vs. $166 \text{ m}^3/\text{t-VS}$) was better than the one of wastewater treatment plant sludge, as well as decrease in TS, VS and COD was better. Decreases in anaerobic degradation of the feedstock were 57 %-TS, 63 %-VS ja 9 %-COD, whereas the decreases in anaerobic degradation of the wastewater treatment plant sludge were 55 %-TS, 62 %-VS ja -10 %-COD. The biogas process has inhibitory substances because dilution of the effluent gave a better biogas potential than

the original effluent (53 L-CH₄/kg-VS vs. 63 L-CH₄/kg-VS). The concentration of inhibitory ammonium nitrogen was high in some samples. Deeper investigation in inhibitory ammonium nitrogen is needed, so one can say whether it is inhibitory or not. H₂S or volatile fatty acids concentrations were not at inhibitory levels. The pH in biomethane production tests varied between 7,52 and 8,05, that is slightly high. The sulphate concentration of wastewater treatment plant sludge is high, but less than the inhibitory concentration. Also, the nitrite/nitrate concentration of wastewater treatment plant sludge should be considered if it will be used it as an only feedstock.

ALKUSANAT

Tämä diplomityö on tehty Tampereen teknillisen yliopiston Kemian ja biotekniikan laitokselle ja Lakeuden Etappi Oy:lle. Työn mahdollisti avoimin ja innokkain mielen puhe-
linsoittooni vastanneet toimitusjohtaja Pekka Kontio ja laitospäällikkö Antero Bäcklund
Lakeuden Etapilta. Olen kiitollinen heidän vaivannäöstään ja ripeästä päätöksenteostaan
keksiä minulle diplomityöaihe. Antero Bäcklundia haluan vielä kiittää erityisesti hänen
avustaan näytteiden ja tietojen toimituksessa, mutta myös positiivisesta ja kannustavasta
ymmärryksestä kohtaamiani haasteita kohtaan. Erityiskiitoksen haluan antaa myös pro-
fessori Jukka Rintalalle ja apulaisprofessori Marika Kokolle. Kiitos Jukka Rintalalle siitä,
että hän innostui aiheestani niin, että lähti mukaani käymään Etapilla kiireisestä aikatau-
lustaan huolimatta. Ja erityiskiitos Marika Kokolle siitä, että häneltä sain apua aina tar-
vittaessa, myös toimistotyöaikojen ulkopuolella. Kiitos professoreilleni siitä, että he oli-
vat todella aktiivisia ja helposti tavoitettavissa ohjaamaan minua. Kiitän myös koko Ke-
mian ja biotekniikan laitoksen henkilökuntaa avusta ja lämpimästä vastaanotosta.

Haluan kiittää myös perhettäni kannustuksesta tehdä tämä työ valmiiksi, vaikka kohta-
simme läheisten poismenoja. Erityiskiitos äidilleni, joka sairaalasängystäkin patisti mi-
nua etenemään elämässäni, ja isälleni, joka näistä vaikeista ajoista huolimatta komensi
lapsuudesta tutulla tavalla minua tekemään läksyni. Kiitos miehelleni, joka jaksoi ym-
märtää minua tämän työn teossa, ja joka vei koiran lenkille minun tuijottaessani intensii-
visesti tietokonetta. Ja lopuksi kiitos Lorulle, joka antoi minulle rankan vuoden jälkeen
vihdoin iloa elämään, josta pystyin ammentamaan voimia tähän diplomityöhön.

Jalasjärvellä, 22.03.2017

Tia Haavisto

SISÄLLYSLUETTELO

1.	JOHDANTO	1
2.	TEOREETTINEN TAUSTA	3
2.1	Anaerobihajoaminen	3
2.2	biokaasuprosessin syötteet	7
2.2.1	Kunnallinen jätevesiliete	8
2.2.2	Teollisuuden jäteliätteet ja maatalousliätteet	10
2.2.3	Biojäte	11
2.3	Metaanintuottoon vaikuttavat parametrit	12
2.3.1	Typpi-, fosfori- ja rikkiyhdisteet ja -alkuaineet	13
2.3.2	Kuiva-aine, haihtuva kiintoaine ja kemiallinen hapenkulutus	15
2.3.3	pH	16
2.3.4	Lämpötila ja viipymä	18
2.3.5	Inhiboivat yhdisteet	20
3.	TUTKIMUSMENETELMÄT JA AINEISTO	21
3.1	Kohde: Lakeuden Etappi Oy	21
3.2	Lietenäytteet	22
3.2.1	Metaanintuottopotentiaali	23
3.2.2	Analyysimenetelmät	25
4.	TULOKSET	28
4.1	Syötteiden ja mädätteiden karakterisointi	28
4.2	Syötteiden metaanintuottokokeet	30
4.3	Mädätteiden metaanintuottokokeet	34
4.3.1	Jälkimetaanintuotto ja laimennoksen vaikutus	35
4.3.2	Mädätteiden neste- ja kiinteäfraktion metaanintuottokokeet	37
4.4	Syötteiden ja mädätteiden ravinteet	40
4.5	Mahdollisia inhibition lähteitä	46
4.5.1	NH ₄ ja H ₂ S	47
4.5.2	SO ₄ ²⁻ ja muut anionit	47
5.	TULOSTEN TARKASTELU	50
5.1	Syötteiden ja mädätteiden karakterisointi	50
5.2	Syötteiden metaanintuottopotentiaali	51
5.3	Jälkimetaanintuotto	52
5.4	Mädätteiden neste- ja kiinteäfraktioiden metaanintuotto	53
5.5	Inhibitio	54
5.6	Ravinneanalyysit	56
5.7	Virhetarkastelu	57
6.	JOHTOPÄÄTÖKSET	59
LIITE 1: EUROFINS VILJAVUUSPALVELUN TUTKIMUSTODISTUKSET		

LYHENTEET JA MERKINNÄT

BGP	biokaasupotentiaali
COD	kemiallinen hapenkulutus
COD _{liuk}	liukoinen kemiallinen hapenkulutus suodatetusta näytteestä
COD _{tot}	kemiallinen hapenkulutus, kokonaismäärä
F/M	food to micro-organisms, COD:n suhde VSS:ään
HRT	hydraulinen viipymäaika biokaasureaktorissa
LCFA	pitkaketjuiset rasvahapot
OLR	orgaaninen kuorma
SRT	Lietteen viipymäaika biokaasureaktorissa
TAN	kokonaisammoniumtyppi
TKN	Kjeldahl-typpi, kokonaistyyppi
TS	kuiva-aine
VFA	haihtuvat rasvahapot
VS	haihtuva kuiva-aine
VSS	mikro-organismien määrä, volatile suspended solids, haihtuvat suspendoituneet kiintoaineet

1. JOHDANTO

Vesistöjen rehevöityminen ja happamoituminen sekä ilmastonmuutos ovat ihmisten toimista johtuvia ongelmia. Näiden haittojen minimoimiseksi tarvitaan toimia, joilla voidaan parantaa ravinteiden luonnollista kiertokulkua, vähentää fossiilisten polttoaineiden käytöstä johtuvia päästöjä ja vähentää kaatopaikalle päätyvän biojätteen määrää. Biokaasun tuottaminen anaerobireaktoreissa ei vain tuota polttoainetta fossiilisten polttoaineiden tilalle, vaan myös mahdollistaa ravinne- ja materiaalikierrätyksen. [1]

biokaasureaktoreissa hyödynnetään orgaanista jätteenä, kuten maatalous-, yhdyskunta- ja teollisuusjätteitä, joissa on helposti biohajoavia hiilihidraatteja, proteiineja ja rasvoja. Biokaasuprosessissa hiilihidraatit, proteiinit ja rasvat hajoavat mikro-organismien avulla rakenneosikseen ja lopulta muuntuvat metaaniksi ja hiilidioksidiksi. Syötteiden valinnalla vaikuttaa metaanin tuottoon. [1–3]

Anaerobista hajoamista inhiboivia yhdisteitä voi syntyä biokaasuprosessissa itsessään tai tulla sinne syötteen mukana. Eri yhdisteiden inhiboivat pitoisuudet ovat erilaisia ja saatavat vaihdella myös reaktorikohtaisesti. Biokaasuprosessissa voi syntyä ammoniakkia, rikkivetyä ja rasvahappoja syötteen koostumuksesta riippuen. Syötteen mukana reaktoriin voi päätyä esimerkiksi inhiboivia metalleja, hivenaineita, antibiootteja, desinfiointiaineita ja pestisidejä. Metaanintuottoon voi vaikuttaa negatiivisesti myös kilpailu elektroniakseptoreista, joita voivat olla happi, nitraatti, sulfaatti, formaldehydi ja hiilidioksidi. [1, 2, 4]

Työn tavoitteena oli tutkia Lakeuden Etappi Oy:n biokaasureaktorien toimintaa tutkimalla reaktorista poistettavien mädätteiden koostumusta ja metaanintuottopotentiaalia laboratoriotutkimuksella. Lisäksi selvitettiin syötetyypin vaihtamisen kannattavuutta. Syötetyypin vaihtamisen tutkimisessa käytettiin biokaasulaitoksen nykyistä sekoitesyötettä, joka sisälsi laimennosveden lisäksi biojätettä 7 %, teollisuuslietettä 4 % ja jätevedenpuhdistamolietettä 41 %, ja kuivattua jätevedenpuhdistamolietettä. Reaktorien nykytilan tutkimus sisältää mädätteiden ja syötteiden TS-, VS- ja COD-analyysit, sekä biometaanintuottopotentiaalin, inhiboituuden, rajoittavan vaiheen, jälkimetaanintuottopotentiaalin ja orgaanisen aineen hajoavuuden tutkimisen. Inhibitiotutkimuksessa otetaan huomioon haihtuvat rasvahapot, ammoniumtyppi, rikkivety, pH, nitraatti ja sulfaatti kuten myös muut anionit. Syötetyypien vertailuun käytetään samoja analyysejä kuin nykytilan tutkimukseenkin. Tutkimuksien pohjalta esitettiin kehitysehdotuksia. Työssä käsitellään vain mesofiilistä anaerobista hajoamista täyssekoitteisessa biokaasureaktorissa.

Työn on tarkoitus vastata useisiin kysymyksiin. Millaisia arvoja metaanintuottoon vaikuttavat parametrit saavat Lakeuden Etapin biokaasureaktoreissa, eli mikä on reaktorien nykytila? Onko Lakeuden Etapin seossyötteessä tarpeeksi ravinteita prosessin mikro-organismeille? Onko biokaasureaktoreiden viipymä tarpeeksi pitkä, vai jääkö metaanintuottopotentiaalia jäljelle mädätteisiin? Miten viipymän pidentäminen vaikuttaa syötteen hajoamiseen ja metaanin tuottoon? Esiintyykö biokaasureaktoreissa inhibitiota? Onko hydrolyysi biokaasuprosessin rajoittava vaihe? Kumpi on parempi syöte, nykyinen seossyöte vai jätevedenpuhdistamoliete? Voiko Lakeuden Etapin mädätteitä nykyisestä syötteestä tai jätevedenpuhdistamolietteestä jatkokäyttöä ravinnepitoisuuden puolesta maanparannusaineena?

Laboratoriokokeita varten näytteet kerättiin Lakeuden Etappi Oy:n kummankin biokaasureaktorin poistoputkesta ja syöttösäiliöstä, sekä Lapuan kunnalliselta jätevedenpuhdistamolta. Mädätteiden metaanintuottopotentiaalikoikeilla selvitettiin inhibition vaikutusta laimennoksella ja rajoittavaa vaihetta erottamalla neste- ja kiinteäfraktiot mädätteestä. Syötteiden metaanintuottopotentiaalikoikeissa tutkittiin nykyisen Etapin biokaasulaitoksen seossyötteen biohajoavuutta ja hydraulisen viipymän vaikutusta metaanin tuottoon, sekä vaihtoehdoisen syötteen, jätevesilietteen, metaanintuottopotentiaalia verrattuna nykyisen seossyötteen vastaavaan. Kokeissa määritettiin metaania ja divetyysulfidia kaasukromatografisesti, pH:ta, kaasun tilavuutta veden syrjäytymismenetelmällä, kemiallista hapenkulutusta dikromaattimenetelmällä, ammoniumtyyppiä elektrodilla, haihtuvat rasvahapot nestekromatografisesti, TS ja VS, sekä anioneja ionikromatografisesti. Lisäksi ulkopuoliselta laboratoriolta tilattiin ravinnemäärityksiä.

Diplomityö alkaa teoreettisella taustalla (kappale 2), jossa käsitellään yleisesti anaerobihajoamista, syötteitä biokaasuprosessiin ja metaanintuottoon vaikuttavia parametreja. Syötteistä käsitellään tarkemmin kunnallista ja teollisuuden jätevesilietteitä, maatalouslietteitä ja biojätettä. Metaanintuottoon vaikuttavista parametreista käsitellään typpi-, fosfori- ja rikkiyhdisteet ja -alkuaineet, kuiva-aine, haihtuva kiintoaine ja kemiallinen hapenkulutus, pH, lämpötila ja viipymä sekä inhiboivat yhdisteet. Teoreettisen taustan jälkeen käydään läpi tutkimusmenetelmät ja aineisto (kappale 3), jossa kerrotaan Lakeuden Etappi Oy:stä ja laboratoriokokeista. Tulokset esitetään erillisessä kappaleessa (kappale 4) kuin missä niitä analysoidaan. Tulosten tarkastelussa (kappale 5) käsitellään tuloksia ja vedetään niistä johtopäätöksiä. Yhteenvedossa (kappale 6) tiivistetään tulosten tarkastelun johtopäätökset.

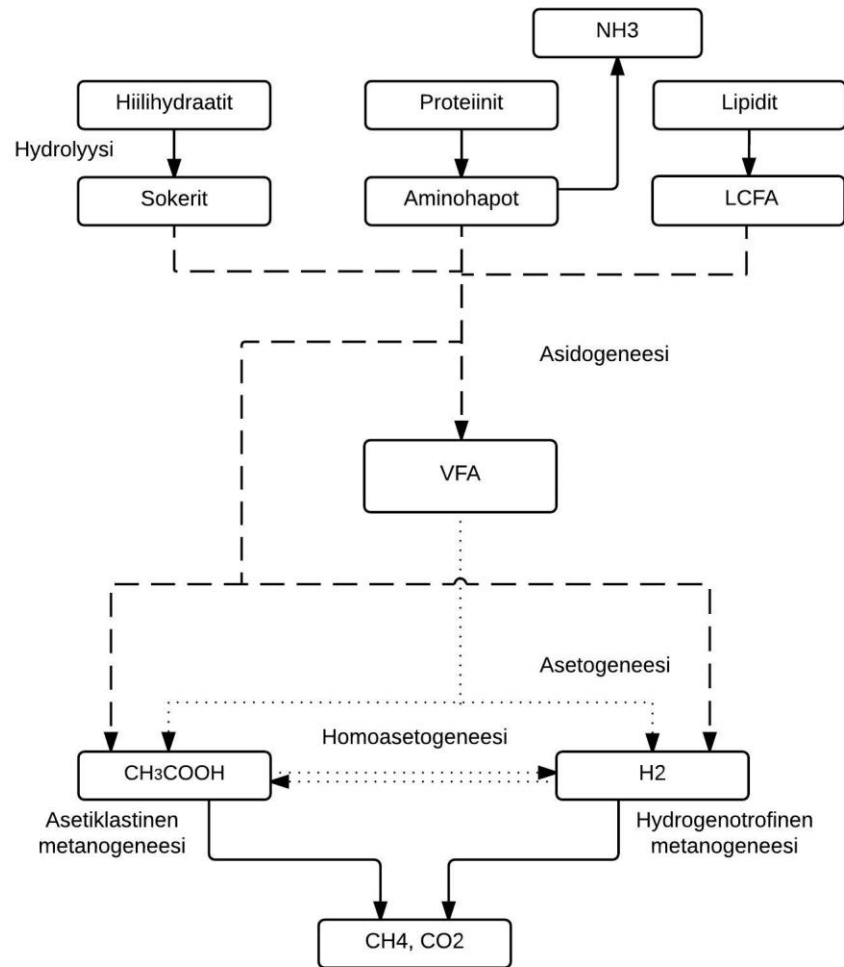
2. TEOREETTINEN TAUSTA

Anaerobista mädätysprosessia kutsutaan myös biokaasuprosessiksi, koska siinä tuotetaan biokaasua. Biokaasu koostuu pääasiassa metaanista (CH_4) ja hiilidioksidista (CO_2). Prosessissa hyödynnetään anaerobista hajoamista. Tässä kappaleessa käsitellään anaerobihajoamista, biokaasuprosessin syötteitä ja prosessista saatavan metaanin tuottoon vaikuttavia tekijöitä.

2.1 Anaerobihajoaminen

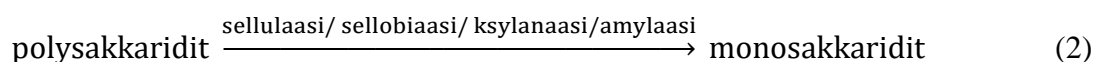
Anaerobisessa hajoamisessa mikro-organismit muuntavat orgaanisen aineen pääosin metaaniksi ja hiilidioksidiksi [3]. Biokaasuprosessissa mikro-organismit, kuten bakteerit, ovat anaerobisia, mikä tarkoittaa bakteerien elävän hapettomissa tai vähähappisissa oloissa ja käyttävän jotakin muuta yhdistettä kuin happea elektronin vastaanottajana. Fakultatiiviset anaerobibakteerit eivät pysty elämään hapellisissa oloissa. [2]

Kuva 1 selittää anaerobihajoamisen kaaviona. Hitain, rajoittava vaihe määrittää koko prosessin nopeuden. Vaikka kuvassa 1 prosessi on esitetty vaiheittain etenevänä, tapahtuvat vaiheet kuitenkin samanaikaisesti eri osissa reaktoria. Täten, vaikka anaerobinen hajoaminen käynnistyy hydrolyysillä, tapahtuu toisaalla myös esimerkiksi asidogeneesiä.



Kuva 1. Kaaviokuva anaerobihajoamisesta. Hydrolyysi ja metanogeneesi ovat merkitty kiinteällä viivalla, asidogeneesi katkoviivalla ja asetogeneesi pisteviivalla.

Hydrolyysissä suuret molekyylit (polysakkaridit, proteiinit ja lipidit) hajoavat entsymaattisen toiminnan avulla pienemmiksi rakenneosasikseen (kuva 1). Syötteen hajoaminen hydrolyysissä riippuu anaerobibakteerien sopeutumisesta syötetyyppiin ja niiden alkupe-
rystä. [5] Hiilihydraattien läsnäolo saattaa vaikeuttaa proteiinien kokonaisvaltaista hajoamista, koska biokaasuprosessissa hiilihydraatit hajoavat helpommin ja ennen proteiineja [6]. Rakenneosia ovat monosakkaridit, aminohapot ja pitkäketjuiset rasvahapot (LCFA). Hydrolyysiä voidaan kuvata reaktioyhtälöin



joissa reaktionuolen päällä on reaktioon osallistuva, bakteerin tuottama, eksoentsyymi [3]. Eksoentsyymit ovat bakteerin ulkopuolella toimivia entsyymejä, eli luonnollisia katalyyttejä, jotka nopeuttavat kemiallista reaktiota itse siinä kulumatta [2]. Eksoentsyymien hyödyntäminen hydrolyysissä voi tapahtua kahdella tavalla: organismit erittävät liuokseen entsyymejä, jotka adsorboituvat orgaaniseen partikkeliin tai reagoivat liuonnan orgaanisen aineen kanssa (1), tai organismit kiinnittyvät orgaaniseen partikkeliin, tuottavat sen lähellä entsyymejä ja hyödyntävät entsyymaattisen reaktion tuottamia liukoisia aineita (2) [5].

Hiilihydraatit ovat makromolekyylejä tai polymeereja, joiden monomeerit ovat sokereita. Anaerobisessa hajoamisessa hiilihydraatit hajotetaan endoentsyymeillä solunsisäisesti, ja jollei tämä ole mahdollista, eksoentsyymit pilkkovat suuret hiilihydraatit pienemmiksi, jotka pystytään kuljettamaan soluihin sisälle. Suurten polysakkaridien hajottaminen vaatii spesifisiä eksoentsyymejä ja useita entsyymaattisia vaiheita, joten ne hajoavat hitaammin kuin yksinkertaisemmat sokerit. [2]

Lipidejä on luonnossa eläin- ja kasvikudoksissa. Useimmat lipidit ovat peräisin rasvoista tai öljyistä, kuten esimerkiksi eläinrasvoista ja kasviöljyistä. Kaikki rasvat ja öljyt ovat triglyseridejä. Hydrolyysissä rasvat hajoavat glyseroliksi ja pitkäketjuisiksi rasvahapoiksi lipaasientsyymien avulla. [2]

Proteiinit sisältävät runsaasti typpeä ja ovat suuria molekyylejä, jotka koostuvat aminohapoista. Suuret proteiinit eivät mahdu kulkeutumaan bakteerisoluihin, jolloin proteaasien ja peptidaasien avulla peptidisidokset saadaan hydrolysoitua ja molekyylikokoa pienennettyä niin, että molekyylit mahtuvat kulkeutumaan solujen sisälle. Kun aminohappoja hajotetaan soluissa, syntyy ammoniakkaa. Ammoniakki voi olla inhibiittori anaerobiselle hajoamiselle tai parantaa alkaliniteettiä. Proteiinit voidaan jaotella yksinkertaisiin tai konjugoituneisiin. Yksinkertaiset proteiinit hajoavat ainoastaan aminohapoiksi, kun taas konjugoituneet proteiinit tuottavat aminohappojen lisäksi muita yhdisteitä, esimerkiksi hiilihydraatteja tai lipidejä. [2]

Hydrolyysin onnistumiseen vaikuttavat jättemateriaalin koostumuksen lisäksi hajotettavan jättemateriaalin pinta ja sen kulkeutuminen/saatavuus hajotettavaksi. Hydrolyysin kineetikassa puhutaan hajoamisesta, liukenemisestä ja entsyymaattisesta hydrolyysistä. Hajoaminen sisältää soluhajoamisen, ei-entsyymaattisen hajoamisen, faasierottelun ja fyysisen hajotuksen. Alkumateriaalin hajoamisesta syntyvät hiilihydraatit, proteiinit ja lipidit, sekä inertit, prosessin läpi sellaisenaan kulkeutuvat aineet ja liuenneet aineet. Entsyymaattinen hydrolyysi synnyttää monosakkarideja, aminohappoja, LCFA:ta ja glyserolia pienhiukkashiilihydraateista, -proteiineista ja -lipideistä. Hydrolyysi ei ole heterogeeniselle syötteelle yhtä nopeaa kuin esimerkiksi täysin liukoiselle syötteelle, sillä bakteerien tulee tuottaa ja deaktivoita tällöin useita entsyymejä, sekä diffuntoida, adsorboida ja reagoida kemiallisesti useamman tyyppisen aineen kanssa. [5, 7]

Hydrolyysiä voidaan tehostaa mekaanisella hienonnuksella sekä biologisella ja fysikaaliskemiallisella esikäsitteilyllä. Mekaaninen hienonnus helpottaa hydrolyysiä, koska partikkelin koon pienentyessä spesifinen pinta-ala kasvaa. Biologisessa ja fysikaaliskemiallisessa esikäsitteilyssä katkotaan polymeerien ketjut, jolloin niiden koko pienenee ja niiden liukoisuus kasvaa. Heterogeenisen jätemateriaalin hajottamisessa hydrolyysi, asetogeneesi tai metanogeneesi voivat olla rajoittavia vaiheita. Jos hydrolyysiä tehostetaan mekaanisesti, kemiallisesti tai biologisesti, voivat prosessin seuraavat vaiheet inhiboitua ja metaanintuotto vähetä tai loppua kokonaan hydrolyysin lopputuotteiden kertyessä reaktoriin. Hydrolyysi itsessään voi inhiboitua aminohappojen ja sokereiden tai sellobioosin kertyessä reaktoriin. Jos syöte sisältää selluloosaa, voi sellobioosin kertyminen reaktoriin olla vahvempi inhibiittori kuin sokeri. Ionisoitumattomien haihtuvien rasvahappojen on myös epäilty inhiboivan hydrolyysiä. Myös matala pH ja korkea syöteen lipidipitoisuus voivat yhdessä vaikuttaa negatiivisesti hydrolyysiin. [5]

Hydrolyysin jälkeen alkaa haponmuodostus, fermentaatio/asidogeneesi, jossa hydrolyysin liukoiset lopputuotteet lopulta muuntuvat hiilidoksidiksi, vetykaasuksi, alkoholeiksi ja orgaanisiksi hapoiksi (sis. haihtuvat rasvahapot, VFA) sekä orgaanisiksi typpi- ja rikkiyhdisteiksi (kuva 1). Orgaanisia typpi- ja rikkiyhdisteitä syntyy aminohappojen ja proteiinien hajoamisesta. Kaikki orgaaninen aine ei hajoa hapoiksi ja alkoholeiksi, vaan sitä käytetään myös uusien bakteerisolujen valmistamiseen. Orgaanisia happoja ja alkoholeja, joita syntyy fermentaatioissa, ovat esimerkiksi asetaatti, butanoli, butyraatti, kapronihappo, formaatti, etanoli, laktaatti, metanoli, propanoli, propionaatti ja butaanidihappo. Haihtuvia rasvahappoja näistä ovat esimerkiksi propionaatti, butyraatti ja laktaatti. Haihtuvat rasvahapot ovat orgaanisia happoja, joiden moolimassat ovat pieniä ja joiden hiiliketjut ovat lyhyitä. Ne höyrystyvät herkästi ilmanpaineessa ja ovat vesiliukoisia. Asetaatti on yleisin VFA (n. 85% VFA:sta) anaerobisessa hajoamisessa. Noin 70 % hydrolyysin mono- ja oligomeereistä muuttuvat asetaatiksi ja 30 % muiksi VFA:ksi. VFA:t muuntuvat myöhemmin asetogeenisillä vedyksi ja asetaatiksi tai vedyksi ja hiilidioksidiksi. [2, 3]

Metanogeenit voivat muuntaa asetaatin asetiklastisella metanogeenisillä metaaniksi (yhtälö 4). Myös hiilidioksidi voi vedyn kanssa muodostaa joko asetaattia (homoasetogeneesi) tai suoraan metaania (hydrogenotrofinen metanogeneesi) (yhtälö 5).



Metanogeenit pystyvät suoraan hyödyntämään asetaattia, formaattia, metanolia ja metyyliamiinia metaanintuottoon ja epäsuorasti etanolia, butyraattia ja propionaattia. Epäsuorasti hyödynnettävät yhdisteet on hajotettava ensin asetaatiksi, jotta metanogeenit voivat hyödyntää niitä. Orgaaniset yhdisteet, joita metanogeenit eivät pysty hyödyntämään, ker-

tyvät reaktoriin ja tekevät mädätteestä happaman sekä nostavat sen kemiallista hapenkulutusta (COD). Asetaatin muodostus on helposti hajoavilla syötteillä hitain vaihe, mutta jos syöte on heterogeenista, voi hydrolyysi olla hitain vaihe. [2]

2.2 biokaasuprosessin syötteen

Syötteen voidaan jakaa kategorioihin muun muassa niiden alkuperän, kuiva-ainepitoisuuden ja metaanintuottopotentialin mukaan. Tässä niitä jaotellaan alkuperän mukaan. Yleisimmin biokaasulaitoksen seossyötteenä on kahta tai useampaa syötetyyppeä samaan aikaan [3]. European Protection Agencyn mukaan biologiseen käsittelyyn sopivia jätteitä syntyy esimerkiksi maa-, puutarha- ja metsätaloudessa, vesiviljelyssä, metsästyksessä, kalastuksessa, sekä ruokien, juomien, tupakan, hiivojen, ja sokerin tuotannoissa, sekä puunjalostus-, sellu-, nahka- ja tekstiiliteollisuudessa, pakkausjätteistä, aerobikäsittelystä, talous- ja jätevedenkäsittelyssä, sekä biojätteen erilliskeräyksestä [8].

Syötteen, joilla on eri alkuperä, eroavat toisistaan ominaisuuksiltaan. Taulukossa 1 on esitelty joidenkin syötteen ominaisuuksia, jotka ovat tärkeitä anaerobisessa biokaasuprosessissa. Syötteen ominaisuuksien ja metaanintuoton yhteyttä käsitellään kappaleessa 2.3.

Taulukko 1. Syötteiden ominaisuuksia. TS % kertoo syötteen kuiva-ainepitoisuuden (TS), VS/TS % haihtuvan kuiva-aineen osuuden kuiva-ainepitoisuudesta (haihtuva kuiva-aine, VS) ja BGP biokaasun tuottopotentialin (BGP) kuutioina tonnia haihtuvaa kiintoainesta kohden. Ravinteista on ilmoitettu hiilen (C), typen (N) ja fosforin (P) prosenttisuus TS:sta. Muokattu lähteestä [9].

Syötteen tyyppi	TS (%)	VS/TS (%)	BGP ($\frac{m^3}{t_{VS}}$)	Ravinteet (%TS)		
				C	N	P
Kesantobiomassa	20	86	550-886	47	3,4	0,6
Rehu	26	86	550-886	47	3,4	0,6
Viherkasvit	11	85	567-750	40	2,2	0,2
Oljet	85	91	200-550	46	0,5	0,1
Puutarhajäte	70	78	500	48	0,5	0,1
Peruna	22	90	300-900	45	1,5	0,2
Nestemäinen karjanlanta	6	80	100-800	30	11	3,0
Nestemäinen sianlanta	5	78	210-800	30	11	3,0
Kuiva karjanlanta	19	74	250-600	46	2,4	0,8
Kuiva sianlanta	24	80	270-450	43	2,5	1,5
Kuiva siipikarjanlanta	38	77	250-800	38	3,1	1,5
Teurasjätteet	42	80	300-1140	56	8,0	1,0
Kalanperkuujätteet	21	55	650	40	10	0,2
Maitotuotannon jätteet	13	65	700	45	5	1
Leipomojäte	57	98	350	45	2,3	0,2
Tislaamojäte	10	88	300-700	45	4	0,9
Mäski	22	90	300-700	45	8,5	2,8
Hiiva	10	80	450-750	45	12	3
Vihannesjätteet	10	70	150-700	45	1,6	0,2
Rasvanerotusliete	2	89	600-1600	70	0,1	0,1
Biojäte	32	75	150-885	48	2,0	0,4
Rasvajäte	100	89	1000-1200	75	0,4	0,0
Kunnallinen jätevesiliete	12	69	200-750	35	4,0	2,5
Haja-asutusseudun jätevesilietteet	2	69	200-750	35	4,0	2,5

Syötteiden tulee sisältää orgaanista ainetta bakteereille. Orgaanisena aineena käyvät hiilihydraatit, lipidit ja proteiinit tai näiden hajoamistuotteet. Koska biokaasureaktorissa on useita erilaisia mikro-organismeja, toimii se parhaiten, kun syötetään useita erilaisia jätteitä. Biokaasuprosessi toimii myös vain yhdellä jättejakeella. [2]

2.2.1 Kunnallinen jätevesiliete

Kunnallisella jätevesilietteellä tarkoitetaan tässä lietteitä, jotka ovat peräisin pääasiassa yhdyskuntien jätevedenpuhdistamoista. Tällaiset puhdistamot ottavat vastaan myös teollisuuden jätevesiä niin, että puhdistamon toiminnalle ei koidu siitä haittaa [10]. Jätevesilietteen TS on noin 12 % ja tästä VS:ää noin 69 % [9]. Jätevesilietteistä on mahdollista saada 200-750 m³/t biokaasua (sis. CO₂ ja CH₄) [9]. Metaanina lietteistä voidaan saada 188-214 ml-CH₄/g-COD [11]. Jätevesilietteiden kuivapainosta 35 % on hiiltä, 4,0 % typpeä ja 2,5 % fosforia [9]. Jätevesilietteen rikkipitoisuus on 24 mg/L ja fosforipitoisuus

1,5 g/L [12]. Tutkimuksessa [11] mädätyksessä TS:stä hajosi noin 24 %, VS:stä 39 %, kokonaisCOD:sta 36 %-65% ja proteiineista 48%. Lisää kunnallisen jätevesilietteen ominaisuuksia ja niiden vaihteluvälejä on esitetty taulukossa 2.

Taulukko 2. Seitsemän eri jätevesilietteen ominaisuuksia (muokattu lähteistä [11 ja 12]). Tässä VSS on mikro-organismien määrä, COD_{tot} kokonais-COD ja COD_{liuk} COD:n liukoinen osa. TAN kokonaisammoniumtyppi ja TKN Kjeldahl-typpi eli kokonaistyyppi.

Tiheys	kg/L	1,0
TS	g/L	18 - 48
VS	g/L	14 - 41
VSS	g/L	12 - 37
COD_{tot}	g/L	25 - 71
COD_{liuk}	g/L	1,9 - 4,2
pH	–	5,7 - 6,6
Kokonaisalkaliniteetti	mg- $CaCO_3/L$	1644 - 4118
VFA	mg/L	1340 - 2444
Etikkahappo	mg/L	817 - 1101
Propaanihappo	mg/L	288 - 681
<i>i</i>-butyyrihappo	mg/L	37 - 117
<i>n</i>-butyyrihappo	mg/L	102 - 355
<i>i</i>-valeriaanahappo	mg/L	32 - 197
<i>n</i>-valeriaanahappo	mg/L	31 - 105
TAN	mg-N/L	142 - 327
TKN	g-N/L	1,2 - 3,2
Proteiinit	g/L	6,2 - 19,0
Hiilihydraatit	g/L	4,5 - 17,2
Lipidit	g/L	2,2 - 8,0
Na	mg/L	172 - 535
Ka	mg/L	71 - 280
Ca	mg/L	192 - 410
Mg	mg/L	37 - 163
F	mg/L	74 - 115
Cl	mg/L	167 - 566
Fosfaatti	mg/L	128 - 879
Sulfaatti	mg/L	10 - 39

Pelkästään jätevesilietettä syötteenä käytävillä laitoksilla orgaaninen kuorma (OLR) on usein 1-1,5 VS/m³d [13], ja aktiivilietteen biologisesti hajoamaton osa ei hajoa anaerobikäsittelyssä [14]. Jätevesilietteen sisältämä orgaaninen aine on hitaasti hydrolysoituvaa, eli se hajoo hitaasti [11]. Jos käytetään pelkkää jätevesilietettä syötteenä mädätykseen, on hydrolyysi prosessia rajoittava vaihe [11]. Jätevesilietettä on hyödyllistä mädättää yhdessä toisen syötejakeen kanssa, kuten ruoka-, maatalous-, eläintalous- ja teollisuusjätteiden kanssa. Jätevesiliete toimii laimentajana ravinteikkaille syötteille, mutta ravinteikkaat syötteet toisaalta parantavat bakteerien ravinteiden saantia [15]. Ravinteikkaiden syötteiden orgaanisen aineen ja mikro- ja makroravinteiden pitoisuudet ovat korkeita. Lisäsyötteellä tulee olla korkeat COD ja TS -pitoisuudet, yksinkertainen rakenne, jotta ne hajoavat

nopeasti, eivätkä ne saa sisältää toksisia aineita, ja niitä on oltava helppo käsitellä ja säilyttää. [12]

2.2.2 Teollisuuden jäteliätteet ja maatalousliätteet

Teollisuuden jäteliätteet ja maatalousliätteet voivat sisältää inhiboivia yhdisteitä ja huonosti biohajoavia komponentteja, mutta myös orgaanista jätemateriaa, joka voidaan hyödyntää biokaasuprosessissa. Esimerkiksi maatalousjätteet sisältävät kuparia ja sinkkiä, teurasjätteet rasvoja ja raskasteollisuuden jätteet öljyjä, raskasmetalleja ja muita haitallisia yhdisteitä [3]. Kuitenkin maatalousjättejakeista esimerkiksi ylijäämärehuista saadaan keskimäärin $430 \text{ m}^3\text{-CH}_4/\text{t-VS}$, kasvien osista $325 \text{ m}^3\text{-CH}_4/\text{t-VS}$, lietelannasta $270 \text{ m}^3\text{-CH}_4/\text{t-VS}$, kuivalannasta $255 \text{ m}^3\text{-CH}_4/\text{t-VS}$, kesantonurmesta $430 \text{ m}^3\text{-CH}_4/\text{t-VS}$ ja jäteperunasta $360 \text{ m}^3\text{-CH}_4/\text{t-VS}$ [9]. Teurasjätteistä voidaan kuitenkin saada $430 \text{ m}^3\text{-CH}_4/\text{t-VS}$ [9].

Vain sellaiset teollisuuden jäteliätteet käyvät biokaasutuotantoon, joissa on orgaanista ainetta. Esimerkiksi säilyketeollisuuden, ravintoöljytuotannon, maitoteollisuuden, kalateollisuuden ja lihateollisuuden, sekä tekstiili- ja paperiteollisuuden, että petrokemiallisten jalostamojen jäteliätteet ovat sopivia. Keskiarvallisesti rypsiöljyn ylijäämälietteestä saadaan $190 \text{ m}^3\text{-CH}_4/\text{t-VS}$, maitoteollisuuden jätelietteistä $420 \text{ m}^3\text{-CH}_4/\text{t-VS}$ ja kalateollisuuden ylijäämälietteistä $390 \text{ m}^3\text{-CH}_4/\text{t-VS}$ [9]. Metaania saadaan lihateollisuuden lietteistä keskimäärin $500 \text{ m}^3\text{-CH}_4/\text{t-VS}$ [16]. Tekstiiliteollisuuden jätevesilietteistä saadaan vain vähän yksin mädätettynä biokaasua, n. $0,14 \text{ L/g-COD}$, mutta yhteismädätyksellä jätevesilietteen kanssa on päästy jopa 160 L/g-COD biokaasuntuottoon COD [17, 18]. Suomessa paperiteollisuuden jätevesilietteiden metaanintuotto on jäänyt alle $102 \text{ m}^3\text{-CH}_4/\text{t-VS}$ [19]. Petrokemianteollisuuden jätevesilietteiden metaanintuotto tutkimuksessa [20] oli $60\text{-}170 \text{ mL-CH}_4/\text{g-COD}$. Usein teollisuuden jätevesiliätteet sisältävät kuitenkin korkeita inhibiittoripitoisuuksia. Esimerkiksi kalateollisuuden jätteissä on korkeita pitoisuuksia ioneja, pääasiassa Na^+ , Cl^- ja SO_4^{2-} [21]. Korkeita suolapitoisuuksia esiintyy myös kasvis-, kasviöljy- ja maitoteollisuuden jätevesilietteissä. Maitoteollisuuden lietteissä on runsaasti rasvoja, proteiineja ja hiilihydraatteja, mikä saattaa aiheuttaa yksistään mädätettynä ammoniakki-inhibitiota ja happojen kertymistä reaktoriin [22]. Lihantuotannon jätevesiliätteet sisältävät runsaasti rasvaa, verta, ulosteita, karvoja ja heinää. Korkeasta proteiini- ja lipidipitoisuudesta johtuen lihantuotannon jätevesien lietteet saattavat aiheuttaa ammoniakki-inhibitiota ja LCFA:n kertymistä reaktoriin [4]. Jätevesilietteissä voi olla myös korkeita pitoisuuksia desinfiointiaineita [4]. Teollisuuden jätevesiliätteet eivät sovellu mädätykseen sellaisenaan, vaan on suositeltavaa sekoittaa ne johonkin toiseen syötetyypin C/N-suhteen parantamiseksi ja inhibition laimentamiseksi [23]. Selluteollisuuden jätevesilietteissä on korkeat COD-pitoisuudet, mutta niissä on myös sulfidia, tanniineja, hartsihappoja, LCFA:ja ja halogeeniyhdisteitä, jotka kaikki voivat aiheuttaa biokaasuprosessin inhibitiota [24]. Tekstiiliteollisuuden jätevesiliätteet syntyvät jätevesistä, jotka koostuvat pääasiassa pesu- ja värjäysvesistä, joiden kemikaalipitoisuudet ovat korkeita ja

jotka helposti estävät metaanintuoton [25]. Petrokemiallisten jalostamojen jätevesilietteiden aldehydi-, happo-, alkoholi- ja esteripitoiset lietteet voidaan käsitellä biologisesti vasta pitkän sopeuttamisen jälkeen [26].

Maatalouden mädätettäviä jätteitä ovat mm. lanta, ylijäämärehut ja kasvien osat. Pääosin maatalojen mädätettävä jäte koostuu lannasta, jonka ominaisuudet ja tuotantomäärä riippuvat sitä tuottavasta eläinlajista ja eläinsuojatyypistä. Eläinperäinen lanta sopii biokaasuprosessiin, koska se sisältää jo valmiiksi anaerobisia bakteereita ja tarpeeksi vettä, jotta lisäkostutusta ei tarvita. Lisäksi se on hinnaltaan edullinen ja helposti saatavissa oleva eläintalouden sivutuote [3]. Lannat voidaan jakaa lietelantaan, kuivalantaan ja kuivikelantaan. Lietelanta koostuu kiinteän ulosteen ja virtsan lisäksi pesuvesistä, joita käytetään esimerkiksi eläinsuojien pesuun. Kuivalanta on erikseen kerättyä kiinteää ulostetta, jonka mukana saattaa olla eläinsuojan kuivikkeita (olkea tai purua). Kuivikelanta koostuu pääosin kuivikkeesta, johon on imeytetty virtsa. Kuiva- ja kuivikelannan TS-pitoisuus vaihtelee välillä 15-70 %. Kaikkien lantatyypien VS/TS-suhde on 85 %. Lantojen anaerobinen hajoaminen ja täten metaanintuottopotentialiaali on alhainen johtuen sen sisältämästä vaikeasti hajoavasta orgaanisesta aineesta, mutta sen sisältämän alkaliniteettipuskurin vuoksi sitä voidaan käyttää lisäsyötteenä biokaasuprosessiin. Esimerkiksi lehmänlannan metaanintuottopotentialiaali on alhaisempi kuin sikojen, koska naudat mädättävät ruokaansa märehitimällä ennen sen joutumista ulosteeseen. Kuivikelannan hajoavuus on parempi, jos kuivikkeena on käytetty helpommin hajoavaa olkea kuin purua. [1]

Peltobiomassan sivutuotteena syntyy Suomessa esimerkiksi kesantopeltojen, viljelemättömien peltojen ja suojavyöhykkeiden nurmea. Lisäksi rehuruokinnan ylijäämät voidaan laskea tähän ryhmään. Myös esimerkiksi jäteperunaa ja rypsijätettä voidaan hyödyntää biokaasuprosessin syötteenä. Näiden TS-pitoisuudet ovat 22% perunalle ja 92 % rypsilille. Kasvibiomassojen hajoavuus mädätyksessä riippuu suuresti niiden rakennekuittujen hajoavuudesta. Huonosti hajoavia kuituja ovat mm. ligniini-, selluloosa- ja hemiselluloosa. [1]

2.2.3 Biojäte

Biojätteen ominaisuuksia, TS, VS, BGP ja biokaasun metaaniosuus, on esitetty taulukossa 3. Biojätteen koostumus vaihtelee alueittain ja ajoittain. Esimerkiksi Suomessa kahvinpuruja on paljon, ja joulun aikaan kinkunrasvan määrä lisääntyy merkittävästi verrattaessa esimerkiksi kesäaikaan. Biojäte on varsin heterogeenista, jolloin sen ominaisuudet vaihtelevat suuresti. Kirjallisuusselvityksen [27] mukaan biojätteen TS pitoisuus vaihtelee 18-30 % ja VS 17-26 %, jolloin vettä jätteessä on noin 70-80%. Korkean vesipitoisuuden vuoksi biojäte on helposti hajoava syöte biokaasureaktoriin. [27, 28]

Taulukko 3. Biojätejakeiden TS, VS, BGP ja metaanin osuus biokaasusta.

	TS (%)	VS (%)	BGP (m³/t-VS)	Metaaniosuus (%)
Keittiöjäte	27 ^[3]	25 ^[3]	720 ^[3]	65 ^[3]
Erilliskerätty biojäte	25-31 [29, 30]	23 [29]	454 ^[3]	60 ^[3]
Rasvakaivoliete (vedenpoiston jälkeen)	25 [31]	25 [31]	1200 ^[3]	61 ^[3]

Biojätteet kotitalouksista ja pitopalvelutoiminnasta sisältävät epäpuhtauksia kuten pakkausmateriaaleja (muovi, metalli, puu, lasi, ym.). Ne voivat aiheuttaa vahinkoa pumpuille, tukkia linjastoja ja kertyä mädättämöön. Ne tulee poistaa hyödyntäen mekaanisia, magneettisia ja manuaalisia prosesseja. [3]

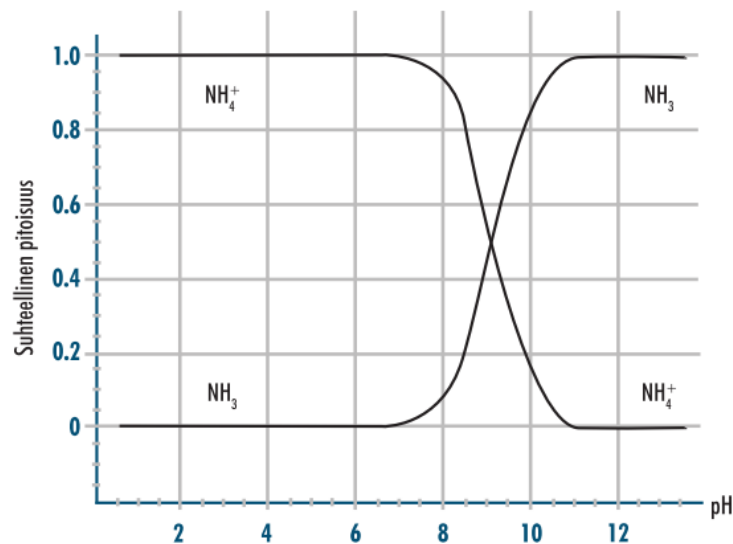
Biojätteen lipidipitoisuus on korkea, n. 5,0 g/L [28]. Lipideistä muodostuu biokaasuprosessissa pitkäketjuisia rasvahappoja, joita ovat mm. oleiini-, linoleiini- ja palmitoleiinihappo [32]. Kun LCFA-pitoisuus on korkea, metaanintuotto inhiboituu. LC50-arvo, eli millä annoksella puolet mikro-organismeista ovat kuolleet, on oleaatille 70 mg/L, palmitaatille 1100 mg/L [33] ja stearaatille 1500 mg/L [34]. Kuitenkin metaanintuottopotentiaali on korkeampi lipideille (1014 L/kg-VS) kuin hiilihydraateille (esim. 370 L/kg-VS glukoosille) [35]. Biojätteen partikkelikoko on suuri, joten sen hydrolyysin parantamiseksi sitä voidaan esikäsitellä esimerkiksi mekaanisesti [27]. Biojätteessä on usein tärkkelystä, selluloosaa, hemiselluloosaa, ligniiniä, proteiineja, lipidejä ja happoja [27]. Suurin osa hiilihydraateista on kiinteässä muodossa. Jos biojätettä käytetään ainoana syötteenä biokaasuprosessiin, voi se aiheuttaa inhibitiota. Inhibiatio johtuu pääasiassa ravinteiden epätasaisesta jakautumisesta; makroravinnesisällön ollessa liiallinen mikroravinteita on liian vähän [28]. Myös C/N-suhde on optimiarvojen ulkopuolella [28]. Tämän vuoksi voi olla hyödyllistä syöttää biokaasuprosessiin biojätettä ja jotain toista jätetyyppeä, kuten jätevesilietettä [27].

2.3 Metaanintuottoon vaikuttavat parametrit

Anaerobisten mikro-organismien kasvu vaikuttaa metaanintuottoon, jolloin bakteerien elinoloista tulee huolehtia. Bakteerit vaativat kasvuunsa hapettomat olot, tasaisen lämpötilan ja pH:n, ravinteita ja sopivan reaktorin sekoitusintensiteetin. Biokaasureaktoriin ei tulisi myöskään kertyä tai päästä inhiboivia tai toksisia yhdisteitä. Erityisesti metanogeneesi on herkkä vaihe anaerobisessa hajoamisessa. Esimerkiksi syötteen ominaisuudet, syöttönopeus, lämpötila ja pH vaikuttavat metanogeneesiin, ja ylisyöttö, lämpötilanmuutokset ja reaktorin hapettuminen voivat estää metaanin tuoton. Syötteen homogeenisuus on tärkeässä osassa metaanintuoton onnistumisessa, koska syötteen ollessa tasalaatuista ei metanogeenien tarvitse sopeutua muuttuviin ympäristöolosuhteisiin. [3]

2.3.1 Typpi-, fosfori- ja rikkiyhdisteet ja -alkuaineet

Pääosin proteiineista peräisin olevaa typpeä tarvitaan biokaasuprosessissa bakteerien ravinteena. Typpi esiintyy mädättämössä pääasiassa ammoniakkinä (NH_3) tai ammoniumioneina (NH_4^+). Typen esiintymismuoto riippuu lämpötilasta ja pH:sta (kuva 2). Korkeammassa lämpötiloissa ja korkeammassa pH:ssa typpi esiintyy vapaana ammoniakkinä (ionisoitumaton NH_3). Vapaa ammoniakki on inhiboivampaa, koska se pystyy vapaasti kulkeutumaan soluun sisälle, jossa se voi aiheuttaa protoniepätasapainon ja/tai natriumkadon. [36, 37] Suositeltava ammoniakkipitoisuus mädättämössä on alle 80 mg/l. [3] Ammoniakki-inhibition mekanismeja ei ole tutkittu paljoa, mutta oletetaan, että ammoniakki inhiboi, koska se muuttaa solunsisäistä pH:ta, nostaa energiantarvetta soluissa ja estää entsyymireaktioita.



Kuva 2. Ammoniumtypen esiintymismuodot pH:n funktiona [1]

Mädättämön bakteerit tarvitsevat makroravinteita, kuten typpeä ja fosforia, ja mikroravinteita, kuten kobolttia ja nikkeliä. Makroravinteita tarvitaan määrällisesti enemmän kuin mikroravinteita. Typpi, fosfori, koboltti, rauta, nikkeli ja rikki ovat elintärkeitä aineita muuntamisessa metaaniksi, mikä on hitain vaihe mädätyksessä, jos hydrolyysi ei ole rajoittava vaihe. Ravinteiden suhteellisia määriä on esitetty taulukossa 4. [2]

Taulukko 4. Ravinteiden tarve osuutena COD:stä [2].

Ravinne	Minimiosuus COD:stä (%)
Koboltti	0,01
Rauta	0,2
Nikkeli	0,001
Typpi	3-4
Fosfori	0,5-1
Rikki	0,2

Anaerobinen hajoaminen vaatii vähemmän makroravinteita kuin aerobinen käsittely, koska prosessissa tuotetaan vähemmän lietettä (bakteerisoluja). Anaerobiset bakteerit pystyvät hyödyntämään typen pääosin liukoisena ammoniumtyyppinä (NH_4^+-N) ja fosforin liukoisena ortofosfaattifosforina (HPO_4^--P). Jotkut metaanintuottajat pystyvät hyödyntämään myös molekulaarista typpeä (N_2) ja alaniinia. Makroravinteiden tarve voidaan määrittää joko laskemalla syötteessä tarvittava ravinmäärä tai määrittämällä mädätyksen jälkeen mädätteestä löytyvä pitoisuus. Jollei ravinnetta ole mädätteessä, on sitä liian vähän. Syötteessä tarvittavan ravinmäärän voi määrittää sen COD:n avulla käyttämällä COD:N:P -suhdetta. COD:N:P -suhteen tulisi olla väkeville syötteille 1000:7:1 ja laimeille 350:7:1. Jos rikki otetaan mukaan laskuihin, tulee suhteen olla 600:15:5:1 (C:N:P:S), jotta bakteerit pystyvät kasvamaan tehokkaasti [3]. C:N-arvoa 25:1 suositellaan optimaalisen kaasuntuoton saavuttamiseksi. Tämä johtuu siitä, että oletetaan bakteerisolujen kuivamassasta olevan 12% typpeä ja 2% fosforia. Nämä pohjaavat kokemusperäiseen solumateriaalin kemialliseen kaavaan $\text{C}_2\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$. Olettamalla, että 10% syötteen COD:stä muuttuu uusiksi soluiksi, kasvuvakio on 0.1 kg VSS/kg COD_{poistettu}, voidaan laskea typen ja fosforin tarpeet. Esimerkiksi, jos syötteen COD on 10 g/l, ja oletetaan, että 80% COD:stä hajoaa metaaniksi, tarvitaan typpeä 96mg/l ja fosforia 16mg/l. Jos määritetään mädätteen typpi- ja fosforimäärät, voidaan käyttää mädätteen raja-arvoina 5mg $\text{NH}_4^+-\text{N}/\text{l}$ ja 1–2 mg $\text{HPO}_4^--\text{P}/\text{l}$. [2]

Metaanintuottajabakteerit tarvitsevat kobolttia, rautaa, nikkeliä ja sulfidia, ja myös seleeniä ja volframia. Mikroravinteiden liittäminen entsyymirakenteisiin on elintärkeää orgaanisten aineiden biologisen hajoamisen, mutta myös metaanin tuoton kannalta. Koboltti, rauta, nikkeli ja sulfidi ovat välttämättömiä mikroravinteita, koska niitä tarvitaan asetaatin muuntamisessa metaaniksi. Molybdeeni, volframi ja seleeni saattavat olla välttämättömiä mikroravinteita. Muita mikroravinteita ovat barium, kalsium, magnesium, ja nat-

rium. Koboltti on metanogeenien entsyymien aktivaattori, joka parantaa asetaatin muuntumista metaaniksi. Metanogeenit pystyvät hyödyntämään vain liukoista rautaa. Nikkeli on metanogeenien entsyymien osanen, ja sen lisääminen voi parantaa asetaatin hajotusnopeutta, kun taas sen vähäisyys haitata metaanintuottoa. [2]

Sulfidi toimii pääasiallisena rikinlähteenä metanogeenille, jotka hyödyntävät rikin divetyysulfidina. Divetyysulfidia esiintyy pH-alueella 6.8-6.9. Metanogeenien rikkipitoisuus on 2,5% kuivapainosta, mikä on noin puolet enemmän kuin solun fosforipitoisuus. Vaikka sulfidi on välttämätön ravinne, aiheuttavat suuret pitoisuudet ongelmia mädättämössä saostaessaan metalleja ja inhiboidessaan bakteeritoimintaa. [2] H_2S on raportoitu olevan inhiboiva muoto sulfideista, koska se voi kulkeutua vapaasti soluun sisälle. Solun sisällä se voi denaturoida proteiineja rakentamalla rikkisiltoja, häiritä enstyymitoimintaa ja vaikuttaa rikin talteenottoon [38]. Divetyysulfidin inhiboiva pitoisuus on välillä 50–400 mg/L [4].

Mikroravinteiden puutoksen aiheuttamia häiriöitä prosessissa luullaan usein inhibition aiheuttamaksi. Riittävä ravinteiden saanti auttaa minimoimaan mädättämön toimintahäiriöitä, jotka johtuvat VFA:n kertymisestä. Hiivauutteella voidaan lisätä helposti mädättämöön mikroravinteita, koska se sisältää aminohappoja, mineraaleja ja vitamiineja. Yleisesti matalan ravinnepitoisuuden poistamiseen suositellaan lisäämään 1,5 kg hiivauutetta/ m^3 syötettä. [2]

2.3.2 Kuiva-aine, haihtuva kiintoaine ja kemiallinen hapenkulutus

Kuiva-aine, TS, koostuu orgaanisesta (VS) ja epäorgaanisesta aineesta. Biokaasua syntyy orgaanisen aineen hajotessa. Epäorgaaninen aine kulkeutuu pääosin mädätteeseen. VS/TS-suhdetta käytetään arvioimaan syötteen sopivuutta mädätykseen. Mitä enemmän TS:stä on hajoavaa VS:ää, sitä paremmin se sopii biokaasuntuotantoon. Tällöin mädätteen määrä on sitä pienempi, mitä enemmän on mahdollista hajottaa VS:ää, ja biokaasun määrä kasvaa. Märkäprosessissa TS:n tulisi olla alle 15 %, ja useimmiten se on 5-14 % [1, 3]. Korkeammilla pitoisuuksilla pumpattavuus kärsii. Liian kiintoainepitoisia syötteitä tulee laimentaa prosessin OLR:n saattamiseksi sopivaksi tai hyödyntää kuivaprosessia. [1]

Kemiallisella hapenkulutuksella (COD) mitataan nestemäisten jätteiden orgaanisen aineen määrää, ja se ilmaistaan grammoina hapetta per näytetilavuus. COD:lla voidaan ilmoittaa myös reaktorin kuormitusta yksikössä (OLR) $kg-COD/m^3d$, eli kiloa COD:tä reaktorin tilavuutta kohden päivässä. OLR on useissa prosesseissa väliltä 1-50 $kg COD/m^3d$, ja n. 4 $kg COD/m^3d$ on sopiva täyssekotteisille, yksivaiheisille reaktoreille, joiden hydraulinen retentioaika (HRT) on 15-30 d [39]. COD kuvaa VS-pitoisuuden kanssa orgaanisen aineen määrää. COD sisältää sekä anaerobisesti hajoavan että hajoamattoman

osuuden. COD_{liuk} määritetään suodatetusta näytteestä, ja kuvaa liukoista orgaanista ainetta, johon kuuluvat esimerkiksi VFA:t. Metaanintuotto ilmaistaan usein COD:hen suhteutettuna ja teoreettinen maksimi on laskennallisesti, että 1g COD:ta tuottaa 0,35 L metaania (normaalilämpötilassa ja -paineessa (NTP), 1 atm, 273 K).[1]

COD voidaan ajatella koostuvan kahdesta COD-tyypistä: kiintoaine-COD:stä ja liukoisesta COD:sta. Kiintoaine-COD voidaan jakaa vielä suspendoituneeseen ja kolloidaaliseen orgaaniseen aineeseen. [40] Kaikki COD ei hajoa anaerobihajotuksessa. Esimerkiksi tutkimuksessa [41] tutkittiin COD:n koostumuksen vaikutusta biohajoavuuteen F/M-suhteen avulla. F/M -suhde kuvaa COD:n suhdetta mikro-organismien määrään. Mikro-organismien määrää kuvataan VSS:llä (volatile suspended solids, haihtuvat suspendoituneet kiintoaineet). Täten F/M-suhde on COD/VSS. On todistettu, että liian korkea F/M-suhde on inhiboiva anaerobibakteereille ja liian matala suhde haittaa biohajoamiseen tarvittavien entsyymien toimintaa. Jos syöttövaiheessa F/M-suhde on liian korkea, saattaa prosessissa esiintyä inhibitiona ja metaanintuoton käynnistymisen viipymää. Optimiarvo F/M-suhteelle on väliltä 0,57-0,68. Tutkimuksessa [41] tutkittu COD-tyyppi oli kiintoaine-COD, minkä pitoisuuden nousu laskee biohajoavuutta, biometaanintuottopotentiaalia, sekä substraatti- ja lieteaktiivisuuksia. Jäteveden kiintoaine-COD vaihtelee välillä 30-70% COD_{tot} :sta. Biokaasureaktoriin voi muodostua vaahtoa ja mädätettävä liete voi granuloitua. Tämä saattaa johtua kiintoaine-COD:stä. Hydrolyysissä isot partikkelit hajoavat pienemmiksi, mutta jos biokaasuprosessin seuraavat vaiheet eivät pysty käsittelemään niitä, kertyy reaktoriin ominaispinta-alaltaan suuria pienhiukkasia, jotka aiheuttavat vaahtoutumista ja granuloitumista. Syötteen kiintoaine-COD:n määrä tulisi olla alle 25% COD_{tot} :stä. [41]

OLR tulee olla biokaasureaktorille sopivalla tasolla, sillä liian suuri kuorma inhiboi metaanintuottoa, ja liian matala kuorma taas nälkiinnyttää mikro-organismit. Liian suuren OLR:n inhiboiva vaikutus perustuu sen aiheuttamaan mikro-organismien räjähdysmäiseen kasvuun. Tämä johtaa VFA:n tuotannon ja asetogeenien määrän kasvuun, mikä estää metanogeenien tehokkaan toiminnan. Tällöin homoasetogeenit lähtevät räjähtävään kasvuun ja ryhtyvät tuottamaan asetaattia. [42]

2.3.3 pH

Reaktorin pH-arvo vaikuttaa entsyymaattiseen toimintaan ja ammoniakkin, sulfidien ja orgaanisten happojen dissosiaatioon, jotka vaikuttavat prosessin toimivuuteen [3]. Asidogeneesi tapahtuu yli 5,0 pH:ssa, mutta metanogeneesi vaatii yli 6,2 pH:n, vaikka metaanintuottoa tapahtuu pH:ssa 5,5-8,5 [2, 3]. Parhaiten anaerobiset mikro-organismit toimivat pH:ssa 6,8-7,2 [2]. Panostoimisessa biokaasureaktorissa prosessin alussa (1-5d) pH laskee happojen muodostuessa, mutta alkaa nousta metaaninmuodostuksen käynnistyttyään [2]. Lopulta metaaninmuodostus kuluttaa happoja samaa vauhtia kuin niitä tuotetaan, eli pH stabiloituu [2]. Prosessin stabiloituneeseen pH-arvoon vaikuttaa myös tuotetun hiidioksidin määrä – mitä enemmän sitä on, sitä matalammassa pH:ssa mädätys tapahtuu

[2]. Jos reaktorin pH ylittää arvon 8,3 tai alittaa arvon 6,0, metaanin tuotto huononee ja lopulta muutoksen jatkuessa loppuu kokonaan [3].

Orgaanisten yhdisteiden hajotessa muodostuu hiilidioksidia ja proteiinien hajotessa ammoniakkia, joista muodostuu hiilihappoa, bikarbonaattipuskuria ja karbonaattialkaliniteettiä, sekä ammoniumioneja. Mädättämön pH määräytyy hiilihapon, bikarbonaattialkaliniteetin ja karbonaattialkaliniteetin, sekä ammoniakin ja ammoniumionien tasapainosta. Alkaliniteetti puskuroi pH-arvojen muutoksia. Alkaliniteetin voidaan ajatella olevan reaktorikohtainen rajallinen bikarbonaattipuskurikapasiteetti, joka on tasapainossa hiilidioksidin kanssa reaktorin pH:ssa. [2] Jos kapasiteetti ylitetään, tapahtuu pH:n muutos nopeasti. Tämä voi kaataa koko prosessin ja vähintään huonontaa metaanin tuottoa. Bikarbonaattipuskurikapasiteetti riippuu prosessin syötteistä ja vaihtelee niiden laadun vaihdellussa. [3] Proteiinipitoiset jätteet lisäävät alkaliniteettiä, koska aminoryhmien vapautuminen ja ammoniakin muodostuminen aiheuttaa alkaliniteettiä. Myös tiivistetyt lietteet lisäävät alkaliniteettiä, koska proteiinit ovat pakkautuneet tiiviisti ja täten niiden pitoisuus nousee. Alkaliniteetin väheneminen voi johtua happojen kertymisestä reaktoriin metaanintuoton estyessä, äkillisestä orgaanisten happojen pääsystä reaktoriin tai metaanintuotajabakteerit inhiboivien aineiden pääsystä reaktoriin. [2]

pH:n nousu voi johtua ammoniakista, jota voi syntyä prosessissa tai sitä voi tulla reaktoriin syötteen mukana [3]. Myös alkaliyhdisteiden pääsy reaktoriin nostaa pH:ta. Usein alkaliyhdisteet ovat liittyneet kationeihin. Reaktoreissa erityisesti kalsiumin, magnesiumin, kaliumin ja natriumin esiintyminen saattaa olla merkki alkaliyhdisteiden vaikutuksesta. Em. kationit ja metallit voivat olla peräisin esimerkiksi teollisuuden jätevesistä. [2]

Reaktorin stabiilius tarkoittaa, että kaikki anaerobisen hajoamisen vaiheet (hydrolyysi, asidogeneesi, asetogeneesi ja metanogeneesi) tapahtuvat tasapainossa niin, että edellisen vaiheen lopputuotteita, jotka ovat seuraavan vaiheen lähtöaineita, ei ehdi kertyä reaktoriin. Tällöin prosessi toimii ideaalisesti ja tehokkaimmin. VFA:t ovat hyvä biokaasuprosessin stabiiliuden indikaattori. VFA:n kertyminen reaktoriin laskee pH:ta. Metanogeenit eivät pysty toimimaan alle 6,2 pH:ssa, joten metaanintuotto saattaa loppua kokonaan VFA:n kertyessä ja pH:n laskiessa. VFA-pitoisuuden vaikutukset ovat reaktorikohtaisia. Täten jollekin reaktorille inhiboiva pitoisuus voi olla toiselle reaktorille optimaalinen. Tämä johtuu reaktorien erilaisista mikrobipopulaatioista. Jos reaktorin VFA-pitoisuus nousee, se kertoo, että joko asetogeneesi tai metanogeneesi ei toimi kunnolla. pH:n lasku voi johtua VFA:n kertymisestä reaktoriin epästabiilisuuden vuoksi. [3]

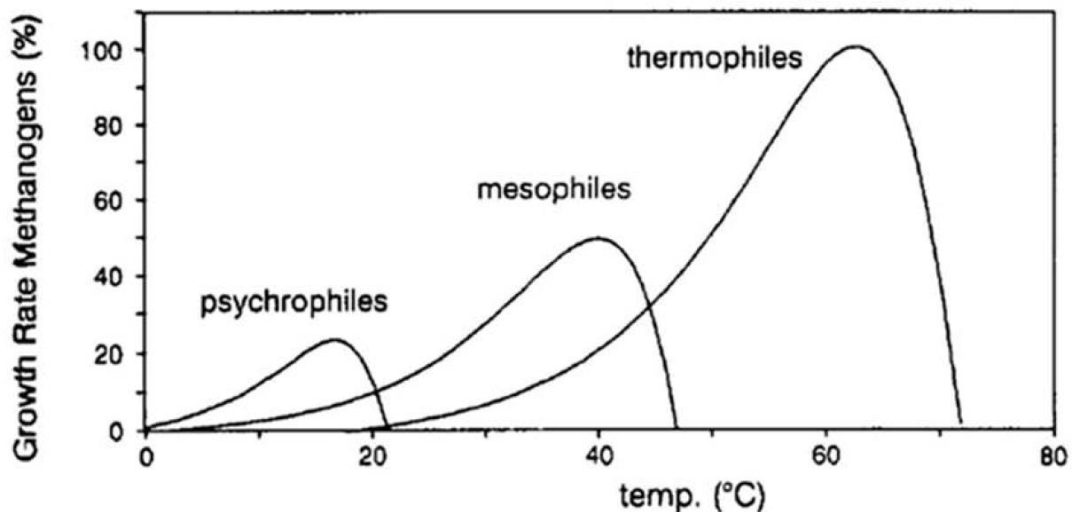
Alkaliniteettiä pystytään lisäämään mädättämöön, jotta saadaan aikaiseksi tasainen ja hyvä pH. Lisäalkaliniteetin tarvittava määrä määritetään syötteen ennakoitun happotuoton perusteella (1 g-VFA/g-VS). Jos happotuotto ylittää metaanintuoton, pitää alkaliniteettiä lisätä. Näin käy usein reaktorin käynnistyksessä, ylisytössä, lämpötilan laskiessa ja inhibitiolla, kuten myös alkaliniteetin huuhtoutuessa pois reaktorista viipymän ollessa liian lyhyt. [2]

2.3.4 Lämpötila ja viipymä

Reaktorit voidaan jakaa operaatiolämpötilansa mukaan psykoofiilisiin, mesofiilisiin ja termofiilisiin reaktoreihin. Psykoofiilisten reaktorien lämpötila on alhainen, alle 20 °C. Termofiilisten lämpötila taas on välillä 50 – 55 °C. [1] Mesofiilissä reaktorissa lämpötilan tulisi pysyä 25°C-45°C välillä. Mikro-organismien kasvuolojen ideaalilämpötila on 30°C-42°C. Täyssekoitteisissa reaktoreissa lämpötila rajautuu alemmas 20°C-37°C:en alueelle. [3]

Erytisesti metanogeenit ovat herkkiä kasvulämpötilan vaihteluille. Lämpötilan vaihtelut voivat johtua esimerkiksi erilämpöisen syötteen pumppaamisesta mädättämöön, eristyksen, lämmityssysteemin tai sekoituksen puutteellisuudesta johtuvasta lämpötilakerrostumisesta, huonosti asennetuista lämmitysvastuksista, ulkolämpötilojen vaihteluista erityisesti talviaikana ja tehopiikeistä. [3] Biologisista prosesseista esimerkiksi kompostoinnissa syntyy itsessään lämpöä, mutta anaerobisessa hajoamisessa lämpöä tulee vähemmän [1].

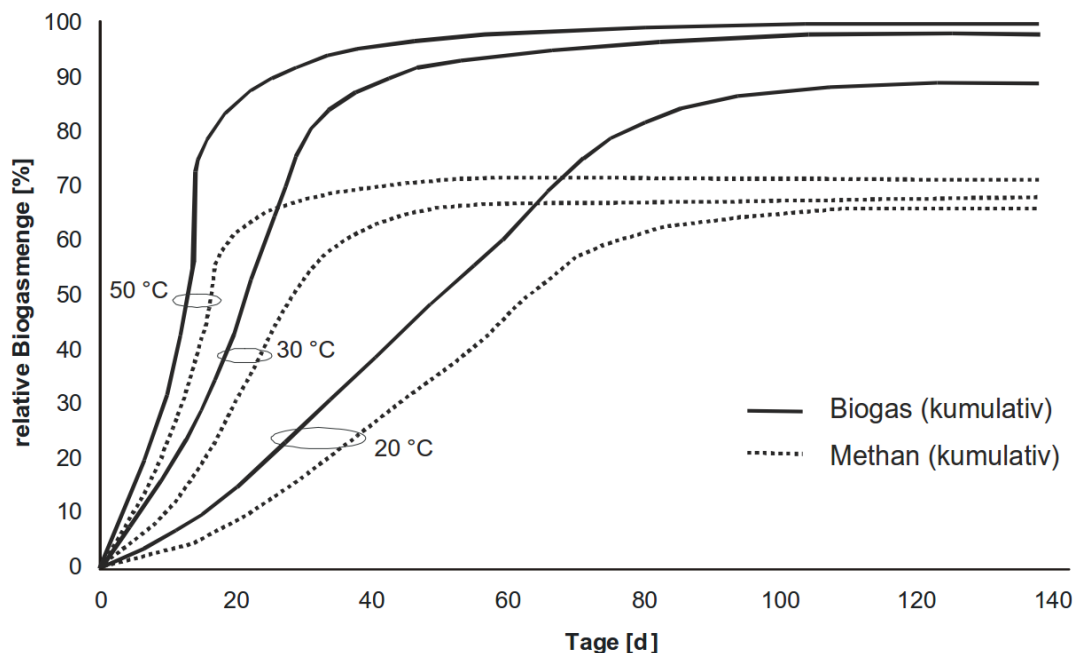
Kuvassa 3 on esitetty eri lämpötilassa elävien metanogeenien kasvunopeuksia. Mitä nopeammin metanogeenit kasvavat, sitä nopeammin ja tehokkaammin ne tuottavat metaania syötteen sallimissa rajoissa. Lämpötilan vaihtelut prosessissa huonontavat metaanin saantoa. Vaihtelun tulisi olla maksimissaan suuruusluokkaa ± 3 °C. [3]



Kuva 3. Psykoofiilisten, mesofiilisten ja termofiilisten metanogeenien kasvunopeuskäyrät reaktorin lämpötilan funktiona [3].

Reaktorin lämpötila vaikuttaa myös inhibiittoreiden olomuotoon, sillä korkeammissa lämpötiloissa typpi esiintyy ammoniakkinä, joka inhiboi anaerobista hajoamista. Lisäksi lämpötila vaikuttaa vesiliukoisuuteen niin, että matalammissa lämpötiloissa kaasut, kuten ammoniakki, vety, metaani, divetyysulfidi ja VFA, ovat liukoisempia. [3]

Metanogeenit ovat inhiboituneet meso- ja termofiilisten lämpötilojen välillä, koska silloin alkaa muutos mesofiilisistä metanogeenista termofiilisiin. Alle 32 °C:ssä VFA:ta alkaa kertyä reaktoriin, sillä VFA-tuotanto toimii tehokkaasti jopa 21 °C:ssa. Suurin osa metanogeenista on mesofiilisiä. Orgaanisen aineen anaerobinen hajoaminen ja metaanin tuotto riippuvat lämpötilasta – mitä korkeampi lämpötila, sitä parempi orgaanisen aineen hajoaminen ja metaanin tuotto. Termofiilissä reaktoreissa hajoaminen on nopeampaa, koska se on entsyymaattiselle toiminnalle parempi lämpötila. Termofiiliset reaktorit ovat kuitenkin herkempiä vaihteluille. Lämpötila vaikuttaa metanogeenien lisäksi VFA:n muodostajiin, ja lämpötilannousun lopettaessa metanogeenien toiminnan VFA:ta tuottavien bakteerien toiminta tehostuu. Lämpötila ei vaikuta merkittävästi hydrolyysin toimintaan, koska hydrolyyttiset entsyymit eivät ole herkkiä lämpötilamuutoksille. Entsyymaattinen toiminta lisääntyy lämpötilan noustessa, ja vähenee sen laskiessa, jolloin matalammilla lämpötiloilla lietteen viipymäaika reaktorissa tulee olla pidempi kuin korkeammilla lämpötiloilla (kuva 4). [2]



Kuva 4. Lämpötilan ja viipymän vaikutukset biokaasutuotantoon. Pystyakselilla on suhteellinen biokaasuntuotto prosentteina (relative Biogasmenge [%]) ja vaakakselilla on viipymä päivinä (Tage [d]). Lämpötilat, joista tulokset ovat, on merkitty kuvaajille (50°C, 30°C ja 20°C). Yhtenäinen viiva kuvaa kumulatiivista biokaasun määrää (Biogas (kumulativ)), kun taas pisteviiva metaanin kumulatiivista määrää (Methan (kumulativ)). [43]

Biokaasureaktoreissa on kaksi viipymää, lietteen viipymä (SRT) ja hydraulinen viipymä (HRT). STR kertoo mikro-organismien ja HRT syötteen keskimääräisen viipymän reaktorissa. Täyssekoitteisille reaktoreille nämä kaksi viipymää ovat samat. Viipymän tulee olla tarpeeksi pitkä, jotta riittävästi orgaanista ainetta ehditään hajottamaan metaaniksi. Pitkällä viipymällä maksimoidaan hajoavuus ja bakteerien sopeutuminen haitallisia aineita vastaan. VS:n hajoaminen kaasuksi ja metaaninmuodostus riippuu HRT:stä. [2]

2.3.5 Inhiboivat yhdisteet

Inhiboivia yhdisteitä voi päätyä biokaasureaktoriin syötteen mukana tai niitä voi syntyä anaerobisessa hajoamisessa [3]. Metaanintuottoa voivat inhiboida useat yhdisteet, mutta yleisimpiä inhibiittoreita ovat VFA, ammoniakki ja divety sulfidi ja vaihtoehtoisten elektroniakseptorien vaikutus.

Bakteerit tarvitsevat elektroniakseptorin, jona voivat toimia O_2 , NO_3^- , SO_4^{2-} , CH_2O ja CO_2 tässä mielekkyyssjärjestyksessä. Anoksisissa/anaerobisissa oloissa happea ei ole saatavana, joten bakteerit käyttävät nitraattia, sulfaattia, formaldehydiä tai hiilidioksidia elektroniakseptorina, jos bakteereilla on entsyymaattinen ominaisuus hyödyntää niitä. Mädättämössä on sekoitus eri bakteerikantoja, ja metanogeenit, jotka käyttävät CO_2 elektroniakseptorina, joutuvat kilpailemaan NO_3^- , SO_4^{2-} , CH_2O :ta elektroniakseptoreina käyttävien bakteerien kanssa. Metanogeenit häviävät kilpailussa, joten metaania ei synny, jos reaktorissa on suotuisat olosuhteet käyttää NO_3^- , SO_4^{2-} , CH_2O elektroniakseptorina. Metaanintuottajat tarvitsevat kasvaakseen hapetus-pelkistyspotentiaalin -300 mV. [2]

Jos sulfaatti toimii pääelektroniakseptorina, muodostuu mädättämössä metaanin sijaan divety sulfidia. Vain verrattain pieni osa bakteereista pystyy tuottamaan divety sulfidia näissä oloissa. [2] Jos nitraatti toimii pääelektroniakseptorina, kuluttavat denitrifioivat bakteerit metanogeneenin tarvitseman vedyn laskien sen osapaineen niin alas, että metaania ei pystytä enää tuottamaan. Nitraatti muuttuu helposti nitriitiksi, ja nitriitin on osoitettu olevan ei selektiivisesti inhiboiva pitoisuudella 150 mg/L [44].

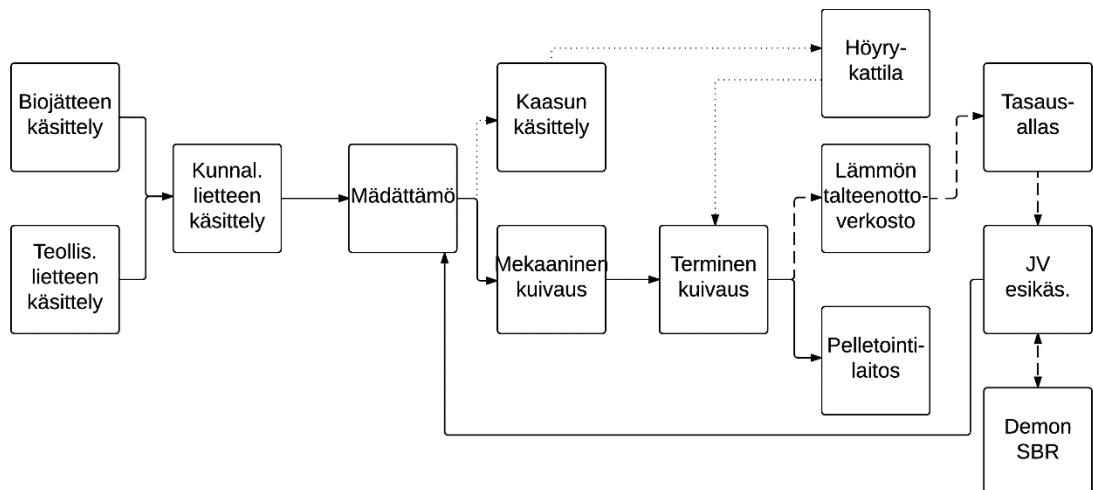
Esimerkiksi muista anaerobista hajoamista inhiboivista yhdisteistä mainittakoon tanniinit, LCFA, halogenoidut yhdisteet, raskasmetallit ja muut metalli-ionit. Tanniinien inhibitiivivaikutus perustuu niiden taipumukseen muodostaa vetysidoksia metanogeenien entsyymiproteiinien kanssa [45]. Eniten inhibitiota aiheutuu oligomeereistä, sillä suuret molekyylit eivät pääse soluun sisälle ja toisaalta monomeereilla on huono ristosidosten muodostamiskyky [45]. LCFA inhiboi adsorboituessaan bakteerin soluseinään tai membraaniin ja täten vaikuttavat soluun kuljetukseen tai sen suojausominaisuuksiin [46]. Halogenoituja yhdisteitä ovat esimerkiksi klooratut fenolit, hartsihapot ja ligniinit, joista molekyylipainoltaan pienet, neutraalit klooriyhdisteet ovat inhiboivia [24, katso 47]. Raskasmetallien, kuten nikkeli, kupari ja rauta, inhiboivuus johtuu niiden taipumuksesta häiritä entsyymien toimintaa ja rakennetta sitoutumalla proteiinimolekyyleihin tai korvaamalla tavallisesti entsyymien prosteettisissa ryhmissä esiintyviä metalleja [48].

3. TUTKIMUSMENETELMÄT JA AINEISTO

Työssä tutkitaan Lakeuden Etappi Oy:n biokaasulaitoksen toimintaa Ilmajoella, Etelä-Pohjanmaalla. Tässä luvussa kerrotaan biokaasulaitoksesta sekä tutkimuksen koejärjestelyistä ja analyysimenetelmistä.

3.1 Kohde: Lakeuden Etappi Oy

Lakeuden Etappi Oy on jätehuoltoyritys, jonka omistavat Alavuden, Kurikan, Lapuan, Seinäjoen ja Ähtärin kaupungit sekä Ilmajoen, Kihniön ja Kuortaneen kunnat. Yritys kuljettaa ja käsittelee biojätteitä näiden kuntien alueelta sekä lietteitä yrityksiltä sopimuksen mukaan. Kohdelaitos sijaitsee Ilmajoella jätehuoltokeskuksessa. Kuvassa 5 on esitetty biokaasulaitoksen yksinkertaistettu prosessikaavio. [49]



Kuva 5. Lakeuden Etappin biokaasureaktorioiden yksinkertaistettu prosessikaavio. Yhtenäinen viiva osoittaa kiinteän syötteen/lietteen siirtymistä, katkoviiva nesteiden siirtymistä ja pisteviiva kaasujen/höyryn siirtymistä prosessivaiheesta toiseen.

biokaasulaitos käynnistettiin vuonna 2008. Laitos käyttää syötteenään biojätettä kotitalouksista, yrityksistä, kaupoista ja ravintoloista, sekä kuivattua jätevesilietettä kunnallisilta ja teollisilta jätevedenkäsittelylaitoksilta. Keskimäärin reaktoriin menevästä syötteestä 7 % on biojätettä, 4 % teollisuusjätevesilietettä, 41 % kunnallista lietettä ja talousvettä 48 %. Biojäte hienonnetaan ja siihen lisätään biojätteen käsittelyssä (kuva 5) termisen kuivauksen kuljetuksen onnistumiseksi kutterinpurua, mikä lisää kitkaa. Talousvesi sekoitetaan kunkin jakeen käsittelyssä jätteisiin, ja biojäte sekä teollisuuden lietteet sekoitetaan yhdistetyksi syötteeksi kunnallisen lietteen kanssa (kuva 5). Biojätteen alkupe- räinen kuiva-ainepitoisuus on laitoksen arvion mukaan n. 35 %, teollisuuden lietteiden n. 5 % ja kunnallisten lietteiden n. 14-27 %. Biojätteen arvioitu syöttövolyyymi vuodessa on

5000 t, teollisuuden lietteiden 1500 t ja kunnallisten lietteiden 30000 t. Biokaasureaktoriin sisään menevän syötteen arvioitu kuiva-ainepitoisuus on 14 %. [10, 49]

Kohdelaitoksessa on kaksi rinnakkaista mesofiilistä täyssekoitteista biokaasureaktoria, joiden toimintalämpötila on 35 ± 3 °C. Mädättämön lämpötila pidetään yllä esilämmittämällä sisään menevää syötettä. Reaktorin hydraulinen viipymä on arviolta 1 kk. Mädättämössä muodostuu vaahtoa, mikä pidetään hallinnassa hajottamalla sitä pintasekoittimella. Biokaasureaktori on painovoimaisesti toimiva, jolloin uusi syöte työntää reaktorin sisällön pois reaktorin pohjalla olevasta putkesta mekaaniseen kuivaukseen (kuva 5). Kuiva-ainetta poistuu reaktorista mädätteessä arviolta 8 t-TS/vrk. [10, 49]

Tuotettu biokaasu varastoidaan 700 m^3 pallovarastoon, jonne kaasussa oleva kosteus tiivistyy. Kuukaudessa syntyy keskimäärin 190000 m^3 biokaasua, josta 66 % on metaania [50]. Biokaasulaitoksen kaasu hyödynnetään höyrykattilan tuottamana lämpönä laitoksen toimintaan (kuva 5). Höyrykattiloissa poltetaan keskimäärin 140000 m^3 biokaasua kuukausittain [50]. Mädätteestä valmistetaan maanparannusraetta (Ranua) kahden vaiheen kuivauksella. [49]

3.2 Lietenäytteet

Näytteet laboratorioskokeita varten kerättiin Lakeuden Etappi Oy:n kummankin biokaasureaktorin poistoputkesta ja syöttösäiliöstä (kunnallisen lietteen käsittely, kuva 5). Ensimmäiset näytteet (MädäteR1(060616),a ja MädäteR1(060616),b) kerättiin reaktorista poistuvasta putkesta. Näytteenottosuuttimessa oli tukos, joten ennen ja jälkeen tukoksen otetut näytteet nimettiin eri lailla ja niiden ominaisuuksia vertailtiin. Toiset ja kolmannet näytteet kerättiin syöttösäiliöstä (SyöteSeos(200716) ja SyöteSeos(220816)) ja kummankin mädättämön poistoputkista (MädäteR1(200716) ja MädäteR2(200716), sekä MädäteR1(220816) ja MädäteR2(220816)) runsaan lietteen juoksutuksen jälkeen. Lisäksi kerättiin Lapuan jätevedenpuhdistamon mekaanisesti kuivattua lietettä (SyöteLieteLa(220816)). Näytteitä säilytettiin suljetuissa astioissa 5 °C:ssa. Tässä työssä käytetyt näytteiden koodit ovat esitetty taulukossa 5.

Taulukko 5. Tässä työssä käytettyjen näytteiden koodit.

Näyte	Koodi
Mädäte biokaasulaitoksen vasemmasta reaktorista ennen tukosta, näytteenottopäivä 06.06.16.	MädäteR1(060616),a
Mädäte biokaasulaitoksen vasemmasta reaktorista jälkeen tukoksen, näytteenottopäivä 06.06.16.	MädäteR1(060616),b
Mädäte biokaasulaitoksen vasemmasta reaktorista, näytteenottopäivä 20.07.16.	MädäteR1(200716)
Mädäte biokaasulaitoksen vasemmasta reaktorista, näytteenottopäivä 22.08.16.	MädäteR1(220816)
Mädäte biokaasulaitoksen oikeasta reaktorista, näytteenottopäivä 20.07.16.	MädäteR2(200716)
Mädäte biokaasulaitoksen oikeasta reaktorista, näytteenottopäivä 22.08.16.	MädäteR2(220816)
biokaasulaitoksen nykyinen sekoitesyöte (sisältää laimennosveden 48 %, biojä-tettä 7 %, teollisuuslietettä 4 % ja jätevedenpuhdistamolietettä 41 %), näytteenottopäivä 20.07.16.	Syöte-Seos(200716)
biokaasulaitoksen nykyinen sekoitesyöte (sisältää laimennosveden 48 %, biojä-tettä 7 %, teollisuuslietettä 4 % ja jätevedenpuhdistamolietettä 41 %), näytteenottopäivä 22.08.16.	Syöte-Seos(220816)
Vaihtoehtoinen syöte, kuivattu jätevedenpuhdistamoliete Lapuan kunnalliselta jätevedenpuhdistamolta, näytteenottopäivä 22.08.16.	Syöte-LieteLa(220816)

3.2.1 Metaanintuottopotentiali

Metaanintuottokokeita tehtiin syötteistä (biokaasulaitoksen nykyinen sekoitesyöte ja kuivattu jätevesiliete), sekä mädätteistä. Syötteiden metaanintuottokokeissa pulloihin lisättiin mädätettä bakteerisiirroksena, ymppinä. Mädätteiden metaanintuottokokeissa ei käytetty ymppejä. Syötteiden ja mädätteiden karakterisointi on esitetty luvussa 4.1.

Syötteiden metaanintuottokokeissa tarkkailtiin viipymän pidennyksen vaikutusta biokaasulaitoksen nykyisen seossyötteen metaanintuottoon sekä vertailtiin jätevesilietteen ja nykyisen seossyötteen metaanintuottoa. Vertailtavat viipymät olivat 36 d ja 60 d. Viipymän vertailukokeet tehtiin kaasupusseihin liitetyissä 1 litran kaasutiiviissä pulloissa, kun taas syötevaihtoehtojen vertailun metaanintuottokokeet tehtiin 120 mL seerumipulloissa. Ympin ja näytteen VS-suhde määritettiin olemaan $0,5 \text{ g VS}_{\text{ymppi}} / \text{g VS}_{\text{näyte}}$ molemmissa syötteiden metaanintuottokokeissa. Viipymän vertailukokeessa käytettiin ymppinä mädätettä MädäteR1(200716) ja syötevaihtoehtojen vertailukokeessa ymppinä oli mädätettä MädäteR1(220816). NaHCO_3 -liuosta lisättiin puskuriksi ja pH:n säätämiseksi. Tämän jälkeen pulloista mitattiin pH elektrodilla, ne suljettiin ja niistä tehtiin anaerobisia huuhtelemalla

kaasufaasia typpikaasulla 3 minuuttia. Typetyksen jälkeen pullot asetettiin 35 °C:een ilman sekoitusta. Taulukossa 6 on esitetty syötteiden metaanintuottokokeiden pullojen tarkemmat sisällöt.

Taulukko 6. *Syötteiden metaanintuottokokeiden pullojen alkujärjestely. Vasemmalla esitettyjen panospullokokeiden tarkoituksena oli selvittää viipymän vaikutusta metaanin tuottoon ja anaerobiseen hajoamiseen. Oikealla esitetyillä panospullokokeilla tutkittiin kahden eri syötteen metaanintuottopotentiaalia.*

	Ympäri	Syöte- Seos(200716), 36d	Syöte- Seos(200716), 60d	Ympäri	Syöte- Seos(220816)	Syöte- LieteLa(220816)
Ympäri (g)	333	333	333	30	30	30
Näyte (g)	0	92	92	0	8	6
H ₂ O (g)	270	178	178	24	16	18
NaHCO ₃ 42 g/l (mL)	63	63	63	6	6	6
Nesteti- lavuus (mL)	667	667	667	60	60	60
Kaasuti- lavuus (mL)	333	333	333	60	60	60

Mädätteiden metaanintuottokokeissa tarkkailtiin laimennoksen vaikutusta metaanintuottoon sekä vertailtiin mädätteiden sentrifugilla eroteltujen neste- ja kiinteäfraktion metaanintuottoa. Mädätteiden laimennosmetaanintuottokokeissa vertailtiin laimentamatonta ja 1:1 milli-Q vedellä laimennettua mädätettä MädäteR1(060616). Mädätteiden neste- ja kiinteäfraktion metaanintuottokokeita varten mädätenäytteitä MädäteR1(200716) ja MädäteR2(200716) eroteltiin Sigma 4K15 -sentrifugissa (roottori nro 12256, 20 °C, 10 min, 3000 rpm). Sentrifugoinnin jälkeen erottunut nestemäisempi osa eroteltiin kiinteämmästä osasta dekantoimalla ja kummankin osan massat määritettiin. Molemmat mädätteiden metaanintuottokokeet tehtiin 120 mL seerumpulloissa. Täytön jälkeen pulloista mitattiin pH elektrodilla, ne suljettiin ja niistä tehtiin anaerobisia huuhtelemalla kaasufaasia typpi-kaasulla 3 minuuttia. Typetyksen jälkeen pullot asetettiin 35 °C:een ilman sekoitusta. Taulukossa 7 on esitetty mädätteiden laimennosmetaanintuottokokeiden ja taulukossa 8 mädätteiden neste- ja kiinteäfraktion metaanintuottokokeiden pullojen tarkemmat sisällöt.

Taulukko 7. Mädatteiden laimennosmetaanintuottokokeiden seerumipullojen alkujärjestely

	Mädäte R1(060616), a	Mädäte R1(060616), b	Mädäte R1(060616), a, laimennettu	Mädäte R1(060616), b, laimennettu
Näyte (g)	60	62	30	33
H ₂ O (g)	0	0	30	31
Nestetilavuus (mL)	60	62	60	64
Kaasutilavuus (mL)	60	58	60	56

Taulukko 8. Mädatteiden neste- ja kiinteäfraktion metaanintuottokokeiden seerumipullojen alkujärjestely

	Mädäte R1(200716)	Mädäte R1(200716) kiinteä	Mädäte R1(200716) neste	Mädäte R2(200716)	Mädäte R2(200716) kiinteä	Mädäte R2(200716) neste
Näyte (g)	10	7	29	10	8	17
H ₂ O (g)	20	23	1	20	22	13
Nes- tetila- vuus (mL)	30	30	30	30	30	30
Kaa- suti- la- vuus (mL)	90	90	90	90	90	90

Metaanintuottokokeissa pulloista otettiin kokeiden alussa kaasunäytteet kolmesti viikossa 1 mL VICI Precision Sampling Series A-2 -kaasuruiskuilla metaanin määrittämiseen. Kokeiden edetessä näytteenottotaajuutta vähennettiin tasaisesti ja lopussa kaasunäytteitä otettiin 1 krt / vk.

Metaanintuottokokeiden lopussa pulloista otettiin näytteet metaanimäärityksen lisäksi divetyysulfaattipitoisuuden määrittämiseen kuten edellä. Divetyysulfaatti määritettiin myös MädäteR1(060616):n metaanintuottokokeiden keskivaiheilla. Tämän jälkeen pullot avattiin ja niistä määritettiin pH välittömästi avaamisen jälkeen. Mädatteiden neste- ja kiinteäfraktion metaanintuottokokeiden sekä molempien syötteiden metaanintuottokokeiden pullojen sisällöistä puolet pakastettiin ulkopuolella tehtäviä määrittämiä varten. Niiden loppuja näytteitä ja mädatteiden laimennosmetaanintuottokokeiden näytteitä säilytettiin +4 °C:ssa suljetuissa astioissa analyysia varten.

3.2.2 Analyysimenetelmät

pH määritettiin WTW ProfiLine pH 3210 -mittarilla ja SenTix 51 -elektrodilla. Metaanin määrää analysoitiin PerkinElmer Clarus 500 –kaasukromatografilla (Mol Sieve 5A PLOT

Fused Silica Capillary Column -kolonni 30 m*0.53 mm) ja liekki-ionisaatiodetektorilla (FID). Kantokaasuna oli helium ja ajolämpötilat olivat: uuni 100 °C, detektori 250 °C ja injektioportti 230 °C. Syötteiden viipymän vertailukokeiden kaasuntuotto mitattiin veden syrjäytymismenetelmällä pulloihin liitetyistä 10 L kaasupusseista. Muissa kokeissa kaasua ei kerätty erillisiin pusseihin, vaan panospulloihin, joista ylipaine päästettiin ulos ja määritettiin ulos päästetyn kaasun määrä laskennallisesti kaasukromatografian metaanisuustulosten avulla.

Ennen liukoisia analyysejä näytteet sentrifugoitiin (Sigma 4K15, 15 min, 4000 rpm tai Eppendorf 5417 R, 20 min, 5000 rpm). Näytteet suodatettiin COD_{liuk}-, liukoinen ammoniumtyppi-, sulfaatti- ja VFA-analyysia varten 0,45 µm Chromafil Xtra –suodattimilla. Sen jälkeen VFA-analyysia varten näytteen suodatettiin uudelleen 0,20 µm Chromafil Extra –suodattimilla.

Vaihtoehtoisen syötteen, kuivatun jätevesilietteen SyöteLieteLa(220816), kokeet tehtiin myös uutteenä näytteen kuivuudesta johtuen. Uute valmistettiin standardin SFS-EN 12457-4 mukaan käyttäen sekoitustaajuutta 50 rpm ja lämpötilaa 30 °C.

TS määritettiin standardin SFS-EN 12880 ja VS standardin SFS-EN 12879 mukaan. Uuneina olivat Memmert inkubaattori (TS) ja Heraus Hanau MR 17 E (VS). Uunissaoloaika 550 °C:ssa oli standardista SFS-EN 12879 poiketen 2 tuntia. Koska mädätteiden nestefraktioiden näytteet olivat erittäin nestepitoisia, niiden TS ja VS laskettiin kaavalla:

$TS(tai VS)_{nestefraktio} =$

$$\frac{TS(tai VS)_{mädäte} \times m_{mädäte} - TS(tai VS)_{kiinteäfraktio} \times m_{kiinteäfraktio}}{m_{nestefraktio}}, \quad (1)$$

jossa $TS(tai VS)_{nestefraktio}$ on mädätenäytteen nestefraktion TS tai VS, $TS(tai VS)_{mädäte}$ mädätenäytteen TS tai VS, $TS(tai VS)_{kiinteäfraktio}$ sentrifugoinnissa eronneen kiinteän osan TS tai VS ja $m_{Mädäte}$ mädätenäytteen massa, joka sentrifugoinnissa jakaantui nestefraktioiden massaan $m_{nestefraktio}$ ja kiinteäfraktioiden massaan $m_{kiinteäfraktio}$. TS ja VS määritettiin myös metaanintuottokokeiden jälkeen, kuten edellä.

COD_{tot} ja COD_{liuk} määritettiin laimennetuista näytteistä dikromaattimenetelmällä standardin SFS 5504 mukaan. Lämmittimenä käytettiin Hach-Langen DRB200:a. Ammoniumtyypen pitoisuus määritettiin Thermo Scientific Orion High-Performance Ammonia -elektrodilla valmistajan ohjeen mukaan laimennetuista ja suodatetuista näytteistä.

VFA:ta analysoitiin Shimadzu High Performance Liquid Chromatography (HPLC) -nestekromatografilla, jossa oli Rezex RHM-Monosaccharide H+ (8%) LC -kolonni (300x7.8 mm, Ea) ja RID-10A-detektori. Yhden näytteen ajoaika oli 40 minuuttia ja mobiilifaasina 5 mM H₂SO₄, jonka virtaama oli 0,6 mL / min. Detektorin ja uunin lämpötilat olivat 40 °C.

Rikkivety määritettiin Agilent Technologies 6890N Network GC System –kaasukromatografilla, jossa oli DB-Sulfur SCD 70m x 0,530 mm -kolonni. Detektorin lämpötila oli 200 °C, H₂ virtaama 50 ml/min, ilmavirtaama 60 ml/min ja typpivirtaama 58 ml/min. Uunin lämpötilaa nostettiin aluksi 35 °C:een kahdeksi minuutiksi, minkä jälkeen sitä nostettiin 10 °C/min 70 °C:een ja lopulta 100 °C/min 220 °C:een. DB-kolonnin paine oli 8,6psi ja virtaama 58 mL/min. Injektioportin lämpötila oli 200 °C. Kromatografiin injektioitiin 0,1 mL kaasua.

Sulfaatti ja muut anionit (Cl⁻, NO₂⁻, NO₃⁻) määritettiin Dionex ICS-1600 -ionikromatografilla, jossa oli Dionex IonPac AS4A-SC (4 × 250 mm) -kolonni. Kolonnin lämpötila oli 30 °C ja detektorin 35 °C. Eluentin (1,9 mM Na₂CO₃ ja 1,7 mM NaHCO₃) virtaama oli 1,00 ml/min.

Mädäntenäytteitä sekä syötevaihtoehtonäytteet lähetettiin ulkopuoliseen laboratorioon Eurofins Viljavuuspalvelu, ja siellä niistä määritettiin kiintoaine ja liukoiset B, Ca, Cu, K, Mg, Mn, Na, P, Zn, ja N, sekä P_{tot} ja Khejdall-typpi (TKN). Lisäksi sinne lähetettiin samoihin analyyseihin metaanintuottokokeiden jälkeen syötteiden metaanintuottokokeiden pulloista näytteet. Lisäksi mädäntenäytteistä sekä syötteiden metaanintuottokokeissa mädätetyistä näytteistä tutkittiin liukoiset Ba, Co, Fe, Ni, Mo ja Se. Näytteiden tulosraportit ja tutkimusmenetelmät ovat esitetty liitteessä 1, joista näkyvät myös analysoidut näytteet.

4. TULOKSET

Tässä kappaleessa esitetään laboratoriokokeiden tulokset. Ensiksi karakterisoidaan syötteet ja mädätteet. Toiseksi esitetään tuloksia syötteiden metaanintuottokokeista. Kolmanneksi käsitellään mädätteiden metaanintuottokokeiden tulokset. Sen jälkeen esitetään ravinnetuloja. Lopuksi esitetään tulokset inhiboivista aineista (NH_4^- , H_2S ja SO_4^{2-}).

4.1 Syötteiden ja mädätteiden karakterisointi

Lakeuden Etappi Oy:ltä saatiin mädätteitä kahdesta eri reaktorista sekä näytteitä biokaasureaktorin syötteestä ja jätevesilietteestä. Karakterisoinnit tehtiin näytteistä sellaisinaan. Mädätteet MädäteR1(200716) ja MädäteR2(200716) karakterisoitiin sekä sellaisinaan että niistä erotettiin kiinteä- ja nesteosat fuugaamalla. Jätevesiliete SyöteLieteLa(220816) käsiteltiin sellaisenaan, mutta siitä tehtiin myös uutis. Näistä eri jakeista analysoitiin pH, TS, VS ja COD (taulukko 9), sekä VFA:t (taulukko 10).

Suurimmat VS-arvot ovat syötevaihtoehdoilla, jätevesilietteen VS:n ollessa suurempi. Korkeimmat VS/TS-suhteet ovat syötevaihtoehdoilla. Jätevesilietteellä tämä suhde on korkeampi kuin seosyötteellä. Suurimmat liukoisen COD:n pitoisuudet olivat seosyötteillä. Suurin COD_{tot} oli seosyötteellä sen ollessa sataluokkaa. Näytteiden pH:t olivat neutraalilla tasolla vaihdellen välillä 6,0-6,7. Arvot on esitetty taulukossa 9.

Suurimmat TS-arvot ovat kaikista kiinteimmillä näytteillä, eli mädätteiden kiinteäfraktioilla. Pienimmät TS-arvot ovat mädätteiden nestejakeilla ja seuraavaksi pienimmät mädätteillä. Matalimmat VS-arvot ovat mädätteiden nestejakeilla. Kaikkien mädätyneiden, myös sentrifugoitujen, COD_{liuk} oli luokkaa 1,0-2,3 g/L. Näytteiden pH:t olivat neutraalilla tasolla vaihdellen välillä 7,0-8,6. Arvot on esitetty taulukossa 9.

Taulukko 9. Määdätteiden ja syötevaihtoehtojen TS, VS ja VS/TS, sekä kemialliset hapenkulutukset (liukoinen ja kokonaismäärä) ja pH. Näytteiden koodit on annettu taulukossa 5. *Uutteensta määritetty.

Koodi	TS (%)	VS (%)	VS/TS (%)	COD _{liuk} (g/l)	COD _{tot} (g/l)	pH
MädäteR1(060616),a	9 %	5 %	56 %	1,0	28	8,0
MädäteR1(060616),b	9 %	5 %	55 %	1,2	27	7,0
MädäteR1(200716)	9 %	5 %	52 %	1,8	54	8,6
MädäteR1(200716), kiinteä	15 %	7 %	51 %	1,8	66	-
MädäteR1(200716), neste	3 %	2 %	52 %	1,8	41	8,2
MädäteR1(220816)	10 %	5 %	54 %	1,1	-	7,8
MädäteR2(200716)	10 %	5 %	54 %	2,3	35	8,2
MädäteR2(200716), kiinteä	12 %	6 %	53 %	2,3	39	-
MädäteR2(200716), neste	5 %	3 %	55 %	2,3	29	8,1
MädäteR2(220816)	10 %	5 %	54 %	1,5	-	7,8
SyöteSeos(200716)	13 %	9 %	68 %	31	173	6,7
SyöteSeos(220816)	14 %	10 %	69 %	26	-	5,7
SyöteLieteLa(220816)	18 %	13 %	73 %	6,9*	-	6,0

Syötevaihtoehtojen havaittiin VFA-analysissä sisältävän runsaasti etanolia. Eniten etanolia oli syötteessä SyöteSeos(220816) (350 ± 185 mg/L) ja vähiten jätevesilietteen SyöteLieteLa(220816) sentrifugoimalla erotetun nestejakeen suodoksessa (53 ± 4 mg/L). Jätevesilietteen uutteen suodoksessa etanolia havaittiin enemmän kuin puhtaan jätevesilietteen liukoissa testissä (132 ± 3 mg/L).

Taulukossa 11 on esitetty VFA-tulokset niille näytteille, joista löytyi VFA:ta (tässä asetaatti, propionaatti ja butyraatti). Merkittävästi VFA:ta löytyi syötteestä (2,6 g/L), mutta sitä löytyi runsaasti myös jätevesilietteen uutoksesta (1,7 g/L). Vain kahdesta mädätteestä löytyi VFA:ta.

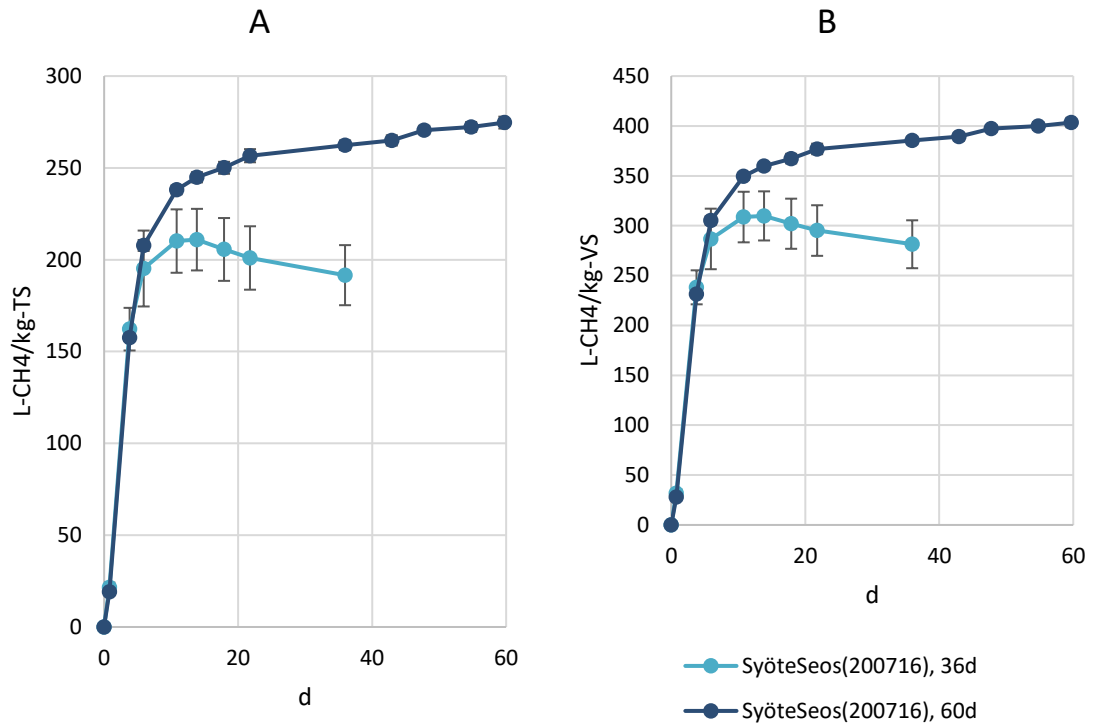
Taulukko 10. VFA-analysin tulokset. Kokonais-VFA:han (TVFA) on laskettu kuuluvaksi asetaatti, propionaatti ja butyraatti.

mg/L	Asetaatti	Butyraatti	Propionaatti	TVFA
MädäteR1(200716)	29 ± 18			29 ± 18
MädäteR2(200716)	42 ± 0			42 ± 0
SyöteSeos(220816)	1477 ± 67	541 ± 83	542 ± 62	2560 ± 83
SyöteLieteLa(220816), uutis	953 ± 1	304 ± 2	458 ± 52	1715 ± 52
SyöteLieteLa(220816)	164 ± 9	94 ± 19	92 ± 15	350 ± 19

4.2 Syötteiden metaanintuottokokeet

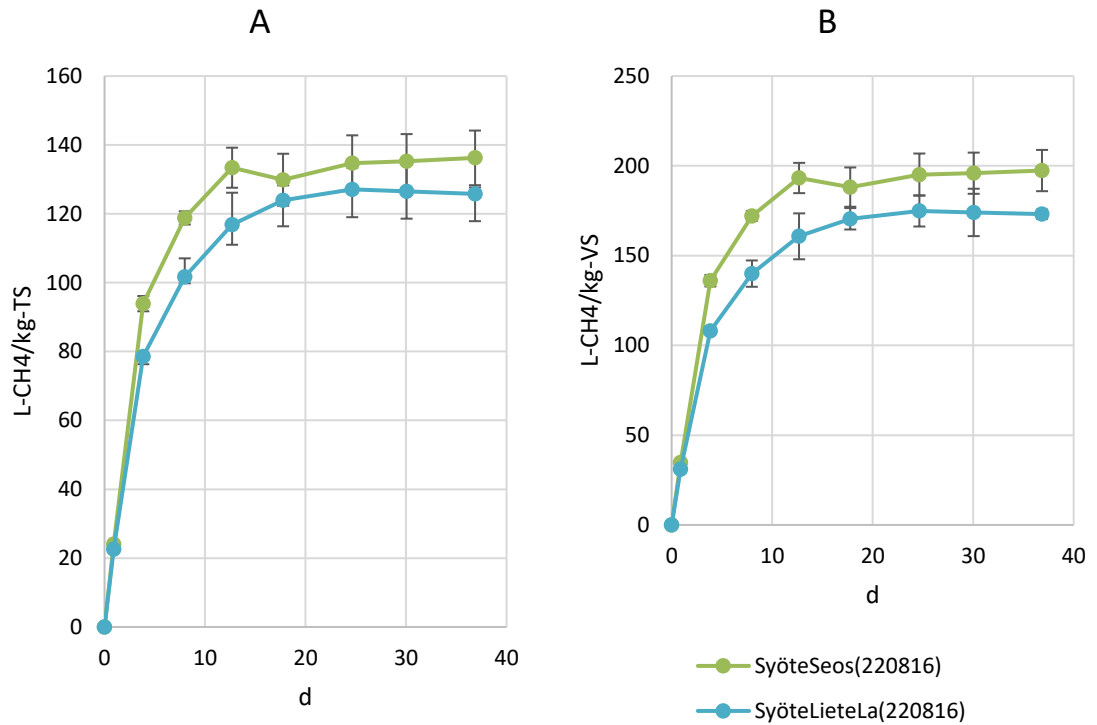
Syötteiden metaanintuottokokeissa selvitettiin, kumpi syötevaihtoehdoista, jätevesiliete vai nykyinen biojätettä, teollisuuden jätevesilietettä ja kunnallista jätevesilietettä sisältävä syöte, tuottaa paremmin metaania. Tutkimuksissa käytetään vertailukohtana metaanintuottopotentiaalia, orgaanisen aineen hajoavuutta, ja pH:ta ennen metaanintuottokokeita.

Kuvassa 6 on esitetty syötteiden viipymän vertailumetaanintuottokokeiden kumulatiivista metaanintuottoa per kyseessä olevan näytteen TS (kuva 6A) ja VS (kuva 6B). Ympin metaanintuotto on vähennetty syötteiden metaanintuotosta. Molemmilla viipymillä (36 d ja 60 d) syötteet tuottivat enemmän metaania kuin mädäte MädäteR1(200716), jota käytettiin ympinä. Metaanintuotto hidastuu merkittävästi kuvassa 6 kohdassa 11 d. Syötteet olivat tuottaneet tällöin tuottaneet 310 L-CH₄/kg-VS (SyöteSeos(200716), 36d) ja 350 L-CH₄/kg-VS (SyöteSeos(200716), 60d). Ilmoitettuna TS:ää kohden, syötteet olivat tuottaneet 210 L-CH₄/kg-TS (SyöteSeos(200716), 36d) ja 240 L-CH₄/kg-TS (SyöteSeos(200716), 60d). Metaanintuoton voidaan katsoa loppuvan kuvassa 6 kohdassa 22 d. Syötteet olivat tuottaneet tällöin tuottaneet 295 L-CH₄/kg-VS (SyöteSeos(200716), 36d) ja 377 L-CH₄/kg-VS (SyöteSeos(200716), 60d). Vastaavasti esitettynä per TS luvut ovat 210 L-CH₄/kg-TS (SyöteSeos(200716), 36d) ja 257 L-CH₄/kg-TS (SyöteSeos(200716), 60d). Ensimmäisen 11 päivän (kuva 6) aikana syötteiden metaanintuottonopeus ei merkittävästi eronnut eri laimennoksilla. Päivien 11-22 välillä syötteiden metaanintuottonopeus oli 0 L-CH₄/kg-VS*d (SyöteSeos(200716), 36d) ja 2 L-CH₄/kg-VS*d (SyöteSeos(200716), 60d). Viipymän pidentäminen lisäsin metaanintuottoa 30 %, kun maksimi kumulatiivinen metaanintuotto 36 päivän viipymällä oli 310 L-CH₄/kg-VS (211 L-CH₄/kg-TS) ja 60 päivän viipymällä 403 L-CH₄/kg-VS (275 L-CH₄/kg-TS).



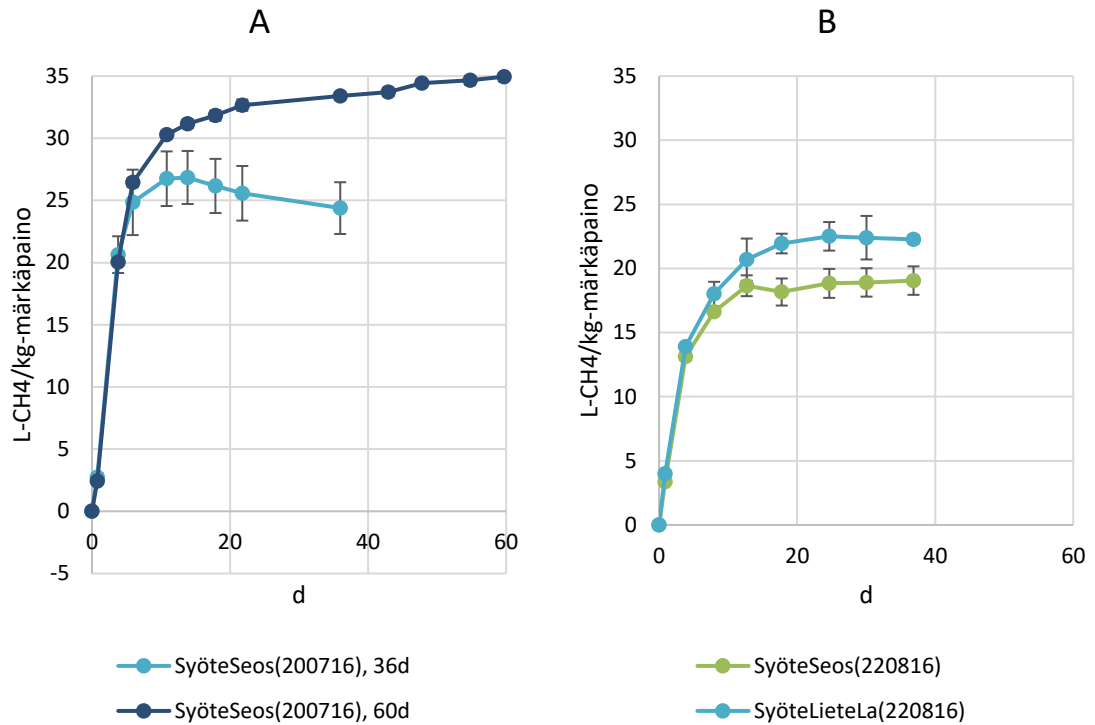
Kuva 6. Syötteiden viipymän vaikutuksen metaanintuottokokeiden kumulatiivinen metaanintuotto, josta on vähennetty ympin metaanintuotto, per TS (A) ja VS (B).

Kuvassa 7 on esitetty syötevaihtoehtojen vertailumetaanintuottokokeiden kumulatiivista metaanintuottoa per kyseessä olevan näytteen TS (kuva 7A) ja VS (kuva 7B). Ympin metaanintuotto on vähennetty syötteiden metaanintuotosta, ja syötevaihtoehtojen metaanintuotto oli suurempi kuin ympin. Mädätettä MädäteR1(220816), käytettiin ymppinä. Metaanintuotto hidastuu merkittävästi kuvassa 7 kohdassa 16 d. Syöte SyöteSeos(220816) oli tällöin tuottanut 191 L-CH₄/kg-VS (130 L-CH₄/kg-TS). Vaihtoehtoisen syötteen, jätevesilietteen metaanintuotto oli tällöin 166 L-CH₄/kg-VS (121 L-CH₄/kg-TS). Metaanintuoton voidaan katsoa loppuvan kuvassa 7 kohdassa 22 d. Syöte SyöteSeos(220816) oli tällöin tuottanut 191 L-CH₄/kg-VS (132 L-CH₄/kg-TS). Vastaavasti jätevesilietteen metaanintuotto oli tällöin 176 L-CH₄/kg-VS (128 L-CH₄/kg-TS). Jätevesiliete tuotti hieman vähemmän, 3 % (L-CH₄/kg-TS) ja 8 % (L-CH₄/kg-VS), metaania kuin nykyinen seossyöte (kuva 7). Ensimmäisen 16 päivän aikana syötteen SyöteSeos(220816) metaanintuottonopeus oli 15 L-CH₄/kg-VS*d ja jätevesilietteen 13 L-CH₄/kg-VS*d. Päivien 16-22 välillä syötteen SyöteSeos(220816) metaanintuottonopeus 0 L-CH₄/kg-VS*d ja jätevesilietteen 2 L-CH₄/kg-VS*d.



Kuva 7. Syötevaihtoehtojen SyöteSeos(220816) ja SyöteLieteLa(220816) kumulatiivinen metaanintuotto yksiköissä L-CH₄/kg-TS (A) ja L-CH₄/kg-VS (B).

Kuvassa 8 on esitetty syötteiden metaanintuottokokeiden kumulatiivista metaanintuottoa per kyseessä olevan näytteen alkuperäinen märkápaino. Ympin metaanintuotto on vähennetty näytteiden metaanintuotosta. Syötteiden metaanintuoton voidaan katsoa loppuvan kuvassa 8 A kohdassa 11 d. Syötteet olivat tuottaneet tällöin tuottaneet 27 L-CH₄/kg-märkápaino (SyöteSeos(200716), 36d) ja 30 L-CH₄/kg-märkápaino (SyöteSeos(200716), 60d). Viipymän pidentäminen lisäsi kuitenkin metaanintuottoa 30 %, kun maksimi kumulatiivinen metaanintuotto 36 päivän viipymällä oli 27 L-CH₄/kg-märkápaino ja 60 päivän viipymällä 35 L-CH₄/kg-märkápaino. Syötteiden metaanintuoton voidaan katsoa loppuvan kuvassa 8 B kohdassa 18 d. Tällöin syöte SyöteSeos(220816) oli tuottanut 18 L-CH₄/kg-märkápaino ja SyöteLieteLa(220816) 22 L-CH₄/kg-märkápaino. Jätevesilietteen metaanintuotto per märkápaino on 21 % (4 L-CH₄/kg-märkápaino) suurempi kuin syötteen SyöteSeos(220816) metaanintuotto.



Kuva 8. Syötteiden metaanintuottokokeiden kumulatiiviset metaanintuotot yksikössä L-CH₄/kg-märkäpaina. A:ssa on esitetty syötteiden viipymän vaikutuskoe-tulos ja B:ssä syötevaihtoehtojen vertailutulos.

Taulukossa 11 on esitetty TS ja VS -tuloksia mädätyksen jälkeen. Syötteiden VS:stä hajosi 7,6 % (SyöteSeos(200716), 36d) ja 28 % (SyöteSeos(200716), 60d). Pidemmällä viipymällä hajosi melkein neljä kertaa enemmän VS:ää. Syötteiden TS:stä hajosi 9,8 % (SyöteSeos(200716), 36d) ja 19 % (SyöteSeos(200716), 60d). Pidemmällä viipymällä hajosi kaksi kertaa enemmän TS:ää. Syötteiden VS:stä hajosi 7,6 % (SyöteSeos(200716), 36d) ja 28 % (SyöteSeos(200716), 60d). Pidemmällä viipymällä hajosi melkein neljä kertaa enemmän VS:ää. SyöteSeos(200716), 36d:n VS/TS-suhde on korkeampi mädätyksen jälkeen kuin SyöteSeos(200716), 60d:n. Syötevaihtoehtojen TS:stä hajosi 57 % (SyöteSeos(220816)) ja 55 % (SyöteLietela(220816)), jolloin jätevesilietteen TS-hajoavuus on hieman pienempi kuin SyöteSeos(220816):n. Syötevaihtoehtojen VS:stä hajosi 63 % (SyöteSeos(220816)) ja 62 % (SyöteLietela(220816)), jolloin jätevesilietteen TS-hajoavuus on hieman pienempi kuin SyöteSeos(220816):n. Mädätyksen jälkeiset VS/TS-suhteet ovat syötevaihtoehdoilla samat.

Taulukko 11. Syötteiden metaanintuottokokeiden TS % ja VS %-hajoavuusprosentit sekä mädätyksen jälkeinen VS/TS-suhde prosentteina.

	TS (hajoavuus-%)	VS (hajoavuus-%)	VS/TS (%)
SyöteSeos(200716), 36d	9,8	7,6	51
SyöteSeos(200716), 60d	19	28	50
SyöteSeos(220816)	57	63	50
SyöteLietela(220816)	55	62	50

Taulukossa 12 on esitetty syötteiden metaanintuottokokeiden pullojen COD-tuloksia mädätyskokeiden loputtua. COD_{liuk} laski kaikilla syötevaihtoehdoilla. Lyhyempään mädätetyn syötteen SyöteSeos(200716), 36d COD_{liuk} on matalampi mädätyksen jälkeen kuin pidempään mädätetyn. Myös sen vähenemä on suurempi (85 % vs. 63 %). Syötevaihtojen mädätyksen jälkeiset COD_{liuk}-tulokset ovat keskenään samaa suuruusluokkaa, mutta mädätyksessä SyöteLieteLa(220816):n COD_{liuk} nousi 10 % ja SyöteSeos(220816):n vastaavasta hajosi vain 9 %.

Taulukko 12. Syötteiden metaanintuottokokeiden pullojen COD_{liuk} mädätyksen jälkeen ja sen hajoavuus mädätyksessä.

	COD _{liuk} mädätyksen jälkeen (g/L)			COD _{liuk} vähenemä-%
SyöteSeos(200716), 36d	0,8	±	0,1	85%
SyöteSeos(200716), 60d	1,9	±	0,2	63%
SyöteSeos(220816)	1,7	±	0,1	9%
SyöteLieteLa(220816)	1,9	±	0,2	-10%

Mädätyskokeissa pH (taulukko 13) laski 0,1-0,6 yksikköä. Arvot tasaantuivat alkuperäisestä hajonnasta huolimatta välille 7,6-8,1.

Taulukko 13. Syötteiden metaanintuottokokeiden pullojen pH ennen ja jälkeen metaanintuottokokeita.

Näyte	pH alussa	pH lopussa
Ympäri, MädäteR1(200716)	8,26 ± 0,07	8,03 ± 0,04
MädäteR2(200716)	8,23 ± 0,06	8,05 ± 0,04
SyöteSeos(200716), 36d	7,91 ± 0,13	7,55 ± 0,02
SyöteSeos(200716), 60d	8,13 ± 0,06	8,08 ± 0,05
Ympäri, MädäteR1(220816)	8,56 ± 0,04	7,97 ± 0,02
SyöteSeos(220816)	8,27 ± 0,05	7,80 ± 0,01
SyöteLieteLa(220816)	8,27 ± 0,04	7,79 ± 0,01

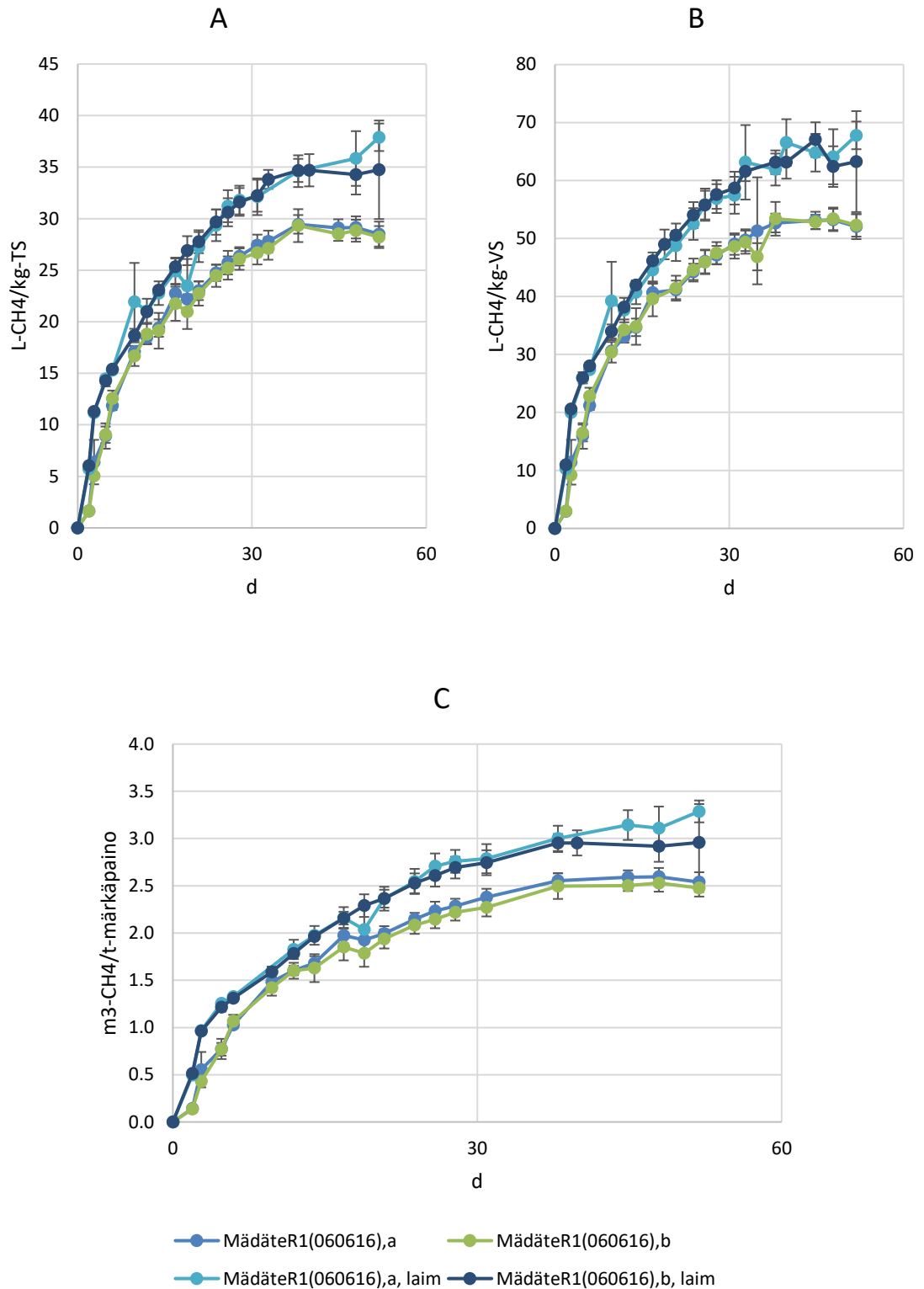
4.3 Mädätteiden metaanintuottokokeet

Mädätteiden metaanintuottokokeissa tutkittiin laimennoksen vaikutusta metaanintuottoon ja vertailtiin mädätteiden sentrifuugilla eroteltujen neste- ja kiinteäfraktion metaa-

nintuottoa. Laimennoksen vaikutuksen tutkimisessa käytettiin laimentamatonta ja 1:1 laimennettua mädätettä MädateR1(060616), a ja b. Mädateiden neste- ja kiinteäfraktion metaanintuottokokeissa käytettiin mädäntenäytteitä MädateR1(200716) ja MädateR2(200716), ja niiden sentrifuugilla eroteltuja neste- ja kiinteäfraktiota. Laimennosmetaanintuottokokeilla tutkittiin, onko Lakeuden Etapin HRT tarpeeksi pitkä vai jääkö mädätteeseen vielä orgaanista ainetta, josta voidaan tuottaa metaania. Lisäksi tutkittiin, onko biokaasureaktorin mädätteessä inhibioivia aineita, joiden vaikutus vähenee laimennoksessa. Mädateiden neste- ja kiinteäfraktion metaanintuottokokeissa tutkittiin, kumpaan jakeeseen, nestemäiseen vai kiinteään, metaanintuottopotentiaalia jää. Lisäksi arvioidaan, onko jälkimetaanintuoton rajoittava vaihe hydrolyysi. Jos hydrolyysi rajoittaa prosessia, tulisi enemmän liukoista orgaanista ainetta sisältävän neste-fraktion tuottaa enemmän metaania kuin kiinteäfraktion, jossa suurempi osa orgaanisesta aineesta on suurempina partikkeleina.

4.3.1 Jälkimetaanintuotto ja laimennoksen vaikutus

Kuvassa 9 on esitetty mädätteen MädateR1(060616), a ja MädateR1(060616), b ja niiden laimennoksien uudelleenmädätyksen kumulatiivista metaanintuottoa per mädätteen alkuperäinen TS, VS ja märkäpaino. Kuvaajista nähdään, että ennen ja jälkeen näytteenotossa havaitun tukoksen kerättyjen mädätteen (MädateR1(060616), a ja MädateR1(060616), b) metaanintuotossa ei ole eroa. Kaikissa kuvaajissa on selvä trendi, että laimennetut mädätteet tuottivat enemmän metaania kuin laimentamattomat. Esimerkiksi kuvassa 9 B erot ovat alussa (0-5 d) 60-260 % (8-10 L-CH₄/kg-VS), minkä jälkeen erot tasaantuivat päiviksi 5-38 noin 20 %:iin (8-10 L-CH₄/kg-VS), mutta päivästä 38 lähtien erot ovat olleet yli 40 % (20-31 L-CH₄/kg-VS). Metaanintuoton voidaan katsoa loppuvan päivänä 38 d. Tällöin mädätteet olivat tuottaneet 53 L-CH₄/kg-VS ja laimennetut mädätteet 63 L-CH₄/kg-VS. Ensimmäisen 17 päivän aikana mädätteen metaanintuotonopeus oli 2,4 L-CH₄/kg-VS*d ja laimennettujen mädätteen 2,7 L-CH₄/kg-VS*d. Välillä 17-38 d metaanintuotonopeus oli 0,6 L-CH₄/kg-VS*d ja laimennettujen mädätteen 0,8 L-CH₄/kg-VS*d.



Kuva 9. Mädatteiden ja niiden laimennoksien kumulatiivinen metaanintuotto yksiköissä L-CH₄/kg-TS (A), CH₄/kg-VS (B) ja m³-CH₄/t-märkäpaineo (C).

Taulukossa 14 on esitetty TS ja VS -vähenemät metaanintuottokokeissa. Mädatteen MädateR1(060616), a ja MädateR1(060616), b VS hajoavuusprosentti oli 12-13 %, kun taas

näiden laimennoksilla VS:n pitoisuus nousi 17-25 %:lla. TS vähentyi kaikissa mädätteiden laimennoksien metaanintuottokokeiden pulloissa 6,1-10 %. Kaikkien pullojen TS/VS-suhde tasaantui 51-52 %:iin.

Taulukko 14. Mädätteiden ja niiden laimennoksien metaanintuottokokeiden pullojen TS ja VS -hajoavuus, sekä pullojen lopullinen VS/TS %.

	TS (hajoavuus-%)	VS (hajoavuus-%)	VS/TS (%)
MädäteR1(060616), a	6,1	13	52
MädäteR1(060616), a, laimennos	7,7	-25	51
MädäteR1(060616), b	5,8	12	51
MädäteR1(060616), b, laimennos	10	-17	51

Taulukossa 15 on esitetty metaanintuottopullojen COD-tuloksia mädätyskokeiden loputtua. COD_{tot} ja COD_{liuk} kasvoivat kaikilla mädätejakeilla.

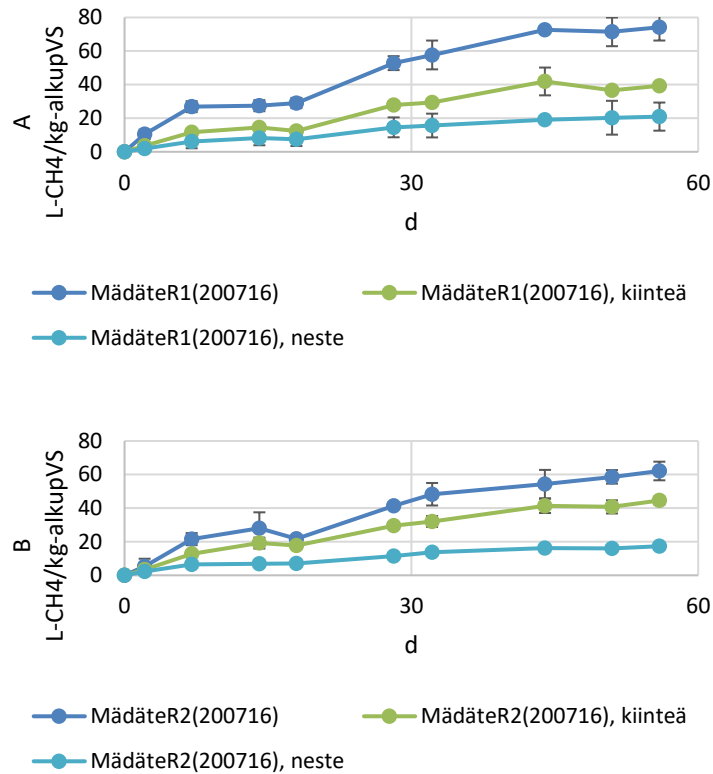
Taulukko 15. Mädätteiden ja niiden nestejakeiden metaanintuottopullojen COD_{liuk} mädätyksen jälkeen ja sen muutokset mädätyksessä yksiköissä g/L.

	COD _{liuk} mädätyksen jälkeen (g/L)		COD _{liuk} -muutos (g/L)
MädäteR1(060616), a	4,2	± 2,2	3,2
MädäteR1(060616), a, laimennos	1,5	± 0,1	1,0
MädäteR1(060616), b	3,0	± 0,7	1,9
MädäteR1(060616), b, laimennos	1,5	± 0,2	0,9

Kaikissa mädätteiden laimennoksen vaikutusta tutkivien metaanintuottokokeiden pullojen pH laski mädätyksessä. Pullojen alkuperäinen pH oli 8,0, mutta mädätyksessä se laski mädätteillä 7,7 yksikköön ja niiden laimennoksilla 7,5-7,6 yksikköön.

4.3.2 Mädätteiden neste- ja kiinteäfraktion metaanintuottokokeet

Kummankin reaktorin mädätteiden (MädäteR1(200716) ja MädäteR2(200716)) ja niiden neste- ja kiinteäfraktioiden kumulatiivinen metaanintuotto on esitetty kuvassa 10 suhteutettuna mädätteen VS:ää kohden. Kuvasta 10 nähdään, että selkeästi kumpikin jae tuottaa vähemmän metaania, kuin alkuperäinen mädäte, mutta jakeiden metaanintuoton summa ei ole mädätteen metaanintuotto, vaan usein hieman enemmän. Mädätejakeista nestejake tuotti vähemmän metaania kuin kiinteä jake. MädäteR2(200716) (kuva 10B) tuotti vähemmän metaania kuin mädäteR1(200716) (kuva 10A). Mädätteiden maksimaalinen metaanintuotto kokeen aikana oli 62-74 L-CH₄/kg-mädätteenVS, nestefraktion 17-21 L-CH₄/kg-mädätteenVS ja kiinteäfraktion 42-45 L-CH₄/kg-mädätteenVS. N. 70 % metaanista syntyy siis kiinteäfraktiosta ja 30 % nestefraktiosta, vaikka mädätteen massa jakautui fuugauksessa 55 % kiinteäfraktioon ja 45 % nestefraktioon.



Kuva 10. Mädatteiden ja niiden neste- ja kiinteäfraktioiden kumulatiivinen metaanintuotto esitettynä alkuperäisen mädatteen MädäteR1(200716) tai MädäteR2(200716) VS:ää kohti. A esittää MädäteR1(200716):stä ja sen jakeita, kun taas B MädäteR2(200716):n vastaavia.

Pullojen sisältöjen TS jäi 3 %:iin alkuperäisen TS:n vaihdeltua välillä 3-4 %. VS, joka oli alkuasettelussa saman verran joka pullossa, oli lopussa 1,2-1,9% kokonaismassasta. VS/TS suhde oli kokeiden alussa mädatteilla 50-51 %, nestejakeilla 59 % ja kiinteäfraktiolla 48-49%. Taulukossa 16 on esitetty metaanintuottokokeiden VS- ja TS-hajoavuus. Muutokset olivat pääosin negatiivisia. Suurimmat negatiiviset muutokset olivat MädäteR1(200716):n kiinteäfraktiolla ja MädäteR2(200716):n nestejakeella.

Taulukko 16. Mädatteiden ja niiden neste- ja kiinteäfraktioiden TS- ja VS-hajoavuus metaanintuottokokeissa, sekä VS/TS-suhde metaanintuottokokeen jälkeen.

	TS (hajoavuus-%)	VS (hajoavuus-%)	VS/TS (%)
MädäteR1(200716)	-1	1	50
MädäteR1(200716), kiinteä	27	31	49
MädäteR1(200716), neste	-11	-20	59
MädäteR2(200716)	16	20	51
MädäteR2(200716), kiinteä	11	19	48
MädäteR2(200716), neste	34	30	59

Taulukoissa 17 ja 18 on esitetty COD-tulokset ja -hajoavuus metaanintuottokokeita ennen ja niiden jälkeen. COD_{TOT}:n osuus kasvoi mädätyksessä, paitsi vasemman reaktorin nestejakeen pulloissa. Liukoista COD:ta taas hajosi, paitsi MäädäteR1(200716):n nestejakeen pulloissa. Neste- ja kiinteäfraktioiden pulloissa eniten COD_{TOT} kasvoi kiinteän jakeen pulloissa, ja COD_{LIUK} pieneni eniten nestejakeen pulloissa.

Taulukko 17. Määdätteiden ja niiden neste- ja kiinteäfraktioiden metaanintuottokokeiden pullojen COD:n liukoinen ja kokonaismäärä ennen mädätystä ja sen jälkeen.

	Alussa		Lopussa		Alussa		Lopussa	
	COD _{TOT}		COD _{TOT}		COD _{LIUK}		COD _{LIUK}	
	(g/l)		(g/l)		(g/l)		(g/l)	
MäädäteR1(200716)	19 ± 2,1	39 ± 23	0,6 ± 0,1	1,2 ± 0,5				
MäädäteR1(200716), kiinteä	17 ± 0,4	25 ± 2,1	0,5 ± 0,0	0,4 ± 0,0				
MäädäteR1(200716), neste	40 ± 0,0	29 ± 3,4	1,7 ± 0,0	3,0 ± 0,3				
MäädäteR2(200716)	12 ± 0,8	23 ± 3,3	0,8 ± 0,1	0,9 ± 0,3				
MäädäteR2(200716), kiinteä	11 ± 0,7	22 ± 2,8	0,6 ± 0,0	0,9 ± 0,1				
MäädäteR2(200716), neste	16 ± 0,0	18 ± 1,4	1,3 ± 0,0	2,2 ± 0,2				

Taulukko 18. Määdätteiden ja niiden neste- ja kiinteäfraktioiden COD-vähennykset metaanintuottokokeissa.

Erot	COD	
	TOT	LIUK
	%	%
MäädäteR1(200716)	-106	99
MäädäteR1(200716), kiinteä	-52	-3
MäädäteR1(200716), neste	27	74
MäädäteR2(200716)	-87	15
MäädäteR2(200716), kiinteä	-101	34
MäädäteR2(200716), neste	-9	66

Määdätteiden kiinteä- ja nestefraktioiden metaanintuottokokeissa pH-arvot laskivat alkuperäisestä 8,1-8,2 yksiköstä välille 7,6-8,0. Nestejakeen pH oli mädätyksen jälkeen 0,17-0,23 korkeampi kuin määdätteen. Kiinteäfraktion pH oli 0,07-0,08 matalampi kuin määdätteen.

4.4 Syötteiden ja mädätteiden ravinteet

Syötevaihtoehtojen, mädätteiden ja metaanintuottokokeiden ravinneanalyysien tuloksissa esitetään mikro-organismien toiminnan kannalta tärkeiden ravinteiden pitoisuudet, jatkokäytön kannalta huomioitavien ravinteiden pitoisuudet ja niiden muutokset mädätyksessä.

Taulukossa 19 on esitetty syötevaihtoehtojen, SyöteSeos(220816) ja SyöteLieteLa(220816), typpi- ja fosforipitoisuudet. Liukoista ja kokonaistyppeä on enemmän SyöteSeos(220816):ssä kuin jätevesilietteessä kuiva-ainetta kohti, mutta märkämpainoa kohden sitä on enemmän jätevesilietteessä. Liukoista fosforia on melkein yhtä paljon kummassakin näytteessä, mutta kokonaisfosforia on enemmän jätevesilietteessä niin kuiva-ainetta kuin märkämpainoakin kohden. Taulukossa 20 on esitetty K-, Cu-, Zn-, B- ja Mn-pitoisuudet syötevaihtoehdoille SyöteSeos(220816) ja SyöteLieteLa(220816). Kaliumia on SyöteSeos(220816):ssa enemmän kuiva-ainetta ja märkämpainoa kohden kuin jätevesilietteessä, mutta kuparia on vähemmän. Sinkkiä on enemmän kuiva-ainetta kohden SyöteSeos(220816):ssa, mutta vähemmän märkämpainoa kohden kuin jätevesilietteessä. Boorin pitoisuus kummassakin syötevaihtoehdossa on samaa luokkaa. Mangaania on enemmän jätevesilietteessä niin kuiva-ainetta kuin märkämpainoakin kohden. Taulukossa 21 on esitetty syötevaihtoehtojen C:N:S:P -suhde laskettuna liukoisen COD:n, liukoisen typen, sulfaatin ja liukoisen fosforin arvoista. SyöteSeos(220816):n C:N:S:P -suhde on korkeampi kuin jätevesilietteen. SyöteSeos(220816):n mikro-organismeille hyödyllisten ravinteiden (Co, Fe, Ni, Se, Mo, Ba, Ca, Mg ja Na) pitoisuudet on esitetty taulukossa 22.

Etapin biokaasulaitoksen mädätteissä MädäteR1(220816) ja MädäteR2(220816) liukoista typpeä oli 5,8-7,3 kg/t (1,2-1,5 g/kg TS) ja kokonaistyppeä 3,7-4,0 kg/t (42,9-47,4 g/kg TS) (taulukko 19). Liukoisen typen määrät poikkesivat toisistaan 1,5 kg/t (0,3 g/kg-TS), eli noin parikymmentä prosenttia. Kokonaistypen määrät poikkesivat toisistaan 0,3 kg/t (4,5 g/kg), eli alle kymmenen prosenttia. Mädätteissä MädäteR1(220816) ja MädäteR2(220816) liukoista fosforia oli 2,7-3,1 kg/t (33-35 g/kg TS) ja kokonaisfosforia 24-41 g/t (250-520 mg/kg TS) (taulukko 19). Liukoisen fosforin määrät poikkesivat toisistaan 0,4 kg/t (2 g/kg-TS), eli noin kymmenen prosenttia. Kokonaisfosforin määrät poikkesivat toisistaan 17 g/t (270 mg/kg), eli yli viisikymmentä prosenttia. Mädätteiden MädäteR1(220816) ja MädäteR2(220816) K-, Cu-, B- ja Mn-pitoisuudet ovat samaa luokkaa, mutta sinkkiä on huomattavasti enemmän MädäteR2(220816):ssa kuin MädäteR1(220816):ssa (taulukko 20). Mädätteiden C:N:S:P -suhteesta nähdään, että mädätteissä on enemmän typpeä kuin hiiltä (taulukko 21). Mädätteessä MädäteR1(220816) on enemmän rautaa, kuin MädäteR2(220816):ssa (taulukko 22). Muiden ravinteiden, joiden pitoisuudet olivat mitattavissa, pitoisuudet ovat samaa luokkaa (taulukko 22).

Taulukko 19. Syötevaihtoehtojen ja kummankin biokaasulaitoksen reaktorin mädätteiden typpi- ja fosforipitoisuudet (kokonaismäärä ja liukoinen) esitettynä per kg-TS ja t-märkät-paino.

	N				P			
	tot		liuk		tot		liuk	
	g/kg ka	kg/t	g/kg ka	kg/t	g/kg ka	kg/t	mg/kg ka	g/t
MädäteR1(220816)	73,7	5,8 ± 1,2	47,4	3,7	35	2,7	520	41
MädäteR2(220816)	77,8	7,3 ± 1,5	42,9	4,0	33	3,1	250	24
SyöteSeos(220816)	57,1	8,0 ± 1,6	21,7	3,1	25	3,5	100	14
SyöteLieteLa(220816)	16,1	11 ± 2,0	3,00	21	21	3,9	220	42

Taulukko 20. Syötevaihtoehtojen ja kummankin biokaasulaitoksen reaktorin mädätteiden K-, Cu-, Zn-, B- ja Mn-pitoisuudet esitettynä per kg-TS ja t-märkät-paino.

	K		Cu		Zn		B		Mn	
	tot		tot		tot		tot		tot	
	g/kg ka	kg/t	mg/kg ka	g/t	mg/kg ka	g/t	mg/kg ka	g/t	mg/kg ka	g/t
MädäteR1(220816)	4,8	0,38	340	27	32	2,5	<21,0	<1,7	550	43
MädäteR2(220816)	5,4	0,50	330	31	600	56,0	23,0	2,2	550	52
SyöteSeos(220816)	3,4	0,48	210	30	380	54,0	<22,0	<3,1	450	64
SyöteLieteLa(220816)	2,4	0,45	260	48	370	69,0	<22,0	<4,1	620	110

Taulukko 21. Mädätteiden ja syötevaihtoehtojen C:N:S:P -suhde laskettuna liukoisen COD:n, liukoisen typen, sulfaatin ja liukoisen fosforin arvoista

	COD _{liuk} :N _{liuk} :SO ₄ liuk:P _{liuk}			
MädäteR1(220816)	44	93	7	1
MädäteR2(220816)	116	200	4	1
SyöteSeos(220816)	2555	310	28	1
SyöteLieteLa(220816)	172	75	3	1

Taulukko 22. Mädatteiden ja SyöteSeos(220816):n mikro-organismeille hyödyllisten ravinteiden (Co, Fe, Ni, Se, Mo, Ba, Ca, Mg ja Na) pitoisuudet. NA-merkintä tarkoittaa, että Viljavuuspalvelu ei analysoinut ravinnetta..

Yksikkö	MädäteR1(220816)	MädäteR2(220816)	SyöteSeos(220816)
Co tot g/t	0,93	NA	NA
mg/kg ka	12	NA	NA
Fe tot mg/kg ka	63000	9,4	NA
tot g/t	4900	90,6	NA
Ni tot mg/kg ka	32	NA	NA
tot g/t	2,5	NA	NA
Se g/t	0,02	NA	NA
Mo tot mg/kg ka	4,3	NA	NA
tot g/t	0,34	NA	NA
Ba g/t	1,5	NA	NA
Ca tot g/kg ka	47	41	31
tot kg/t	3,7	3,8	4,4
Mg tot g/kg ka	3,3	3,2	1,8
tot kg/t	0,26	0,3	0,3
Na tot g/kg ka	4,5	5,3	5,6
tot kg/t	0,36	0,5	0,8

Metaanintuottokokeissa kaikkien pullojen liukoinen ja kokonaistyyppimäärä yksikössä kg/t pysyi melko samana. Metaanintuottokokeissa Ympäri, MädäteR1(220816):n, SyöteSeos(220816):n ja SyöteLieteLa(220816):n pulloissa tyyppimäärä näyttäisi nousseen mädätyksessä, mutta se johtuu laskuteknisistä tekijöistä. Kuiva-ainepitoisuutta kohden typen muutos mädätyksessä oli positiivinen. Kokonaisfosforin pitoisuus yksikössä g/kg KA nousi mädätyksessä, kun taas yksikössä kg/t se laski muilla paitsi Ympäri, MädäteR1(220816):n ja SyöteLieteLa(220816):n pulloissa. Nämä poikkeavat tulokset johtuvat laskuteknisistä syistä.

Metaanintuottokokeissa SyöteSeos(200716), 60 d:n ja SyöteSeos(220816):n pullojen kokonaistyyppi- ja kokonaisfosforipitoisuudet ovat samaa luokkaa ennen mädätyksen aloitusta. Lopussa pidempään mädätetty syöteseos sisälsi 22% enemmän typpeä kuiva-ainetta kohden ja 13 % vähemmän märkääpainoa kohden kuin normaalilla viipymällä mädätetty syöteseos. Kokonaisfosforia oli pidempään mädätetyssä näytteessä 6 % enemmän kuiva-ainetta ja 33 % märkääpainoa kohden kuin lyhyemmällä viipymällä mädätetyllä syötteellä.

Metaanintuottokokeissa mädätetty jätevesiliete SyöteLieteLa(220816) sisälsi 7% vähemmän kokonaistyyppiä kuiva-ainetta kohden ja 2 % vähemmän märkääpainoa kohden kuin metaanintuottokokeissa mädätetty SyöteSeos(220816) (taulukko 23). Kokonaisfosforia metaanintuottokokeissa mädätetyssä jätevesilietteessä oli 6 % enemmän kuiva-ainetta kohden ja 11 % enemmän märkääpainoa kohden.

biokaasulaitoksen mädätteiden typpi- ja fosforitulokset on esitetty taulukossa 19 ja metaanintuottokokeissa mädätettyjen syötteiden tulokset taulukossa 23. Metaanintuottokokeissa mädätetyt syötteet SyöteSeos(200716), 36 d ja SyöteSeos(220816) sisälsivät kokonaistyyppiä 7-30 % enemmän kuiva-ainetta kohden (98,8 ja 80,7 g/kg-TS) kuin Etapin biokaasureaktorien mädätteet (73,7 ja 77,8 g/kg-TS), mutta 30-39 % vähemmän märkää painoa kohden (4 ja 4,5 kg/t-märkääpaino vs. 5,8 ja 7,3 kg/t-märkääpaino). Mädätetyn syötteen SyöteSeos(200716) liukoisen tyypin määrä oli 54 % suurempi kuiva-ainetta kohti (69,4 g/kg-TS), kuin biokaasureaktorien mädätteiden (42,9 ja 47,4 g/kg-TS), mutta märkää painoa kohden 27% pienempi (2,8 vs. 3,7 ja 4,0 kg/t-märkääpaino). Metaanintuottokokeissa mädätettyjen syötteiden ja biokaasulaitoksen mädätteiden kokonaisfosforipitoisuudet kuiva-ainetta kohden eivät merkittävästi poikenneet toisistaan, mutta märkää painoa kohden kokonaisfosforia oli 59 % vähemmän (1,2 ja 2,0 vs. 2,7 ja 3,1 kg/t-märkääpaino). Liukoista fosforia oli syötteessä SyöteSeos(200716) 43 % enemmän kuin biokaasulaitoksen mädätteissä (550 vs. 250 ja 520 mg/kg-TS), mutta märkää painoa kohden 29 % vähemmän (23 vs. 24 ja 41 g/t-märkääpaino). Metaanintuottokokeissa mädätetyn SyöteLieteLa(220816):n kokonaistyyppipitoisuus ja kokonaisfosforipitoisuus kuiva-ainetta kohden eivät eronneet merkittävästi biokaasulaitoksen mädätteiden vastaavista, mutta märkää painoa kohden kokonaistyyppiä ja -fosforia oli 31 % enemmän (4,5 vs. 5,8 ja 7,3 kg-N/t-märkääpaino, sekä 2,0 vs. 2,7 ja 3,1 kg-P/t-märkääpaino) (taulukot 23 ja 19).

Metaanintuottokokeissa uudelleenmädätettyjen Etapin biokaasulaitoksen mädätteiden (Ymppe, MäädäteR1(200716), MäädäteR2(200716) ja Ymppe, MäädäteR1(220816)) kokonaistyyppimäärä vaihteli 84,8-127,0 g/kg-TS välillä ja liukoisen tyypin 74,6-91,2 g/kg-TS välillä. Metaanintuottokokeissa uudelleenmädätetyillä Etapin biokaasulaitoksen mädätteillä kokonaisfosforin määrät vaihtelivat 30,0-42,0 g/kg-KA.

Taulukko 23. *Metaanintuottokokeiden pullojen typpi ja fosforipitoisuudet metaanintuottokokeiden alussa ja lopussa. Metaanintuottokokeiden pullojen ennen alkuarvot on laskettu pulloihin pantujen raaka-aineiden pitoisuuksien mukaan.*

	N				P			
	tot		liuk		tot		liuk	
	g/kg ka	kg/t	g/kg ka	kg/t	g/kg ka	kg/t	mg/kg ka	g/t
Alku Ymppe, MäädäteR1	36,8	2,9 ± 0,6	23,7	1,8	17	1,3	260	20
Loppu (200716)	98,7	2,9 ± 0,6	74,6	2,2	39	1,1	690	20
Alku MäädäteR2	38,8	3,6 ± 0,7	21,4	2,0	16	1,5	125	12
Loppu (200716)	127	3,0 ± 0,6	91,2	2,1	30	0,7	1300	31
Alku SyöteSeos	44,7	4,0 ± 0,8	26,7	2,3	21	1,8	273	22
Loppu (200716), 60 d	98,8	4,0 ± 0,8	69,4	2,8	30	1,2	550	23
Alku Ymppe, MäädäteR1	37,9	3,3 ± 0,7			17	1,5		
Loppu (220816)	84,8	3,9 ± 0,8			42	1,9		
Alku SyöteSeos	45,5	4,3 ± 0,9			20	1,9		
Loppu (220816)	80,7	4,6 ± 0,9			32	1,8		
Alku SyöteLieteLa	39,5	4,4 ± 0,9			19	1,8		
Loppu (220816)	75,0	4,5 ± 0,9			34	2,0		

Taulukossa 24 on esitetty syötteiden viipymän vaikutus -metaanintuottokokeiden pullojen kalium-, kupari-, sinkki-, boori- ja mangaanipitoisuudet kokonaispitoisuuksina märkääpainoa ja kuiva-ainetta kohden. Cu-, B- ja Mn-pitoisuudet vähentyivät kaikissa metaanintuottokokeiden pulloissa. K- ja Zn-pitoisuudet näyttäisivät lisääntyneen.

Metaanintuottokokeessa mädätetyssä syötteessä SyöteSeos(200716), 60 d kaliumin määrä kuiva-ainetta kohden on 88 % suurempi kuin biokaasulaitoksen mädätteissä keskimäärin, mutta 11% pienempi märkääpainoa kohden (9,6 vs. 5,1 g/kg-TS ja 0,39 vs. 0,44 kg/t-märkääpaino). Kuparia metaanintuottokokeessa mädätetyssä syötteessä SyöteSeos(200716), 60d on 7 % vähemmän kuiva-ainetta ja 55 % vähemmän märkääpainoa kohden kuin biokaasulaitoksen mädätteissä keskimäärin (310 vs. 335 mg/kg-TS ja 13 vs. 29 g/t-märkääpaino). Sinkkiä metaanintuottokokeessa mädätetyssä syötteessä SyöteSeos(200716), 60 d on 77 % enemmän kuiva-ainetta ja 21 % vähemmän märkääpainoa kohden kuin biokaasulaitoksen mädätteissä keskimäärin (560 vs. 316 mg/kg-TS ja 23 vs. 29 g/t-märkääpaino). Booria metaanintuottokokeessa mädätetyssä syötteessä SyöteSeos(200716), 60 d on 39 % enemmän kuiva-ainetta ja 41 % vähemmän märkääpainoa kohden kuin biokaasulaitoksen mädätteissä keskimäärin (32 vs. 23 mg/kg-TS ja 1,3 ja 2,2 g/t-märkääpaino). Mangaania metaanintuottokokeessa mädätetyssä syötteessä SyöteSeos(200716), 60 d on 5 % vähemmän kuiva-ainetta ja 56 % vähemmän märkääpainoa kohden kuin biokaasulaitoksen mädätteissä keskimäärin (520 vs. 550 mg/kg-TS ja 21 vs. 48 g/t-märkääpaino). Vertailut perustuvat taulukkoihin 24 ja 20.

Mädätteiden metaanintuottokokeissa kaliumin pitoisuus on lisääntynyt mädätyksessä molemmassa yksiköissä, kun taas kuparin, sinkin, boorin ja mangaanin pitoisuudet ovat lisääntyneet vain mg/kg ka -yksikössä (taulukko 24).

Taulukko 24. *Näytteiden kalium-, kupari-, sinkki-, boori- ja mangaanipitoisuudet. metaanintuottopullojen ennen mädätystä -arvot on laskettu pulloihin pantujen raaka-aineiden pitoisuuksien mukaan. E-kirjain osoittaa ennen mädätystä arvoja ja J jälkeen mädätyksen.*

	K		Cu		Zn		B		Mn	
	tot		tot		tot		tot		tot	
	g/kg ka	kg/t	mg/kg ka	g/t	mg/kg ka	g/t	mg/kg ka	g/t	mg/kg ka	g/t
Alku Ymppe, Mädä-	2,4	0,19	170	13	16	1,2	<11	<0,9	275	21
Loppu teR1 (200716)	8,1	0,24	320	9,0	600	18	<22	<0,6	500	15
Alku MädäteR2	2,7	0,25	165	15	300	28	12	1,1	275	26
Loppu (200716)	11	0,25	290	7,0	570	14	27	0,6	450	11
Alku SyöteSeos	2,9	0,26	199	18	68	8,7	<22	<3,1	337	30
Loppu (200716), 60 d	9,6	0,39	310	13	560	23	32	1,3	520	21

Taulukossa 25 on esitetty bakteereille hyödyllisten ravinteiden pitoisuuksia metaanintuottokokeiden pulloissa. Metaanintuottokokeissa ympäristönä käytetyn mädätteen MäädäteR1(200716) koboltti-, rauta-, nikkeli, molybdeeni, kalsium ja magnesiumpitoisuudet laskivat mädätyksessä 14-35 %, kun taas muiden aineiden pitoisuudet näyttivät kasvavan. Mädätteen MäädäteR2(200716) kalsium- ja magnesiumpitoisuudet pienenevät mädätyksessä. Metaanintuottokokeissa 60 päivää mädätetyn syötteen nitraatti-, kalsium-, ja magnesiumpitoisuudet pienenevät, kun taas muut mitatut arvot kasvoivat mädätyksessä. Syötteen SyöteSeos(220816) kaikki ravinnepitoisuusmuutokset mädätyksessä näyttävät negatiivisilta laskuteknisistä syistä.

Metaanintuottokokeissa SyöteSeos(200716), 60 d:n ja SyöteSeos(220816):n pullojen Fe-, Ni-, Se-, Mo-, Ba-, Ca-, Mg- ja Na-pitoisuudet ovat arviolta samaa luokkaa ennen mädätyksen aloitusta. Alle 10 %:n ero metaanintuottokokeiden mädätysten jälkeen on raudan, nikkelin, molybdeenin ja magnesiumin pitoisuudessa kuiva-ainetta kohti, sekä seleenin ja natriumin pitoisuudessa märkäpainoa kohti. Pidempään mädätetty syöte sisälsi 32 % vähemmän rautaa, 34 % vähemmän nikkeliä 35% vähemmän molybdeeniä, 18 % vähemmän bariumia, 44 % vähemmän kalsiumia ja 28 % vähemmän mangaania märkäpainoa kohden kuin lyhyempään mädätetty syöte. Se sisälsi myös 20 % vähemmän kalsiumia ja 35 % vähemmän natriumia kuiva-ainetta kohti kuin lyhyempään mädätetty syöte. Vertailu on tehty taulukon 25 arvojen pohjalta.

Taulukko 25. Metaanintuottokokeiden pullojen bakteereille hyödyllisten ravinteiden (Co, Fe, Ni, Se, Mo, Ba, Ca, Mg ja Na) pitoisuudet. Alkuarvot on laskettu pulloihin pantujen raaka-aineiden pitoisuuksien mukaan. Osa luvuista on laskettuja minimipitoisuuksia, mutta näytteiden todelliset pitoisuudet ovat suurempia.

Yksikkö	Ympäri, Määdä- teR1 (200716)		MädäteR2 (200716)		SyöteSeos (200716), 60 d		Syöte- Seos(220816)	
	Alku	Loppu	Alku	Loppu	Alku	Loppu	Alku	Loppu
Co g/t	0,46	0,33						
	mg/kg ka	5,99	11,00					12,00
Fe mg/kg ka	31500	72000	4,69	2,40	≥31500	72000	≥31500	75000
	g/t	2446	2100	45,23	97,60	≥2446	2900	≥2450
Ni mg/kg ka	16	32			≥16	30	≥16	32
	g/t	1,25	0,94			≥1,25	1,20	≥1,25
Se g/t	0,01	0,02			≥0,01	0,02	≥0,01	0,02
Mo mg/kg ka	2,15	4,50			≥2,15	4,10	≥2,15	4,50
	g/t	0,17	0,13			≥0,17	0,17	≥0,17
Ba g/t	0,75	1,70			≥0,75	1,40	≥0,75	1,70
Ca g/kg ka	23,46	41,00	20,47	36,00	27,74	35,00	27,63	44,00
	kg/t	1,85	1,20	1,90	0,80	2,45	1,40	2,44
Mg g/kg ka	1,65	3,30	1,60	3,50	1,90	3,20	1,89	3,10
	kg/t	0,13	0,10	0,15	0,08	0,17	0,13	0,16
Na g/kg ka	2,25	41,00	2,65	52,00	3,02	42,00	3,00	31,00
	kg/t	0,18	1,20	0,25	1,20	0,29	1,70	0,29

4.5 Mahdollisia inhibition lähteitä

Inhibition lähteistä tarkastellaan vain ammoniumtyyppiä, divetyysulfidia ja sulfaattia. Sulfaattianalyysissä saatiin tuloksia myös muista anioneista, kuten fosfaatista, nitraatista ja nitriitistä. Kokonaisammoniumtyyppiä tutkittiin Määdäteiden metaanintuottokokeiden pullojen näytteistä MäädäteR1(060616), a, MäädäteR1(060616), b, MäädäteR1(060616), a, laimennos ja MäädäteR1(060616), b, laimennos metaanintuottokokeiden jälkeen. Kokonaisammoniumtyyppiä ja liukoista ammoniumtyyppiä tutkittiin syötteiden metaanintuottokokeiden pullojen näytteistä Ympäri, MäädäteR1(200716), MäädäteR2(200716), SyöteSeos(200716), 36 d ja SyöteSeos(200716), 60d, sekä Ympäri, MäädäteR1(220816), SyöteSeos(220816) ja SyöteLieteLa(220816) metaanintuottokokeiden mädätyksen jälkeen. Divetyysulfidia tutkittiin kaasufaasista kaikista metaanintuottokokeiden pulloista mädätyksen jälkeen, mutta myös keskellä metaanintuottoa mädäteiden MäädäteR1(060616), a ja MäädäteR1(060616), b laimennoskokeissa. Sulfaatti ja muut anionit analysoitiin mädäteiden kiinte- ja nestefraktion metaanintuottokokeiden pullojen näytteistä MäädäteR1(200716), MäädäteR1(200716), kiinteä, MäädäteR1(200716), neste, MäädäteR2(200716), MäädäteR2(200716), kiinteä ja MäädäteR2(200716), neste metaanintuotto-

kokeiden jälkeen. Sulfaattia ja muita anioneita tutkittiin myös syötteiden metaanintuottokokeiden pullojen näytteistä Ymppi, MäädäteR1(200716), MäädäteR2(200716), SyöteSeos(200716), 36 d ja SyöteSeos(200716), 60d, sekä Ymppi, MäädäteR1(220816), SyöteSeos(220816) ja SyöteLieteLa(220816) metaanintuottokokeiden mädätyksen jälkeen. Tuloksissa annetut metaanintuottokokeiden pullojen pitoisuudet ennen mädätystä on laskettu näytteiden MäädäteR1(200716), MäädäteR2(200716), SyöteSeos(200716), SyöteLieteLa(220816) arvoista.

4.5.1 NH₄ ja H₂S

Liukoista ammoniumtyyppiä oli biokaasulaitoksen mädätteissä MäädäteR1(200716) ja MäädäteR2(200716) n. 4 g/L ja kokonaisammoniumtyyppiä 3,9-6,3 g/L. Syötevaihtoehdoissa SyöteSeos(200716) ja SyöteLieteLa(220816) ammoniumtyyppiä oli liukoisena ja kokonaisammoniumtyyppinä vähemmän kuin mädätteissä. Metaanintuottokokeiden pullojen ammoniumtyyppipitoisuudet ennen ja jälkeen mädätyksen on esitetty taulukossa 26. Kaikkien muiden metaanintuottokoe-pullojen ammoniumtyyppipitoisuus laski, paitsi MäädäteR1(060616), a ja MäädäteR1(060616), b laimennoskokeissa.

Taulukko 26. Ammoniumtyypianalyysin tulokset ennen ja jälkeen metaanintuottokokeita. Pitoisuudet ovat metaanintuottokokeiden pulloissa olevia pitoisuuksia. Taulukossa AN_{liuk} tarkoittaa liukoista ammoniumtyyppiä ja TAN kokonaisammoniumtyyppiä.

Koodi	Ennen metaanintuottokokeita		metaanintuottokokeiden jälkeen	
	TAN (g/L)	AN _{liuk} (g/L)	TAN (g/L)	AN _{liuk} (g/L)
MäädäteR1(060616), a	4,0	-	5,3	-
MäädäteR1(060616), b	3,9	-	5,3	-
MäädäteR1(060616), a, laimennos	2,0	-	2,6	-
MäädäteR1(060616), b, laimennos	2,0	-	2,7	-
Ymppi, MäädäteR1 (200716)	3,0	1,9	0,1	0,02
MäädäteR2 (200716)	3,1	1,8	0,0	0,02
SyöteSeos(200716), 36 d	3,4	2,2	-	0,04
SyöteSeos(200716), 60d	3,4	2,2	0,0	0,07
Ymppi, MäädäteR1 (220816)	3,0	1,9	-	0,04
SyöteSeos(220816)	3,4	2,2	0,1	0,04
SyöteLieteLa(220816)	-	2,3	0,1	0,03

Rikkivetyä havaittiin pieninä pitoisuuksina syötteiden sekä mädätteiden metaanintuottokokeiden lopussa. Rikkivedyn ei uskota inhiboivan biokaasuprosessia.

4.5.2 SO₄²⁻ ja muut anionit

Taulukossa 27 on esitetty näytteiden kloori-, nitraatti-, nitriitti, fosfaatti- ja sulfaattianionipitoisuudet. Korkeimmat klooripitoisuudet ovat syötevaihtoheitojen näytteissä. Eniten

nitraattia ja nitriittiä oli jätevesilietenäytteissä. Mädatteissä oli eniten fosfaattia. Sulfaattia oli eniten vasemman reaktorin mädatteessä MädatteR1(200716), mutta korkeita pitoisuuksia oli myös jätevesilietteessä.

Taulukko 27. Näytteiden kloori-, nitraatti-, nitriitti, fosfaatti- ja sulfaattianionipitoisuudet.

	Alkuperäiset näytteet (mg/L)				
	Cl-	NO2-	NO3-	PO43-	SO42-
MädatteR1(200716)	1,4-3,0	349-475	1,0-1,7	0,0-14	15-268
MädatteR2(200716)	3,9-4,7	492-676	1,6-2,4	11-14	1,8-75
SyöteSeos(200716)	860-970	128-119	0,0	0,0	76-81
SyöteLieteLa(220816)	460	1190	1,0	4,7	100
SyöteLieteLa(220816), uutos	7,4	475	2,9	8,8	0,0

Taulukossa 28 on esitetty metaanintuottopullojen kloori-, nitraatti-, nitriitti, fosfaatti- ja sulfaattianionipitoisuudet alku- ja loppuvaiheessa, ja taulukossa 29 niiden muutokset mädatyksessä. Korkeimmat klooripitoisuudet ennen mädatystä olivat syöteseospulloissa, ja toiseksi korkeimmat jätevesilietepulloissa. Mädatyksen jälkeen klooria oli eniten syötevaihtoehtojen pulloissa. Kloorin pitoisuus kasvoi mädatyksessä. Nitraattia ja nitriittiä oli ennen mädatystä eniten jätevesilietepullossa, mutta myös muissa syötevertailukokeiden pulloissa (Ymppi, MädatteR1(220816) ja SyöteSeos(220816)). Nitraattia on runsaasti mädatteiden MädatteR1(200716) ja MädatteR2(200716) kiinteäjakeessa mädatyksen jälkeen. Nitraatin ja nitriitin määrä väheni mädatyksessä, nitriitin 100 % kaikissa pulloissa ja nitraatin lähes 100 %. Mädatyksen jälkeen nitriittiä oli vain mädatteen MädatteR2(200716) nestenestejakeen pullossa. Fosfaattia oli ennen mädatystä eniten jätevesilietepullossa, mutta myös muissa syötevertailukokeiden pulloissa (Ymppi, MädatteR1(220816) ja SyöteSeos(220816)). Mädatyksen jälkeen fosfaattia oli eniten mädattepulloissa, mutta myös seossyötepulloissa. Eniten sitä oli mädatteiden MädatteR1(200716) ja MädatteR2(200716) nestejakeiden pulloissa. Fosfaatin määrä pääasiassa kasvoi mädatyksessä. Sulfaattia oli ennen mädatystä eniten seossyötepulloissa SyöteSeos(200716), 36 d ja SyöteSeos(200716), 60 d, mutta vähemmän syötepullossa SyöteSeos(220816). Mädatyksen jälkeen sulfaattia oli merkittävästi vain jätevesilietepullossa. Sulfaatin määrä väheni mädatyksessä pääosin, mutta jätevesilietepullojen sulfaattipitoisuus nousi. 100% sulfaatista haptui/pelkistyi pääosassa pulloja, vain syötevaihtoehtojen metaanintuottokokeissa sulfaattipoistuma oli matala tai jopa kasvava.

Taulukko 28. Metaanintuottokokeiden pullojen kloori-, nitraatti-, nitriitti-, fosfaatti- ja sulfaattia-ionipitoisuudet ennen ja jälkeen mädätyksen.

	Ennen mädätystä (mg/L)					Mädätyksen jälkeen (mg/L)				
	Cl-	NO2-	NO3-	PO43-	SO42-	Cl-	NO2-	NO3-	PO43-	SO42-
MädäteR1(200716)	0,4	109	0,3	0,0	84	20	270	0,0	38	0,0
MädäteR1(200716), kiinteä	-	-	-	-	-	11	200	0,0	17	0,0
MädäteR1(200716), neste	-	-	-	-	-	44	700	0,0	49	0,0
MädäteR2(200716)	1,4	180	0,6	5,0	27	17	260	0,0	25	1,4
MädäteR2(200716), kiinteä	-	-	-	-	-	13	160	0,0	23	0,0
MädäteR2(200716), neste	-	-	-	-	-	28	490	0,8	40	0,0
Ymppi, MädäteR1(200716)	0,7	174	0,5	0,0	130	230	0,0	0,0	37	0,0
MädäteR2(200716)	1,9	246	0,8	6,8	37	-	-	-	-	-
SyöteSeos(200716), 36 d	130	192	0,5	0,0	150	310	0,0	0,0	13	0,0
SyöteSeos(200716), 60 d	130	192	0,5	0,0	150	360	62	0,0	30	360
Ymppi, MädäteR1(220816)	1,5	238	0,9	6,8	7,4	250	0,0	0,0	0,0	250
SyöteSeos(220816)	120	254	0,9	6,8	18	410	72	0,0	30	410
SyöteLieteLa(220816)	47	357	1,1	7,3	18	370	0,0	0,0	0,0	370

Taulukko 29. Metaanintuottokokeiden pullojen kloori-, nitraatti-, nitriitti-, fosfaatti- ja sulfaattia-ionipitoisuuksien muutokset mädätyskokeissa.

	Muutos-% (%)				
	Cl-	NO2-	NO3-	PO43-	SO42-
MädäteR1(200716)	4424	148	-100	-	-100
MädäteR2(200716)	1091	45	-100	403	-95
Ymppi, MädäteR1 (200716)	31452	-100	-100	-	-100
SyöteSeos (200716), 36 d	132	-100	-100	-	-100
SyöteSeos (200716), 60 d	167	-68	-100	-	-98
Ymppi, MädäteR1 (220816)	16577	-100	-100	-100	-100
SyöteSeos(220816)	257	-71	-100	338	297,8
SyöteLieteLa(220816)	676	-100	-100	-100	318,9

5. TULOSTEN TARKASTELU

5.1 Syötteiden ja mädätteiden karakterisointi

Ennen anaerobista hajoamista hyödyntävää käsittelyä tulee kumpikin syötevaihtoehdoista laimentaa vedellä pumppauksen onnistumiseksi ja hajoavuuden tehostamiseksi, sillä niiden TS-arvot ovat suuria (taulukko 9). Kummassakin syötevaihtoehdossa on hajoavaa ainesta, josta voidaan tuottaa metaania (VS-arvot, taulukko 9). Myös korkeat VS/TS -suhteet (taulukko 9) tukevat edellistä väitettä. Jätevesilietteellä tämä suhde on korkeampi kuin syöteseksella, mikä voi indikoida parempaa metaanintuottoa [1]. Suurimmat liukoisien COD:n pitoisuudet olivat syötevaihtoehdoilla ja jätevesilietteen uutteella (taulukko 10), mikä tukee VS-osuuden indikoimaa hyvää metaanintuottoa. Tätä tukee myös syötesekoksen suuri COD_{tot}-pitoisuus. Lisäksi syötevaihtoehtojen havaittiin VFA-analyysissä sisältävän runsaasti etanolia, mikä on helposti hajoava yhdiste ja indikoi hyvää metaanintuottoa [2].

Etapin biokaasulaitoksen sekoitesyötteen arvioitu TS % on 8-14 % [10], ja laboratorio-kokeissa määritetty TS 14%. Jätevesilietteen TS oli 18 %, joten jos halutaan käyttää sitä syötteenä ja pitää TS % samana, tulee tonniin jätevesilietettä lisätä 0,3 t vettä.

Etapin biokaasulaitoksen mädätteiden TS ja VS -pitoisuudet olivat alhaiset tehokkaan mädätyksen ansiosta. Etapin biokaasulaitoksen mädätteiden VS/TS-suhde on matala verrattuna tutkimuksien [39] ja [40] tuloksiin, mikä tukee väitettä, että anaerobireaktoreissa hajoaa hyvin orgaanista ainetta. Mädätteissä VFA:n suhde COD_{liuk}:een on n. 2 % (vs. seossyötteen n. 10 %), mikä on mädätteelle korkea, joten mahdollisesti siinä on vielä jäljellä metaanintuottopotentiaalia.

Vaikuttaa siltä, että Etapilla biokaasuprosessissa pH nousee. Tämä ei liene pelkästään laimennosveden syytä, koska analysoiduissa syötteissä on laimennosvesi mukana. Nousevan pH:n saattavat aiheuttaa emäksiset kationien (Ca, Mg, K ja Na) suolat, jotka voivat olla peräisin teollisuusvesistä [2]. Lisäksi on huomattava, että jätevesilietteen pH on melko matala (6,0), ja pelkästään sitä käytettäessä syötteenä, voi olla, että laimennos ei riitä nostamaan pH:ta parhaalle tasolle (7,0-7,2 [2]).

Kirjallisuudessa biojätteen TS on 32 % ja jätevesilietteen 12 % [9], mutta tämän työn analyysissä TS oli jätevesilietteellä 18 % ja sekoitesyötteelle 14 %, mikä johtuu jätevesilietteen tehokkaasta kuivauksesta ja sekoitesyötteeseen lisätyn veden ja jätevesilietteen nesteestä. Kirjallisuudessa [9, 12] biojätteen VS/TS on 75%, ja jätevesilietteen 69 %. Tämän työn nykyiselle syötteelle suhde oli 69 % ja jätevesilietteelle 73 %. Tämä johtuu jätevesilietteen korkeasta VS-pitoisuudesta (13 %).

5.2 Syötteiden metaanintuottopotentiaali

Jätevesiliete tuotti hieman vähemmän, 3 % per TS ja 8 % per VS, metaania kuin syöte-seos. Ero ei ole merkittävä ja voi johtua myös virherajoista. Kuitenkin 8 % ero vuositasolla aiheuttaisi usean tuhannen m³ CH₄ menetyksen. Jätevesilietteen metaanintuotto stabiloituu hieman myöhemmin kuin seossyötteen, ja nykyisen seossyötteen metaanintuotto loppuu aiemmin kuin jätevesilietteen. Tämä johtuu nykyisen seossyötteen metaanintuotonopeudesta, joka on nopeampi kuin jätevesilietteen (15-32 L-CH₄/kg-VS*d vs. 13 L-CH₄/kg-VS*d). Jätevesiliete tuotti enemmän metaania märkápainoosa nähden kuin seossyöte (n. 22 vs. 18 L-CH₄/kg-märkápaino), mikä voi johtua jätevesilietteen korkeasta TS-pitoisuudesta.

Jätevesilietteen TS ja VS -hajoavuus oli hieman pienempi kuin nykyisen seossyötteen (3 %-yksikköä TS ja 2 %-yksikköä VS), joten merkittävää syytä, kumpaa tulisi käyttää syötteenä, ei niiden avulla havaittu. Kuitenkin COD-vähennemä oli suurempi nykyisellä seossyötteellä kuin jätevesilietteellä, joten Etapin nykyisen seossyötteen voidaan ajatella olevan parempi syötevaihtoehto kuin pelkän jätevesilietteen.

Koska biojätteen biokaasuntuottopotentiaali on 150-885 m³/t-VS (biokaasua) ja jätevesilietteen 200-750 m³/t-VS [9], tulisi näillä arvioilla Etapin biokaasuprosessin syötteen tuottaa biokaasua samalta väliltä. Laboratoriokokeissa tulos oli 191 m³-CH₄/t-VS (SyöteSeos(220816), 295 L-CH₄/kg-VS (SyöteSeos(200716), 36d) ja 377 L-CH₄/kg-VS (SyöteSeos(200716), 60d), mikä vastaa n. 320-630 m³/t-VS biokaasua. Täten nykyinen seossyöte tuottaa erittäin hyvin biokaasua verrattuna kirjallisuusarvoihin. Metaanintuottokokeissa jätevesiliete tuotti 166 m³-CH₄/t-VS, mikä vastaa n. 280 m³/t-VS biokaasua. Jätevesiliete, jota käytettiin metaanintuottokokeissa, ei ole erityisen hyvä syöte verrattuna kirjallisuusarvoihin.

Nykyisen seossyötteen SyöteSeos(220816) VS:stä hajosi 63 % mädätyksessä ja jätevesilietteen VS:stä 62 %, mutta kirjallisuudessa on annettu arvo 24 % jätevesilietteilille [11]. SyöteSeos(220816):n COD:stä hajosi 9 % ja jätevesilietteelle arvo on -10 %. Kirjallisuudessa [11] jätevesilietteen COD_{liuk}-hajoavuudeksi on annettu 39-65 %. Metaanintuottokokeiden syötteiden vertailun COD-hajoavuustulokset ovat erikoiset. Tämä johtuu osittain lietteen COD:n luonteesta ja VS:n suhteesta siihen. Jätevesilietteellä on pieni COD-pitoisuus, mutta suuri VS-pitoisuus. Jätevesilietteessä on paljon VS:ää, joka ei hapetu COD-kokeessa, mutta joka pystytään metabolisoimaan metaaniksi.

Jätevesilietteen kanssa yhteismädätykseen sopii hyvin jätelaji, jolla on korkea COD ja TS-pitoisuudet, sekä yksinkertainen rakenne [12]. Tämän vuoksi nykyinen seossyöte on parempi syötevaihtoehto kuin pelkkä jätevesiliete, sillä biojätteellä on korkeat COD ja TS-pitoisuudet. Taulukossa 30 on esitetty koostetusti syötevaihtoehtojen vertailtavissa olevia parametreja, joiden avulla voidaan arvioida syötevaihtoehdon paremmuutta Etapin biokaasulaitoksen prosessiin. 11 parametria 19:sta ovat paremmat nykyisellä seossyötteellä

kuin jätevesilietteellä, joten nykyinen seossyöte on parempi syöte Lakeuden Etapin bio-kaasulaitokseen.

Taulukko 30. Syötevaihtoehtojen parametrien vertailu. Parempana pidettävä arvo on lihavoitu.
*TVFA-arvo lietteen uutoksesta.

	Nykyinen seossyöte	Jätevesiliete
Alkuperäinen TS (%)	14	18
Alkuperäinen VS (%)	10	13
Alkuperäinen VS/TS (%)	69	73
Alkuperäinen COD_{liuk} (g/L)	28,1	6,9
N_{tot} ja N_{liuk} kg/t	3,1 ja 8,0	21,0 ja 11,0
P_{liuk} kg/t	3,5	3,9
C:N:S:P	2555:310:28:1	172:75:3:1
C:N	8:1	2:1
pH	6,2	6,0
TVFA (mg/L)	2560	350 (1715)*
AN_{liuk} (g/L) ennen metaanintuottokokeita	2,2	2,3
AN_{liuk} (g/L) metaanintuottokokeiden jälkeen	4,3	3,5
Metaanintuotto (m³/t-VS)	191	166
Metaanintuotto (m³/t-TS)	132	128
Metaanintuotto (m³/t-COD_{liuk})	700	3200
Metaanintuotto (m³/t-märkäpaino)	18	22
Metaanintuottonopeus (L-CH₄/kg-VS*d)	15	13
TS-hajoavuus (%)	57	55
VS-hajoavuus (%)	63	62
COD-vähennemä %	9	-10

Viipymän pidentäminen 36 päivästä 60 päivään metaanintuottokokeissa tuplasi TS- ja nelinkertaisti VS-hajoavuuden (9,8%-TS:stä 18,8 %-TS:ää ja 7,6 %-VS:stä 27,6 %-VS:ää). Kirjallisuudessa on annettu VS-hajoavuusarvo 24 % jätevesilietteilte [11]. Syötteistä SyöteSeos(200716), 36 d ja Syöteseos(200716), 60 d hajosi vain 8-28 % VS:ää. Keskimäärin VS-hajoavuus oli hyvä. Syötteistä SyöteSeos(200716), 36 d ja Syöteseos(200716), 60 d hajosi 63-85 % COD_{liuk}:sta. Kirjallisuudessa [11] jätevesilietteen COD_{liuk}-hajoavuudeksi on annettu 39-65 %. SyöteSeos(200716)-syötteet hajosivat siis erinomaisesti.

5.3 Jälkimetaanintuotto

Laimennetut mädätteet tuottivat enemmän metaania kuin laimentamattomat, mikä saattaa johtua inhibitiosta, jonka vaikutus vähenee laimennettaessa [23]. Kokeiden alussa laimennetut näytteet tuottivat 2-10 L-CH₄/kg-VS enemmän kuin laimentamattomat, mutta päivästä 45 lähtien erot ovat olleet yli 15 L-CH₄/kg-VS. Tästä lähtien on oletettavaa, että laimennetuissa näytteissä vaikeimmin hajoavat osuudet ovat alkaneet hajota, mitä ei ole tapahtunut yhtä helposti laimentamattomissa näytteissä. Tämä näkyy myös VS, TS ja

COD-tuloksissa, koska TS-hajoavuus on korkeampi laimennetuilla näytteillä ja COD-pitoisuus mädätyksen jälkeen matalampi. Mädätteissä on jäljellä noin neljäsosa alkuperäisen seossyötteen metaanintuottopotentialista, mutta sen hyödyntäminen vaatisi viipymän kaksinkertaistamisen. Tämä johtuu edellä mainitusta vaikeammin hajoavien osuuk-sien hajoamisesta metaaniksi. Näiden vaikeammin hajoavien aineiden hydrolyysiä voisi parantaa mädätteen syöttämisellä reaktoriin uudelleen, ns. nestekierrolla [53], ultraääni-käsittelmällä syötettä [54–57] tai esi-fermentoimalla syötettä varastoimalla sitä pidem-piä aikoja ennen biokaasureaktoriin syöttämistä [57, 58].

Mädätepullojen VS-pitoisuus laski metaanintuottokokeissa, mutta laimennettujen mädät-teiden ei. Tämä johtuu inhibition vähenemisestä laimennoksessa ja paremmasta TS:n ha-joamisesta VS:ksi [23]. TS vähentyi kaikissa sarjan 1 pulloissa, mutta eniten laimenne-tuissa näytteissä, mikä tukee edellistä väitettä. TS:n vaikeasti hajoavia osia alkaa ilmei-sesti hajota mädätysajan pidetessä mahdollisesti bakteerikulttuurien muutoksien vuoksi [59]. Myös mädätteiden COD-pitoisuuden kasvu tukee teoriaa, että hankalasti hajoavaa materiaalia on lisämädätyksessä ehtinyt hajoamaan hapettuvaan muotoon joko pidenne-tyn mädätysajan tai bakteerikannan muutoksen takia [59].

Tutkimuksessa [12] mädätteen VS/TS -suhde oli 0,7, kun taas tässä työssä mädätteiden VS/TS-suhde on 0,6. Samassa tutkimuksessa [12] mädätteessä oli vähän COD:tä eikä VFA:ta, mutta Etapin biokaasureaktorien mädätteissä COD:tä oli runsaasti, ja VFA:ta vähän. Tutkimuksessa [12] mädätteen VS-vähennemä oli 39%, mutta tässä työssä mädät-teiden VS-vähennemä oli 13%.

5.4 Mädätteiden neste- ja kiinteäfraktioiden metaanintuotto

Kiinteäfraktiosta syntyi mädätteen kokonaismetaanintuotosta n. 70 % (kiinteäfraktiolle 42-45 L-CH₄/kg-mädätteenVS vs. mädätteelle 62-74 L-CH₄/kg-mädätteenVS), vaikka kiinteäfraktion massaosuus on 55 % mädätteestä. Nestefraktiosta syntyi mädätteen koko-naismetaanintuotosta n. 30 % (17-21 L-CH₄/kg-mädätteenVS), vaikka nestefraktion mas-saosuus on 45 % mädätteestä. Tämä tarkoittaa, että kiinteäfraktiossa on metaania tuotta-va aineista enemmän painoa kohden, kuin nestejakeessa. Koska edellisessä kappaleessa on todettu, että metaanintuottopotentialia on vielä n. 25 % jäljellä mädätteessä, kannat-taisi sitä koittaa ottaa talteen ennemmin kiinteäfraktiosta kuin nestefraktiosta. Tällöin säästyisi tilaa reaktorissa.

Mädätteen jakeet, sentrifuugilla erotettu neste- ja kiinteäfraktio, tuottivat vähemmän me-taania, kuin alkuperäinen mädäte. Kuitenkaan jakeiden metaanintuoton summa ei ole mä-dätteen metaanintuotto, vaan usein hieman enemmän, mikä johtunee pääosin laimennok-sesta testireaktoreihin. Laimennos vähentää inhibition vaikutusta ja täten lisää metaanin-tuottoa. Mädätejakeista nestejake tuotti vähemmän metaania kuin kiinteä jake, mikä kertoo, että hydrolyysi ei ole rajoittava vaihe [60]. Rajoittavassa hydrolyyttisessä vaiheessa kiin-toaines ei hajoa seuraavien vaiheiden tarpeen mukaan, jolloin metaania syntyy vähemmän

sellaisessa jakeessa, jossa orgaaninen aine koostuu pääosin kiintoaineesta [5]. Tässä ko-
keessa kiinteä jae sisälsi enemmän kiintoainetta kuin nestejake. Kiinteän jakeen COD_{tot}
kasvoi eniten, koska tässä jakeessa oli eniten hydrolysoituvaa kiintoainetta (TS). TS:n
hydrolyysissä muodostuu yhdisteitä, jotka näkyvät COD_{tot} -tuloksissa [61]. Se, että kiin-
teän jakeen metaanintuottopulloissa COD_{tot} nousi, tukee väitettä siitä, että hydrolyysi ei
ole mädätyksen rajoittava vaihe. COD_{tot} :n noustessa on hajonnut suuria molekyyliä hel-
pommin hapettuvaan muotoon hydrolyysissä [61]. Tätä tukee myös se, että TS:ää on ha-
jonnut mädätteiden metaanintuottokokeessa.

5.5 Inhibiatio

Inhibitiota arvioidaan tässä analysoimalla haihtuvia rasvahappoja, ammoniumtyyppiä, rik-
kivetyä, pH:ta ja sulfaattia kuten myös muita anioneja. VFA:t analysoitiin mädätteistä-
MädäteR1(200716), MädäteR1(220816), MädäteR2(200716), MädäteR2(220816) ja
syötevaihtoehdoista SyöteSeos(200716), SyöteSeos(220816) ja SyöteLieteLa(220816),
sekä kaikkien metaanintuottokokeiden pulloista mädätyksen loputtua. Ammoniumtyp-
pianalyysin, rikkivetyanalyysin ja anionianalyysin näytteet on kerrottu kappaleessa 4.5.
pH analysoitiin kaikista mädätteistä, syötevaihtoehdoista ja metaanintuottokokeiden pul-
loista ennen ja jälkeen mädätyksen.

biokaasuprosessissa tulee tutkimusten mukaan kiinnittää erityistä huomiota ammoniakki-
inhibiatioon ja jätevesilietettä ainoana syötteenä käytettäessä nitraatti-inhibiatioon. Myös
jätevesilietteen sulfaattipitoisuus tulee huomioida, jos sitä käytetään yksistään syötteenä.
VFA-pitoisuus, pH tai rikkivety eivät inhiboi Lakeuden Etapin biokaasuprosessia.

Mädätteiden ammoniumtyyppipitoisuutta tulee tarkastella lähemmin. Se ei riitä inhi-
boimaan prosessia täysin, vaan on inhiboivan pitoisuuden rajalla (4 g/L [36]). Ammoni-
akki-inhibition lämpötila- ja pH-herkkyyden vuoksi pelkkä numeron tarkastelu ei riitä,
vaan on tutkittava metaanintuoton onnistumista. Nykyisten seossyötteen ja jätevesiliet-
teen ammoniumtyyppipitoisuus oli samaa tasoa tai alempi kuin mädätteillä, mikä kertoo,
että ammoniakki kertyy näytteeseen syötteen sekoittamisen jälkeen. Kuitenkin mädätyk-
sen jälkeen pitoisuudet olivat laskeneet alkuperäisistä, joten prosessi pystyy ainakin
osaksi käsittelemään ammoniumtyyppipitoisuuden. On mahdollista, että korkea ammoni-
akkipitoisuus on syntynyt mädätteisiin koesäilytyksessä, ei itse biokaasuprosessissa.
Muissa tutkimuksissa mädätteen ammoniumtyyppipitoisuus on ollut jopa 9 kertainen ny-
kyisen seossyötteen tuloksiin verrattaessa [12]. Täten kokonaan prosessin toiminnan es-
tävää ammoniakki-inhibitiota ei tapahdu prosessissa.

Jätevesilietteen nitraattipitoisuus voi aiheuttaa kahdenlaisia ongelmia; se voi kilpailla
elektroniakseptorina ja haitata metaanintuottoa tai se voi muuttua ammoniumtyyppiä ja
inhiboida metaanintuottoa [2]. Toisaalta ammoniumtyyppi vaikuttaa alkaliniteettiin ja
pH:seen ja voi olla hyödyllinenkin. Nitriittinä 150 mg/L pitoisuus voi aiheuttaa mädätyk-
sessä inhibitiota [44], ja jätevesilietteen nitriittipitoisuuden ollessa 1192 mg/L, on syytä

laimentaa jätevesilietettä voimakkaasti. Metaanintuottokokeissa nitriittipitoisuus alussa oli 356 mg/L, joka on korkeampi kuin inhiboiva pitoisuus, mikä voi olla osasy syy jätevesilietteen hieman huonompaan metaanintuottopotentiaaliin. Jos jätevesilietettä syötettäisiin biokaasulaitoksella prosessiin samalla TS-pitoisuudella kuin nykyistä seossyötettäkin, olisi jätevesilietteen nitraattipitoisuus tällöin 894 mg/L.

Asetaatin, propionaatin ja butyraatin (VFA) määrä missään näytteessä ei ole prosessin toiminnan estävä, sillä mädätyskokeiden jälkeen mistään näytteistä ei löytynyt enää VFA:ta. Biokaasulaitoksen mädätteiden mädätteiden VFA (asetaatit) -pitoisuus johtuu mädätteiden säilytyksestä, minkä aikana niissä on tapahtunut happokäymistä. Merkittävästi VFA:ta löytyi seossyötteestä, mikä johtuu myös pitkästä säilytysajasta laitoksella. Tämä esi-happokäyminen saattaa olla prosessia hyödyttävä seikka. Myös jätevesilietteen uutoksesta löytyi VFA:ta, mutta tämä johtuu uutokäsittelystä. Uutoksen valmistuksessa ehtii tapahtua happokäymistä, sillä siinä näytettä uutetaan huonelämpötilassa yön yli.

Kaikissa mädätyskokeissa pH laski ja arvot tasaantuivat alkuperäisestä hajonnasta huolimatta välille 7,52-8,05. Tämän voidaan ajatella olevan näiden reaktorien luonnollinen pH johtuen syötteiden alkaliniteetista [2]. Yleiseen pH-tasoon verrattuna 7,52-8,05 on kuitenkin hieman liian korkea [2], mikä saattaa johtua pitkästä viipymästä, jolloin hydrolyysi ja happokäyminen hidastuvat, kun helposti hydrolysoitava aines loppuu. Hydrolysoitava aines loppuu, koska metaanintuottokokeissa koereaktoreihin ei lisätty syötettä, vaan ne olivat panostoimisia. Kokeissa viipymän pidennys korreloi positiivisesti pH:n kasvun kanssa, mikä viittaa happojen vähenemiseen metaanintuoton yhä niitä kuluttaessa. Taso voidaan säätää vähentämällä alkaliniteettia lisäämällä happoa syötteeseen tai lyhentämällä viipymää, mutta koska kyseessä on koejärjestelystä johtuva ilmiö, tarvetta syötteen pH:n säädölle Etapin biokaasulaitoksella tuskin on.

Jätevesilietteen sulfaattipitoisuus oli korkea (103 mg/L). Metaanintuottokokeissa jätevesilietteen pullon sulfaattipitoisuus nousi mädätyksen aikana 18 grammasta litrassa 366 grammaan litrassa. Laskennallisesti inhiboiva sulfaattipitoisuus on n. 250-300 mg/L [4]. Jos syötteeksi vaihdetaan pelkkä puhdas jätevesiliete, tulee sulfaatti ottaa huomioon esimerkiksi laimentamalla jätevesilietettä. Sulfaatin inhiboiva vaikutus perustuu kilpailuun sulfaatinpelkistäjäbakteerien ja metaanintuottajien välillä. Sulfaatinpelkistäjäbakteereja on mukana anaerobisessa hajoamisessa, ja ne lisääntyvät, jos reaktorissa on sulfaatteja [2]. Niiden lisääntyminen vaatii usein vetyä ja asetaattia, mitä myös metaaninmuodostajat tarvitsevat metaanintuottoon [2]. Kun sulfaattia käytetään orgaanisen aineen hajottamiseen, sulfaatti itse pelkistyy divetyksulfidiksi [2]. H₂S ei havaittu mädätyskokeissa inhiboivia pitoisuuksia, joten se ei inhiboi prosessia. Jos prosessin viipymää pidennetään, voivat sulfaatinpelkistäjäbakteerit alkaa pelkistämään jätevesilietteen sulfaattia, jolloin voi muodostua divetyksulfidia. Tämä tulee ottaa huomioon, jos syöte vaihdetaan ja viipymää pidennetään.

5.6 Ravinneanalyysit

Ravinneanalyysien avulla pyritään vastaamaan, tarvitaanko biokaasuprosessiin ravinnelisiä, onko syötevaihtoehdoissa riittävästi ravinteita prosessin mikro-organismeille, ja voiko mädätteen ravinnepitoisuutta hyödyntää maataloudessa.

Jätevesilietteen typpipitoisuus (16,1 g-Ntot/kg-KA) oli huomattavasti matalampi kuin nykyisen seossyötteen (57,1 g-Ntot/kg-KA), kun verrattiin sitä kuiva-ainetta kohden, mikä johtuu jätevesilietteen suuresta kuiva-ainepitoisuudesta (taulukko 23 ja 10). Metaanintuottokokeissa mädätetty jätevesiliete sisälsi vähemmän typpeä kuiva-ainetta kohden (75,0 g-Ntot/kg-KA) kuin mädätetyt nykyiset seossyötteen (80,7 ja 98,8 g-Ntot/kg-KA), mikä johtuu jätevesilietteen alkuperäisestä matalammasta pitoisuudesta. Metaanintuottokokeissa mädätetyt seossyötteen sisälsivät kokonaistyppeä vähemmän (4,0 ja 4,3 kg-Ntot/t) kuin Etapin biokaasulaitoksen mädätteet (5,8 ja 7,3 kg-Ntot/t), johtuen suuremmasta laimennuksesta. Kokonaisfosforin määrät syötteellä ja jätevesilietteellä ovat lähellä toisiaan, mutta liukoista fosforia on enemmän märkäpainoa ja kuiva-ainetta kohtaan jätevesilietteessä (taulukko 23, 220 mg-Pliuk/kg-KA ja 42 g-Pliuk/t versus 100 mg-Pliuk/kg-KA ja 14 g-Pliuk/t). Koska metaanintuotto oli jätevesilietteellä ja syötteellä lähellä toisiaan, ei fosforia ole kuitenkaan liikaa, ja koska sitä jäi kaikkien syötevaihtoehtojen mädätteisiin, sitä oli tarpeeksi bakteerien toiminnan kannalta. Sama pätee myös typpeen. Reaktorien mädätteiden ja mädätyskokeiden mädätettyjen seossyötteen ja jätevesilietteen fosforipitoisuudet eivät merkittävästi poikenneet toisistaan.

C:N:S:P-suhde kertoo, onko biokaasuprosessin mikro-organismeille oikeassa suhteessa hiiltä, typpeä, rikkiä ja fosforia. Yleisesti käytetyt COD:N:P-suhteet ovat 1000:7:1 väkeillä vesillä ja 350:7:1 laimeilla kuormilla, ja parhaan kaasuntuoton saa C:N-suhteella 25:1 [2, 3]. Mädätteiden C:N suhde on ns. väärin päin, eli typpeä on enemmän kuin COD:tä. Tämä saattaa johtaa vaihtoehtoisten elektroninvastaanottajien aiheuttamaan inhibitioon (nitraatti) [2]. Jätevesilietteen (172:75:3:1) matalampi suhde kuin nykyisen seossyötteen (2555:310:28:1) saattaa johtua ravinteiden epätasapainosta, mutta myös siitä, että COD_{liuk}-analyysi tehtiin jätevesilietteen uutoksesta, eikä jätevesilietteen nesteosasta. Jos jätevesilietettä käytettäisiin ainoana syötteenä, tulisi huomioida orgaanisen hiilen riittävyys [15]. Nykyisellä seossyötteellä suhde parantuu, koska prosessiin lisätään myös hiilipitoista biojätettä. Nykyisen seossyötteen COD- ja N-pitoisuus ovat verrattain korkeat fosforin määrään nähden. On mahdollista, että fosfori rajoittaa metaanintuottoa, mutta se on epätodennäköistä, sillä metaanintuottokokeissa mädätyksen jälkeen fosforia oli jäljellä niin liukenemattomassa kuin liukoisessakin muodossa. Nykyisen seossyötteen C:N-suhde on 8:1, mikä viittaa siihen, että typpeä on prosessissa liikaa. Kuitenkaan sen ei ole todettu häiritsevän metaanintuottoa, joten pelkkä lisälaimennos riittänee ongelman ehkäisemiseksi.

Bakteerien toiminnan takaamiseksi ja täten metaanintuoton onnistumiseksi syötteen tulee sisältää bakteereille tärkeitä mikroravinteita, jotka on esitetty taulukoissa 22 ja 25. Seos-syötettä sisältävien metaanintuottopullojen ravinnepitoisuudet nousevat mädätyksessä, vaikka niiden pitäisi laskea, kun bakteerit kuluttavat niitä tuottaessaan metaania. Tämä johtuu kuitenkin alkuperäisen ravinnepitoisuuden arviosta, joka on laskettu pulloon laitettujen ympin ja syötteen arvoista. Alkuperäisten näytteiden ollessa epähomogeenisiä, on näytteenoton huolellisuudesta huolimatta tuloksissa heittoa. Osa mädätyksen nousevista pitoisuuksista voi johtua siitä, että mädätyksessä on vapautunut kyseisiä aineita molekyyleistä, joista määritysmenetelmät eivät ole pystyneet alkuaineita irrottamaan. Natriumin pitoisuuden kasvaminen kokeissa johtuu pH-puskurin lisäyksestä (NaHCO_3). Tärkein ja luotettavin tulos on, että jopa mädätteiden uudelleenmädätyksen jälkeen kaikkia ravintoaineita on vielä jäljellä, mikä tarkoittaa sitä, että ravinteita on riittävästi.

Ravinteiden kierrolla tarkoitetaan esimerkiksi lannan ja jätevesilietteiden ravinteiden talteenottoa ja uudelleenhyödyntämistä maataloudessa. Tällöin ravinteet eivät päädy turhaan luontoon ja vesistöön, jossa ne aiheuttavat rehevöitymistä, vaan ne käytetään hyödyksi. [62] Etapin biokaasulaitoksen reaktoreiden mädäte ja laboratoriokokeissa mädätetty nykyinen seossyöte ja jätevesiliete muistuttavat ominaisuuksiltaan kaupallisista tuotteista parhaiten nurmikon lannoitetta matalan typpipitoisuutensa vuoksi. Verrattaessa erään kaupallisen lannoitteen [63] ominaisuuksia em. mädätteiden ravinnepitoisuuksiin kuiva-ainetta kohden, on suurin osa niistä matalampia. Em. mädätteiden typpi- ja Ca- ja K-pitoisuudet olivat hieman matalampia kuin vertailukohtana toimineen lannoitteen, mutta Mg-pitoisuus korkeampi. Em. mädätteissä oli runsaasti enemmän fosforia ja rautaa kuin vertailulannoitteessa, vaikka niitä käytettäisiin suoraan reaktorista. Mädätteiden klooripitoisuus kannattaa myös ottaa huomioon jatkokäyttöä ajatellen. Jos käytettäisiin pelkkää jätevesilietettä syötteenä, tulee ottaa huomioon mädätetyn jätevesilietteen mahdollisesti korkea fosforipitoisuus. Liukoista fosforia on enemmän märkäpainoa ja kuiva-ainetta kohtaan jätevesilietteessä, jolloin jätevesilietteen mädätteeseen jää myös enemmän fosforia. Kloorin pitoisuus metaanintuottokokeissa mädätyksen jälkeen oli lannoitteille sallituissa rajoissa [64]. Fosforin suuren pitoisuuden vuoksi voi olla mielenkiintoista pohtia sen hyödyntämistä maailman fosforivarantojen huetessa [65]. Lisäksi lisäanalyysia tarvitaan mädätteiden raskasmetalli- ja haitta-ainepitoisuuksista, jotta voidaan antaa lopullista arviota mädätteiden soveltumisesta lannoituskäyttöön sellaisenaan.

5.7 Virhetarkastelu

Laboratoriokokeiden virhetarkastelu on tehty laskemalla tuloksien keskihajonta. Keskihajonnat on mahdollisuuksien mukaan esitetty tuloksissa. Tässä keskihajontaa verrataan keskiarvoon, jolloin saadaan prosenttiosuuskertainen virhe. Tästä voidaan päätellä tuloksien luotettavuutta. Alle 5 % virhettä pidetään tässä erinomaisena, alle 10 % hyvänä ja yli 20 % virhettä pidetään huonona. Huonoon tulokseen ei voi luottaa.

pH-analyysien virhe oli 1 %, mikä on erittäin hyvä. VFA-analyysien virhe oli keskiarvoltaan 15 %. Virheen suuruuteen vaikuttaa VFA-analyysissä erityisesti näytteiden suodatus. Metaanintuottokokeiden metaanitulosten virhe oli 7 %. 7 % keskiarvovirhe on hyväksyttävä, koska kaasunäytteet injektoitiin käsin ruiskulla kaasukromatografiin. Ruisku saattoi tukkeuta helposti panospulloissa olevasta lietteestä. COD_{tot} tulosten virhe oli 17% ja COD_{liuk} -tulosten virhe 9 %. Kokonais-COD:n virhe on suurempi, koska näytteitä ei oltu suodatettu. Tällöin näyte saattoi jäädä kiinteäksi granulaksi koeputkeen, eikä täten näkynyt COD-analyysissä toivotulla tavalla. Alle kymmenen prosentin virhe on hyväksyttävä COD-analyysissä, joka tehtiin käsin. Ammoniumtyyppitulosten virhe oli 0-2 %, keskiarvoltaan 1 %, mikä on erittäin hyvä tulos. Ionikromatografilla määritettyjen anioneiden pitoisuuksien virhe oli 1-49 % johtuen mahdollisesti kromatografian likaantumisen väkevistä näytteistä ja hävikistä suodatuksessa.

6. JOHTOPÄÄTÖKSET

Etapin biokaasulaitoksen nykyinen seossyöte on hyvä biokaasureaktoriin, ja Etapin biokaasuprosessi toimii hyvin. Seossyötteessä on hyvin metaanintuottoon tarvittavaa orgaanista ainetta, mikä näkyy VS:ssä, VS/TS-suhteessa, COD-pitoisuudessa ja etanolipitoisuudessa. Metaanintuottokokeissa nykyinen seossyöte tuotti erittäin hyvin biokaasua verrattuna kirjallisuusarvoihin. Etapin biokaasulaitoksen mädätteiden TS ja VS pitoisuudet, sekä VS/TS-suhde olivat alhaiset tehokkaan mädätyksen ansiosta myös verrattuna kirjallisuusarvoihin. On mahdollista, että anaerobisessa mädätyksessä pH nousee esimerkiksi kationien vuoksi. Etapin biokaasulaitoksen reaktoreissa on tarpeeksi ravinteita hyvän anaerobisen hajotuksen takaamiseksi. Nykyisen seossyötteen COD- ja N-pitoisuus ovat verrattain korkeat fosforin määrään nähden, jonka ei kuitenkaan uskota rajoittavan metaanintuottoa. Nykyisen seossyötteen C:N-suhteen mukaan tyyppiä on prosessissa liikaa, vaikkei se häiritse metaanintuottoa. Ongelma saadaan kuriin syötteen laimennoksella.

Biojätettä ei kannata jättää seossyötteestä pois. Pelkkä jätevesiliete tuotti hieman vähemmän ja hitaammin metaania kuin syöteseos, ja TS-, VS- ja COD-hajoavuudet ovat pienemmät. Vertailussa 11 parametria 19:sta ovat paremmat nykyisellä seossyötteellä kuin jätevesilietteellä, joten nykyinen seossyöte on parempi syöte Lakeuden Etapin biokaasulaitokseen.

Syötteen metaanintuottopotentiali saadaan paremmin hyödynnettäväksi viipymää pidentämällä. Viipymän pidentäminen 36 päivästä 60 päivään metaanintuottokokeissa tuplasi TS- ja nelinkertaisti VS-hajoavuuden. Biokaasulaitoksen mädätteissä on jäljellä noin neljäsosa alkuperäisen seossyötteen metaanintuottopotentialista, ja niiden VFA/COD_{liuk}-suhde on 2 %. Mädätteiden vaikeammin hajoavien aineiden hydrolyysiä voi parantaa mädätteen syöttämällä reaktoriin uudelleen tai varastoimalla syötettä pidempiä aikoja ennen biokaasureaktoriin syöttämistä. Mädätteen jäljellä olevasta metaanintuottopotentialista 70 % on kiinteässä osassa, ja siinä on metaania tuottavaa ainesta enemmän painoa kohden kuin nestejakeessa. Täten 25 %:n lisätuotosta saataisiin 70 % hyödynnettyä, jos reaktoriin kytkettäisiin tiivistetyn mädätteen takaisinsyöttö.

Etapin biokaasulaitoksen reaktoreissa esiintyy inhibitiota, mikä vähentää saatavan metaanin määrää. Laimennetut mädätteet tuottivat enemmän metaania kuin laimentamattomat mahdollisesti inhibition takia. Erityisesti tulee kiinnittää huomiota ammoniakki-inhibitiioon ja jätevesilietettä ainoana syötteenä käytettäessä nitraatti- ja sulfaatti-inhibitiioon. VFA-pitoisuus, pH tai rikkivety eivät inhiboi Lakeuden Etapin biokaasuprosessia.

Etapin biokaasulaitoksen mädätettä voidaan mahdollisesti hyödyntää suoraan nurmikon lannoitteena matalan typpipitoisuutensa vuoksi. Myös fosforin suuren pitoisuuden vuoksi

voi olla mielenkiintoista pohtia sen erillistä talteenottoa. Lisäanalyysseja tarvitaan mädänteiden raskasmetalli- ja haitta-ainepitoisuuksista, jotta voidaan antaa lopullista arviota niiden soveltumisesta lannoituskäyttöön sellaisenaan.

Laboratoriokokeet on suunniteltu biokaasualan professorien kanssa niin, että ne pystyvät mahdollisimman kattavasti antamaan vastauksen esitettyihin kysymyksiin. Työn validiteetti on täten erinomainen. Mittaustarkkuus on tuloksissa esitetty mahdollisuuksien mukaan keskihajontana. Vain ionikromatografitulokset ovat epäluotettavia, kun taas muiden analyysien tuloksien virheet ovat hyväksyttäviä, jopa erinomaisia, joten mittaustarkkuutta voidaan pitää kohtalaisena otettaessa huomioon kirjoittajan vähäinen kokemus laboratoriotyöskentelystä. Työn kirjallisessa osassa on käytetty lähteitä niin Suomesta kuin ulkomailtakin, ja kielelliseen ilmaisuun on kiinnitetty huomiota. Täten työn reliabiliteetti on hyvä. Tämä diplomityö antaa tukea päätöksenteolle ja muutoksille Lakeuden Etapilla, jotka voidaan perustella laboratoriokokeiden tuloksilla, jollaisia ei ole aiemmin tälle laitokselle tehty.

LÄHTEET

- [1] Kymäläinen, M. & Pakarinen, O. 2015. Biokaasuteknologia Raaka-aineet, prosessointi ja lopputuotteiden hyödyntäminen. Hämeenlinna, Suomen biokaasuyhdistys ry. 204 s.
- [2] Gerardi, M. 2003. The Microbiology of Anaerobic Digesters. New Jersey, John Wiley & Sons, Inc. 188pp.
- [3] Al Seadi, T., Rutz, D. Prassl, H., Köttner, M., Finsterwalder, T., Volk, S. & Janssen, R. 2008. Biogas Handbook. Esbjerg, University of Southern Denmark. 126 pp.
- [4] Chen, Y., Cheng J.J. & Creamer, K.S. 2008. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresour. Technol.* 99, 10. pp. 4044–4064.
- [5] Vavilin, V.A., Fernandez, B., Palatsi, J. & Flotats, X. 2008. Hydrolysis kinetics in anaerobic degradation of particulate organic material: An overview. *Waste Manag.* 28, 6. pp. 939–951.
- [6] Yang, G., Zhang, P., Zhang, G., Wang, Y. & Yang, A. 2015. Degradation properties of protein&carbohydrate during sludge anaerobic digestion. *Bioresour. Technol.* 192. pp. 126–130.
- [7] Batstone, D.J., Keller J., Angelidaki I., Kalyuzhnyi, S.G., Pavlostathis S., Rozzi A., Sanders, W., Siegrist H., & Vavilin V. 2002. Anaerobic Digestion Model 1. *Water Sci. Technol.* 45, 10. pp. 65–73.
- [8] European waste catalogue&hazardous waste list. 2002. Ireland. Environmental Protection Agency. 45 pp.
- [9] Kahiluoto, H., Kuisma, M., Havukainen, J., Luoranen, M., Karttunen, P, Lehtonen, E., & Horttanainen, M. 2011. Potential of agrifood wastes in mitigation of climate change&eutrophication – Two case regions. *Biomass&Bioenergy*, 35, 5. pp. 1983–1994.
- [10] Bäcklund, A. 2016. Laitospäällikkö, Lakeuden Etappi Oy. Ilmajoki. Haastattelu 6.6.2016.
- [11] Astals, S., Esteban-Gutiérrez, M., Fernández-Arévalo, T., Aymerich, E., García-Heras, J.L. & Mata-Alvarez, J. 2013. Anaerobic digestion of seven different sewage sludges: A biodegradability and modelling study. *Water Res.*, 47, 16. pp. 6033–6043.
- [12] Tandukar M. & Pavlostathis, S.G. 2015. Co-digestion of municipal sludge and external organic wastes for enhanced biogas production under realistic plant constraints. *Water Res.*, 87. pp. 432–445.
- [13] Aichinger, P., Wadhawan, T., Kuprian, M., Higgins, M., Ebner, C., Fimml, C., Murthy, S., & Wett, B. 2015. Synergistic co-digestion of solid-organic-waste and municipal-sewage-sludge: 1 plus 1 equals more than 2 in terms of biogas

- production and solids reduction. *Water Res.*, 87. pp. 416–423.
- [14] Ikumi, D.S., Harding, T.S., & Ekama, G.A. 2014. Biodegradability of wastewater and activated sludge organics in anaerobic digestion. *Water Res.*, 56. pp. 267–279.
- [15] Ağdağ O.N. & Sponza, D.T. 2007. Co-digestion of mixed industrial sludge with municipal solid wastes in anaerobic simulated landfilling bioreactors. *J. Hazard. Mater.*, 140, 1–2. pp. 75–85.
- [16] Buendía, I.M., Fernández, F.J., Villaseñor, J. & Rodríguez, L. 2009. Feasibility of anaerobic co-digestion as a treatment option of meat industry wastes. *Bioresour. Technol.*, 100, 6. pp. 1903–1909.
- [17] Senthilkumar, M., Gnanapragasam, G., Arutchelvan, V. & Nagarajan, S. 2011. Treatment of textile dyeing wastewater using two-phase pilot plant UASB reactor with sago wastewater as co-substrate. *Chem. Eng. J.*, 166, 1. pp. 10–14.
- [18] Rajasimman, M., Babu, S.V. & Rajamohan, N. 2017. Biodegradation of textile dyeing industry wastewater using modified anaerobic sequential batch reactor – Start-up, parameter optimization and performance analysis. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 72. pp. 171–181.
- [19] Kinnunen, K., Ylä-Outinen, A. & Rintala, J. 2015. Mesophilic anaerobic digestion of pulp and paper industry biosludge—long-term reactor performance and effects of thermal pretreatment. *Water Res.*, 87. pp. 105–111.
- [20] Elreedy, A., Tawfik, A., Enitan, A., Kumari, S. & Bux, F. 2016. Pathways of 3-biofuels (hydrogen, ethanol and methane) production from petrochemical industry wastewater via anaerobic packed bed baffled reactor inoculated with mixed culture bacteria. *Energy Convers. Manag.*, 122. pp. 119–130.
- [21] Chowdhury, P., Viraraghavan, T. & Srinivasan, A. 2010. Biological treatment processes for fish processing wastewater - A review. *Bioresource Technology*, 101, 2. pp. 439–449.
- [22] Vidal, G., Carvalho, A., Mondez, R.M. & Lema, L.M. 2000. Influence of the content in fats and proteins on the anaerobic biodegradability of dairy wastewaters. *Bioresour. Technol.*, 74, 3. pp. 231–239.
- [23] Wu, L.J., Kobayashi, T., Kuramochi, H., Li, Y.Y. & Xu, K.Q. 2015. Recovery strategies of inhibition for mesophilic anaerobic sludge treating the de-oiled grease trap waste. *Int. Biodeterior. Biodegradation*, 104. pp. 315–323.
- [24] Ali, M. & Sreekrishnan, T.R. 2001. Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents: A review. *Adv. Environ. Res.*, 5, 2. pp. 175–196.
- [25] Işık, M. & Sponza, D.T. 2008. Anaerobic/aerobic treatment of a simulated textile wastewater. *Sep. Purif. Technol.*, 60, 1. pp. 64–72.
- [26] Siddique, M.N.I, Sakinah Abd Munaim, M. & Zularisam, A.W. 2014. Mesophilic and thermophilic biomethane production by co-digesting pretreated petrochemical wastewater with beef and dairy cattle manure. *J. Ind. Eng. Chem.*, 20, 1. pp. 331–

337.

- [27] Zhang, C., Su, H., Baeyens, J., & Tan, T. 2014. Reviewing the anaerobic digestion of food waste for biogas production. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 38. pp. 383–392.
- [28] Zhang, C., Su, H. & Tan, T. 2013. Batch and semi-continuous anaerobic digestion of food waste in a dual solid-liquid system. *Bioresour. Technol.*, 145. pp. 10–16.
- [29] Tampio, E., Marttinen, S., & Rintala, J. 2016. Liquid fertilizer products from anaerobic digestion of food waste: mass, nutrient and energy balance of four digestate liquid treatment systems. *J. Clean. Prod.*, 125. pp. 22–32.
- [30] Himanen M. & Hänninen K. 2011. Composting of bio-waste, aerobic and anaerobic sludges – Effect of feedstock on the process and quality of compost. *Bioresour. Technol.*, 102, 3. pp. 2842–2852.
- [31] Luostarinen, S., Luste, S. & Sillanpää, M. 2009. Increased biogas production at wastewater treatment plants through co-digestion of sewage sludge with grease trap sludge from a meat processing plant. *Bioresour. Technol.*, 100, 1. pp. 79–85.
- [32] Zonta, Ž., Alves, M.M., Flotats, X. & Palatsi, J. 2013. Modelling inhibitory effects of long chain fatty acids in the anaerobic digestion process. *Water Res.*, 47, 3. pp. 1369–1380.
- [33] Pereira, M.A., Pires, O. C., Mota, M. & Alves M.M. 2005. Anaerobic biodegradation of oleic and palmitic acids: Evidence of mass transfer limitations caused by long chain fatty acid accumulation onto the anaerobic sludge. *Biotechnol. Bioeng.*, 92, 1. pp. 15–23.
- [34] Dasa, K.T., Westman, S.Y., Millati, R., Cahyanto, M.N., Taherzadeh, M.J. & Niklasson, C. 2016. Inhibitory Effect of Long-Chain Fatty Acids on Biogas Production and the Protective Effect of Membrane Bioreactor, *Biomed Res. Int.* 2016. pp. 1–9.
- [35] Wan, C., Zhou, Q., Fu, G. & Li, Y. 2011. Semi-continuous anaerobic co-digestion of thickened waste activated sludge and fat, oil and grease. *Waste Manag.*, 31, 8. pp. 1752–1758.
- [36] Gallert, C. & Winter, J. 1997. Mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of source-sorted organic wastes: Effect of ammonia on glucose degradation and methane production. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 48, 3. pp. 405–410.
- [37] Wittmann, C., Zeng, A.P., & Deckwer, W.D. 1995. Growth inhibition by ammonia and use of a pH-controlled feeding strategy for the effective cultivation of *Mycobacterium chlorophenolicum*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 44, 3–4. pp. 519–525.
- [38] Oremland, R.S. 1988. *Biology of Anaerobic Microorganisms. Biogeochemistry of Methanogenic Bacteria*, 1988. pp. 641–705.
- [39] Tchobanoglous, G., Burton, F.L. & Stensel, H.D. 2003. *Wastewater Engineering:*

- Treatment and Reuse. 4. New York, McGraw-Hill Education. pp. 1819.
- [40] Jimenez, J.A., La Motta, E.J. & Parker, D.S. 2005. Kinetics of Removal of Particulate Chemical Oxygen Demand in the Activated-Sludge Process. *Water Environ. Res.*, 77, 5. pp. 437–446.
- [41] Prashanth, S., Kumar, P. & Mehrotra, I. 2006. Anaerobic Degradability : Effect of Particulate COD. *Journal of Environmental Engineering*, 132, 4. pp. 488–496.
- [42] Li, L., He, Q., Ma, Y., Wang, X. & Peng, X. 2016. A mesophilic anaerobic digester for treating food waste: process stability and microbial community analysis using pyrosequencing. *Microbial Cell Factories*, 15, 66. pp. 65.
- [43] *Biogashandbuch Bayern -Materialband*. Bayer 2015, Landesamt für Umwelt.
- [44] O'Reilly, C. & Colleran, E. 2005. Toxicity of nitrite toward mesophilic and thermophilic sulphate-reducing, methanogenic and syntrophic populations in anaerobic sludge. *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, 32, 2. pp. 46–52.
- [45] Field, J.A., Kortekaas, S. & Lettinga, G. 1989. The tannin theory of methanogenic toxicity, *Biol. Wastes*, 29, 4. pp. 241–262.
- [46] Rinzema, A., Boone, M., van Knippenberg, K., & Lettinga, G. 1994. Bactericidal effect of long chain fatty acids in anaerobic digestion. *Water Environ. Res.*, 66, 1. pp. 40–49.
- [47] Heimberger, S., Blevins, D., Bostwick, J. & Donnini, G. 1988. Kraft bleach mill plant effluents: recent developments aimed at decreasing their environmental impact, part 2. *Tappi J*, Nov. pp. 69–78.
- [48] Oleszkiewicz, J.A. & Sharma, V.K. 1990. Stimulation and inhibition of anaerobic processes by heavy metals-A review. *Biol. Wastes*, 31, 1. pp. 45–67.
- [49] Lakeuden Etappi Oy:n kotisivut [WWW]. Lakeuden Etappi Oy. Ilmajoki, Lakeuden Etappi Oy. [26.5.2016] Saatavissa: www.etappi.com/fi/.
- [50] Bäcklund, A. Kaasumäärät. Ilmajoki 2017. Lakeuden Etappi Oy. Excel-taulukko. 1 s.
- [51] Tambone, F., Scaglia, B., D'Imporzano, G., Schievano, A., Orzi, V., Salati, S. & Adani, F. 2010. Assessing amendment and fertilizing properties of digestates from anaerobic digestion through a comparative study with digested sludge and compost. *Chemosphere*, 81, 5. pp. 577–583.
- [52] Tambone, F., Terruzzi, L., Scaglia, B. & Adani, F. 2015. Composting of the solid fraction of digestate derived from pig slurry: Biological processes and compost properties. *Waste Manag.*, 35. pp. 55–61.
- [53] Zhu, M., Lü, F., Hao, L.P., He, P.J. & Shao, L.M. 2009. Regulating the hydrolysis of organic wastes by micro-aeration and effluent recirculation. *Waste Manag.*, 29, 7. pp. 2042–2050.

- [54] Chen, L., Li, B., Li, D., Gan, J., Jiang, W. & Kitamura, Y. 2008. Ultrasound-assisted hydrolysis and acidogenesis of solid organic wastes in a rotational drum fermentation system. *Bioresour. Technol.*, 99, 17. pp. 8337–8343.
- [55] Jian, S., Wenyi, T. & Wuyong, C. 2008. Ultrasound-accelerated enzymatic hydrolysis of solid leather waste. *J. Clean. Prod.*, 16, 5. pp. 591–597.
- [56] Li, C., Yoshimoto, M., Tsukuda, N., Fukunaga, K. & Nakao, K. 2004. A kinetic study on enzymatic hydrolysis of a variety of pulps for its enhancement with continuous ultrasonic irradiation. *Biochem. Eng. J.*, 19, 2. pp. 155–164.
- [57] Braguglia, C.M., Gianico, A., Gallipoli, A. & Mininni, G. 2015. The impact of sludge pre-treatments on mesophilic and thermophilic anaerobic digestion efficiency: Role of the organic load. *Chem. Eng. J.*, 270. pp. 362–371.
- [58] Gan, J., Chen, L., Li, B., Jiang, W. & Kitamura, Y. 2008. A rotational drum fermentation system with water flushing for enhancing hydrolysis and acidification of solid organic wastes. *Bioresour. Technol.*, 99, 7. pp. 2571–2577.
- [59] Regueiro, L., Spirito, C.M., Usack, J.G., Hospodsky, D., Werner, J.J. & Angenent, L.T. 2015. Comparing the inhibitory thresholds of dairy manure co-digesters after prolonged acclimation periods: Part 2 – correlations between microbiomes and environment. *Water Res.*, 87. pp. 458–466.
- [60] J. Ma, C. Frear, Z. Wang, L. Yu, Q. Zhao, X. Li, & S. Chen, A simple methodology for rate-limiting step determination for anaerobic digestion of complex substrates and effect of microbial community ratio, 2013.
- [61] Gerardi, M.H. 2010. COD. In Gerardi, M.H. *Troubleshooting the Sequencing Batch Reactor*. Hoboken 2010, Wiley. pp. 41–46.
- [62] Ravinteiden kierrätyksen edistämistä ja Saaristomeren tilan parantamista koskeva ohjelma [WWW]. Ympäristöministeriö. 2016. [viitattu 17.2.17]. Saatavissa: www.ym.fi/ravinteidenkierratys.
- [63] Biolan Nurmikkolannoite -tuoteseloste [WWW]. Biolan. 2015. [viitattu 16.2.2017]. Saatavissa: www.biolan.fi/suomi/puutarhaharrastajat/puutarhatuotteet/lannoitteet/biolan-nurmikkolannoite-10l/tuoteseloste.
- [64] A 13.9.2011/24/11. Maa- ja metsätalousministeriön asetus lannoitevalmisteista.
- [65] Laitinen, J., Alhola, K., Manninen, K. & Säylä, J. Puhdistamolietteen ja biojätteen käsittely ravinteita kierrättäen. 2014, Suomen Ympäristökeskus. 80 s.

LIITE 1 EUROFINS VILJAVUUSPALVELUN TUTKIMUSTODISTUKSET



Päivämäärä 07/12/2016 Sivu 1/1

Tampereen Teknillinen Yliopisto

Tia Haavisto

TTY-Säätö

PL 527

33101 TAMPERE

FINLAND

s-posti tia.haavisto@student.tut.fi



Tutkimustodistus AR-16-FV-005621-01

Näyttenumero 504-2016-00009858

Tutkimusno EUFIMI-00005788

Asiakasno FV0004181

Tutkimuksen yhteyshenkilö : Kalevi Koivunen			
Tutkimusno	504-2016-00009858/ AR-16-FV-005621-01		
Näytteen tiedot:	32m, maanparannusaineet		
	Tutkimus alkoi :	8.11.2016	
Pyydetty analyysit :	AAE: Typpi-, fosfori- ja kaliumanalyytit (sis. myös Ca, Mg, Na) FVT57: Fosfori (P), kok.pit., AR-uutolla FVSKA: Sekundäärinen kuiva-aine FVT16: Kokonaistyyppi, Kjeldahl, lanta, komposti FVL01: Käsittelykulut		
Näyte otettu	14.10.2016 00:00:00	Saapunut	2.11.2016 00:00:00
Maanparannusaineet		Tulos (MU)	
FVT16	FV Kokonaistyyppi	Menetelmä : EN 13654-1 (mod.); EN 13342	
(a)	Tyyppi (N)	3,9 (± 0.8) kg/tonni	
FVT57	FV Fosfori (P), kokonaispitoisuus	Menetelmä : EN 13650	
(a)	Fosfori (P), kokonaispitoisuus	42 g/kg ka	
ALLEKIRJOITUS			
		Pirkko Laakso Analyysipalvelupäällikkö	
Tutkimustodistus on sähköisesti hyväksytty.			
Huomautukset			
Asiakirjojen osittainen kopioiminen on kielletty. Testaustulos koskee vain tutkittua näytettä. Lausunto ei kuulu akkreditoinnin piiriin. Akkreditoituidet menetelmät on arvioitu tutkimuksen suorittaneen laboratorion oman maan akkreditointielimen toimesta. Tämä tutkimustodistus on luotu sähköisesti ja se on tarkastettu ja hyväksytty. Mittausepävarmuuksien osalta lisätietoja saatavilla pyydettyäessä.			
# = tulos poikkeaa viitearvosta			
[] = Mahdolliset viitearvot ovat tuloksen perässä hakasuluissa.			
FV = Analysoiva laboratorio on Eurofins Viljavuuspalvelu (Mikkeli).			
(a) = Analyysit on tehty akkreditoitulla menetelmällä (SFS EN ISO/IEC 17025:2005 FINAS T096).			

Eurofins Viljavuuspalvelu Oy

FI-50101 Mikkeli
FINLANDpuhelin +358 15 320 400
Fax +358 15 225 205
viljavuuspalvelu@eurofins.fi
www.eurofins.fi
www.viljavuuspalvelu.fi
www.markkareringstjanst.fi

FINAS
Finnish Accreditation Service
T096 (EN ISO/IEC 17025)



Tampereen Teknillinen Yliopisto

Tia Haavisto

TTY-Säätiö

PL 527

33101 TAMPERE

FINLAND

s-posti tia.haavisto@student.tut.fi

Tutkimustodistus AR-16-FV-005621-01

Näyttenumero 504-2016-00009859

Tutkimusnro EUFIMI-00005788

Asiakasnro FV0004181

Tutkimuksen yhteyshenkilö : Kalevi Koivunen			
Tutkimusnro	504-2016-00009859/ AR-16-FV-005621-01		
Näytteen tiedot:	S2, maanparannusaineet		
Saapumispm :	2.11.2016 00:00:00	Tutkimus alkoi :	8.11.2016
Pydydyt analyysit :	AAG: 'Lanta-analyysi' yksittäisillä koodilla pakettina FVT33: Vesiliukoinen fosfori (P), org.maanparannusaineet		
Näyte otettu	22.8.2016 00:00:00	Saapunut	2.11.2016 00:00:00
Taustatiedot	Pakastettu 23.8.		

Maanparannusaineet		Tulos (MU)
FVT17	FV Liukoinen typpi Menetelmä : EN 13342; EN 13654-1 (mod.)	
	Typpi (N), liukoinen	21.7 g/kg ka
	Typpi (N)	3.1 kg/tonni
	Typpi (N)	3.1 kg/m ³
FVT16	FV Kokonaistyyppi Menetelmä : EN 13654-1 (mod.); EN 13342	
	(a) Typpi (N), kokonaispitoisuus	57.1 g/kg ka
	(a) Typpi (N)	8.0 (± 1.6) kg/tonni
	(a) Typpi (N)	8.1 kg/m ³
FVT57	FV Fosfori (P), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
	(a) Fosfori (P), kokonaispitoisuus	25 g/kg ka
	(a) Fosfori (P)	3.5 kg/tonni
	(a) Fosfori (P)	3.5 kg/m ³
FVT33	FV Fosfori (P), vesiliukoinen Menetelmä : EN 13652	
	Fosfori (P), vesiliukoinen	100 mg/kg ka
	Fosfori (P)	14 g/tonni
	Fosfori (P)	14 g/m ³
FVT51	FV Kalium (K), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
	(a) Kalium (K), kokonaispitoisuus	3.4 g/kg ka
	(a) Kalium (K)	0.48 kg/tonni
	(a) Kalium (K)	0.48 kg/m ³
FVT44	FV Kalsium (Ca), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
	Kalsium (Ca), kokonaispitoisuus	31 g/kg ka
	Kalsium (Ca)	4.4 kg/tonni
	Kalsium (Ca)	4.5 kg/m ³
FVT52	FV Magnesium (Mg), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
	Magnesium (Mg), kokonaispitoisuus	1.8 g/kg ka
	Magnesium (Mg)	0.26 kg/tonni
	Magnesium (Mg)	0.26 kg/m ³
FVT48	FV Kupari (Cu), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
	(a) Kupari (Cu), kokonaispitoisuus	210 mg/kg ka
	(a) Kupari (Cu)	30 g/tonni
	(a) Kupari (Cu)	30 g/m ³
FVT62	FV Sinkki (Zn), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
	(a) Sinkki (Zn), kokonaispitoisuus	380 mg/kg ka
	(a) Sinkki (Zn)	54 g/tonni

Eurofins Viljavuuspalvelu Oy

FI-50101 Mikkel
FINLAND

puhelin +358 15 320 400
 Fax +358 15 225 205
 viljavuuspalvelu@eurofins.fi
 www.eurofins.fi
 www.viljavuuspalvelu.fi
 www.markkarteringstjanst.fi



FINAS
 Finnish Accreditation Service
 T096 (EN ISO/IEC 17025)

Maanparannusaineet		Tulos (MU)
FVT62	FV Sinkki (Zn), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
(a)	Sinkki (Zn)	54 g/m ³
FVT42	FV Boori (B), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
	Boori (B), kokonaispitoisuus	<22 mg/kg ka
	Boori (B)	<3,1 g/tonni
	Boori (B)	<3,2 g/m ³
FVT53	FV Mangaani (Mn), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
	Mangaani (Mn), kokonaispitoisuus	450 mg/kg ka
	Mangaani (Mn)	64 g/tonni
	Mangaani (Mn)	64 g/m ³
FVT55	FV Natrium (Na), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
	Natrium (Na), kokonaispitoisuus	5,6 g/kg ka
	Natrium (Na)	0,79 kg/tonni
	Natrium (Na)	0,80 kg/m ³
FVT13	FV Kuiva-aine ja kosteus Menetelmä : ISO 6496:1999	
	Kuiva-aine	14,1 %
	Kosteus	85,9 %
FVT14	FV Tilavuuspaino	
	Tilavuuspaino	1000 kg/m ³

ALLEKIRJOITUS


 Pirkko Laakso
 Analyysipalvelupäällikkö

Tutkimustodistus on sähköisesti hyväksytty.

Huomautukset

Asiakirjojen osittainen kopioiminen on kielletty. Testaustulos koskee vain tutkittua näytettä. Lausunto ei kuulu akkreditoinnin piiriin. Akkreditoituidut menetelmät on arvioitu tutkimuksen suorittaneen laboratorion oman maan akkreditointielimen toimesta. Tämä tutkimustodistus on luotu sähköisesti ja se on tarkastettu ja hyväksytty. Mittausepävarmuuksien osalta lisätietoja saatavilla pyydettyä.

= tulos poikkeaa viitearvosta

[] = Mahdolliset viitearvot ovat tuloksen perässä hakasuluissa.

FV = Analysoiva laboratorio on Eurofins Viljavuuspalvelu (Mikkeli).

(a) = Analyysit on tehty akkreditoitulla menetelmällä (SFS EN ISO/IEC 17025:2005 FINAS T096).

Eurofins Viljavuuspalvelu Oy

 FI-50101 Mikkeli
 FINLAND

 puhelin +358 15 320 400
 Fax +358 15 225 205
 viljavuuspalvelu@eurofins.fi
 www.eurofins.fi
 www.viljavuuspalvelu.fi
 www.markkarteringstjanst.fi


FINAS
 Finnish Accreditation Service
 T096 (EN ISO/IEC 17025)



Tampereen Teknillinen Yliopisto

Tia Haavisto

TTY-Säätiö

PL 527

33101 TAMPERE

FINLAND

s-posti tia.haavisto@student.tut.fi

Tutkimustodistus AR-16-FV-005621-01

Näyttenumero 504-2016-00009860

Tutkimusnro EUFIMI-00005788


Asiakasnro FV0004181

Tutkimuksen yhteyshenkilö : Kalevi Koivunen	
Tutkimusnro	504-2016-00009860/ AR-16-FV-005621-01
Näytteen tiedot:	31, maanparannusaineet
Saapumispm :	2.11.2016 00:00:00 Tutkimus alkoi : 8.11.2016
Pydydyt analysiit :	AAG: 'Lanta-analyysi' yksittäisillä koodilla pakettina AAC: Barium (alihankintana Eurofins Viljavuuspalvelun ulkopuolisesta laboratoriosta) AAF: Seeleni (alihankinta) FVT46: Koboltti (Co), kok.pit., AR-utolla FVT49: Rauta (Fe), kok.pit., AR-utolla FVT56: Nikkeli (Ni), kok.pit., AR-utolla FVT54: Molybdeeni (Mo), kok.pit., AR-utolla FVT33: Vesiliukoinen fosfori (P), org.maanparannusaineet
Näyte otettu	19.7.2016 00:00:00 Saapunut 2.11.2016 00:00:00
Taustatiedot	Pakastettu 2.8.
Maanparannusaineet	
	Tulos (MU)
FVT17 FV Liukoinen typpi Menetelmä : EN 13342; EN 13654-1 (mod.)	
Typpi (N), liukoinen	47.4 g/kg ka
Typpi (N)	3.7 kg/tonni
Typpi (N)	3.7 kg/m ³
FVT16 FV Kokonaistyyppi Menetelmä : EN 13654-1 (mod.); EN 13342	
(a) Typpi (N), kokonaispitoisuus	73.7 g/kg ka
(a) Typpi (N)	5.8 (± 1.2) kg/tonni
(a) Typpi (N)	5.8 kg/m ³
FVT57 FV Fosfori (P), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
(a) Fosfori (P), kokonaispitoisuus	35 g/kg ka
(a) Fosfori (P)	2.7 kg/tonni
(a) Fosfori (P)	2.7 kg/m ³
FVT33 FV Fosfori (P), vesiliukoinen Menetelmä : EN 13652	
Fosfori (P), vesiliukoinen	520 mg/kg ka
Fosfori (P)	41 g/tonni
Fosfori (P)	41 g/m ³
FVT51 FV Kalium (K), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
(a) Kalium (K), kokonaispitoisuus	4.8 g/kg ka
(a) Kalium (K)	0.38 kg/tonni
(a) Kalium (K)	0.38 kg/m ³
FVT44 FV Kalsium (Ca), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
Kalsium (Ca), kokonaispitoisuus	47 g/kg ka
Kalsium (Ca)	3.7 kg/tonni
Kalsium (Ca)	3.7 kg/m ³
FVT52 FV Magnesium (Mg), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
Magnesium (Mg), kokonaispitoisuus	3.3 g/kg ka
Magnesium (Mg)	0.26 kg/tonni
Magnesium (Mg)	0.26 kg/m ³
FVT48 FV Kupari (Cu), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
(a) Kupari (Cu), kokonaispitoisuus	340 mg/kg ka

Eurofins Viljavuuspalvelu Oy

FI-50101 Mikkelii
FINLANDpuhelin +358 15 320 400
Fax +358 15 225 205
viljavuuspalvelu@eurofins.fi
www.eurofins.fi
www.viljavuuspalvelu.fi
www.markkarteringstjanst.fi

FINAS
Finnish Accreditation Service
T096 (EN ISO/IEC 17025)

Maanparannusaineet		Tulos (MU)
FVT48	FV Kupari (Cu), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
(a)	Kupari (Cu)	27 g/tonni
(a)	Kupari (Cu)	27 g/m ³
FVT56	FV Nikkeli (Ni), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
(a)	Nikkeli (Ni), kokonaispitoisuus	32 mg/kg ka
(a)	Nikkeli (Ni)	2.5 g/tonni
(a)	Nikkeli (Ni)	2.5 g/m ³
FVT62	FV Sinkki (Zn), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
(a)	Sinkki (Zn), kokonaispitoisuus	620 mg/kg ka
(a)	Sinkki (Zn)	49 g/tonni
(a)	Sinkki (Zn)	49 g/m ³
FVT42	FV Boori (B), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
	Boori (B), kokonaispitoisuus	<21 mg/kg ka
	Boori (B)	<1,7 g/tonni
	Boori (B)	<1,7 g/m ³
FVT53	FV Mangaani (Mn), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
	Mangaani (Mn), kokonaispitoisuus	550 mg/kg ka
	Mangaani (Mn)	43 g/tonni
	Mangaani (Mn)	43 g/m ³
FVT54	FV Molybdeeni (Mo), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
	Molybdeeni (Mo), kokonaispitoisuus	4.3 mg/kg ka
	Molybdeeni (Mo)	0.34 g/tonni
	Molybdeeni (Mo)	0.34 g/m ³
FVT55	FV Natrium (Na), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
	Natrium (Na), kokonaispitoisuus	4.5 g/kg ka
	Natrium (Na)	0.36 g/tonni
	Natrium (Na)	0.36 kg/m ³
FVT49	FV Rauta (Fe), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
	Rauta (Fe), kokonaispitoisuus	63000 mg/kg ka
	Rauta (Fe)	4900 g/tonni
	Rauta (Fe)	4900 g/m ³
FVT13	FV Kuiva-aine ja kosteus Menetelmä : ISO 6496:1999	
	Kuiva-aine	7,9 %
	Kosteus	92,1 %
FVT14	FV Tilavuuspaino	
	Tilavuuspaino	1000 kg/m ³
Haitta-aineet		Tulos (MU)
AN04V	FR Barium (Ba), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN ISO 17294-2	
	Barium (Ba)	1,5 g/m ³
AN058	FR Seleni (Se), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN ISO 17294-2	
	Seleni (Se)	0,02 g/m ³
		Tulos (MU)
FVT46	FV Koboltti (Co), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
(a)	Koboltti (Co)	0.93 g/m ³
(a)	Koboltti (Co)	0.93 g/tonni
(a)	Koboltti (Co), kokonaispitoisuus	12 mg/kg ka
ALLEKIRJOITUS		
		Pirkko Laakso Analyysointipalvelupäällikkö

Tutkimustodistus on sähköisesti hyväksytty.

Eurofins Viljavuuspalvelu Oy

FI-50101 Mikkele
FINLANDpuhelin +358 15 320 400
Fax +358 15 225 205
viljavuuspalvelu@eurofins.fi
www.eurofins.fi
www.viljavuuspalvelu.fi
www.markkarteringstjanst.fi

FINAS
Finnish Accreditation Service
T096 (EN ISO/IEC 17025)

Huomautukset

Asiakirjojen osittainen kopioiminen on kielletty. Testaustulos koskee vain tutkittua näytettä. Lausunto ei kuulu akkreditoinnin piiriin. Akkreditoituidut menetelmät on arvioitu tutkimuksen suorittaneen laboratorion oman maan akkreditointielimen toimesta. Tämä tutkimustodistus on luotu sähköisesti ja se on tarkastettu ja hyväksytty. Mittausepävarmuuksien osalta lisätietoja saatavilla pyydettyäessä.

= tulos poikkeaa viitearvosta

[] = Mahdolliset viitearvot ovat tuloksen perässä hakasuluissa.

FV = Analysoiva laboratorio on Eurofins Viljavuuspalvelu (Mikkeli).

(a) = Analyysit on tehty akkreditoitulla menetelmällä (SFS EN ISO/IEC 17025:2005 FINAS T096).

FR = Analysoiva laboratorio on Eurofins Umwelt Ost GmbH (Freiberg).

Eurofins Viljavuuspalvelu Oy

FI-50101 Mikkeli
FINLAND

puhelin +358 15 320 400
Fax +358 15 225 205
viljavuuspalvelu@eurofins.fi
www.eurofins.fi
www.viljavuuspalvelu.fi
www.markkarteringstjanst.fi



FINAS
Finnish Accreditation Service
T096 (EN ISO/IEC 17025)

Tampereen Teknillinen Yliopisto

Tia Haavisto

TTY-Säätiö

PL 527

33101 TAMPERE

FINLAND

s-posti tia.haavisto@student.tut.fi



Tutkimustodistus AR-16-FV-005621-01

Näyttenumero 504-2016-00009861

Tutkimusnro EUFIMI-00005788


Asiakasnro FV0004181

Tutkimuksen yhteyshenkilö : Kalevi Koivunen	
Tutkimusnro	504-2016-00009861/ AR-16-FV-005621-01
Näytteen tiedot:	31m, maanparannusaineet
Pydydyt analysit :	<p style="text-align: right;">Tutkimus alkoi : 8.11.2016</p> AAG: 'Lanta-analyysi' yksittäisillä koodilla pakettina AAC: Barium (alihankintana Eurofins Viljavuuspalvelun ulkopuolisesta laboratoriosta) AAF: Seleni (alihankinta) FVT46: Koboltti (Co), kok.pit., AR-utolla FVT49: Rauta (Fe), kok.pit., AR-utolla FVT56: Nikkeli (Ni), kok.pit., AR-utolla FVT54: Molybdeeni (Mo), kok.pit., AR-utolla FVT33: Vesiliukoinen fosfori (P), org.maanparannusaineet
Näyte otettu	14.10.2016 00:00:00
Taustatiedot	Saapunut 2.11.2016 00:00:00
Maanparannusaineet	
	Tulos (MU)
FVT17 FV Liukoinen typpi Menetelmä : EN 13342; EN 13654-1 (mod.)	
Typpi (N), liukoinen	74.6 g/kg ka
Typpi (N)	2.2 kg/tonni
Typpi (N)	2.2 kg/m ³
FVT16 FV Kokonaistyyppi Menetelmä : EN 13654-1 (mod.); EN 13342	
(a) Typpi (N), kokonaispitoisuus	98.7 g/kg ka
(a) Typpi (N)	2.9 (± 0.6) kg/tonni
(a) Typpi (N)	2.9 kg/m ³
FVT57 FV Fosfori (P), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
(a) Fosfori (P), kokonaispitoisuus	39 g/kg ka
(a) Fosfori (P)	1.1 kg/tonni
(a) Fosfori (P)	1.1 kg/m ³
FVT33 FV Fosfori (P), vesiliukoinen Menetelmä : EN 13652	
Fosfori (P), vesiliukoinen	690 mg/kg ka
Fosfori (P)	20 g/tonni
Fosfori (P)	20 g/m ³
FVT51 FV Kalium (K), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
(a) Kalium (K), kokonaispitoisuus	8.1 g/kg ka
(a) Kalium (K)	0.24 kg/tonni
(a) Kalium (K)	0.24 kg/m ³
FVT44 FV Kalsium (Ca), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
Kalsium (Ca), kokonaispitoisuus	41 g/kg ka
Kalsium (Ca)	1.2 kg/tonni
Kalsium (Ca)	1.2 kg/m ³
FVT52 FV Magnesium (Mg), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
Magnesium (Mg), kokonaispitoisuus	3.3 g/kg ka
Magnesium (Mg)	0.10 kg/tonni
Magnesium (Mg)	0.10 kg/m ³
FVT48 FV Kupari (Cu), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
(a) Kupari (Cu), kokonaispitoisuus	320 mg/kg ka

Eurofins Viljavuuspalvelu Oy

FI-50101 Mikkel
FINLAND
puhelin +358 15 320 400
Fax +358 15 225 205
viljavuuspalvelu@eurofins.fi
www.eurofins.fi
www.viljavuuspalvelu.fi
www.markkarteringstjanst.fi


FINAS
Finnish Accreditation Service
T096 (EN ISO/IEC 17025)

Maanparannusaineet		Tulos (MU)
FVT48	FV Kupari (Cu), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
(a)	Kupari (Cu)	9.4 g/tonni
(a)	Kupari (Cu)	9.4 g/m ³
FVT56	FV Nikkeli (Ni), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
(a)	Nikkeli (Ni), kokonaispitoisuus	32 mg/kg ka
(a)	Nikkeli (Ni)	0.94 g/tonni
(a)	Nikkeli (Ni)	0.95 g/m ³
FVT62	FV Sinkki (Zn), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
(a)	Sinkki (Zn), kokonaispitoisuus	600 mg/kg ka
(a)	Sinkki (Zn)	18 g/tonni
(a)	Sinkki (Zn)	18 g/m ³
FVT42	FV Boori (B), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
	Boori (B), kokonaispitoisuus	<22 mg/kg ka
	Boori (B)	<0,6 g/tonni
	Boori (B)	<0,64 g/m ³
FVT53	FV Mangaani (Mn), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
	Mangaani (Mn), kokonaispitoisuus	500 mg/kg ka
	Mangaani (Mn)	15 g/tonni
	Mangaani (Mn)	15 g/m ³
FVT54	FV Molybdeeni (Mo), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
	Molybdeeni (Mo), kokonaispitoisuus	4.5 mg/kg ka
	Molybdeeni (Mo)	0.13 g/tonni
	Molybdeeni (Mo)	0.13 g/m ³
FVT55	FV Natrium (Na), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
	Natrium (Na), kokonaispitoisuus	41 g/kg ka
	Natrium (Na)	1.2 kg/tonni
	Natrium (Na)	1.2 kg/m ³
FVT49	FV Rauta (Fe), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
	Rauta (Fe), kokonaispitoisuus	72000 mg/kg ka
	Rauta (Fe)	2100 g/tonni
	Rauta (Fe)	2100 g/m ³
FVT13	FV Kuiva-aine ja kosteus Menetelmä : ISO 6496:1999	
	Kuiva-aine	2,9 %
	Kosteus	97,1 %
FVT14	FV Tilavuuspaino	
	Tilavuuspaino	1000 kg/m ³
Haitta-aineet		Tulos (MU)
AN04V	FR Barium (Ba), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN ISO 17294-2	
	Barium (Ba)	1,7 g/m ³
AN058	FR Seleni (Se), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN ISO 17294-2	
	Seleni (Se)	0,02 g/m ³
		Tulos (MU)
FVT46	FV Koboltti (Co), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
(a)	Koboltti (Co)	0.33 g/m ³
(a)	Koboltti (Co)	0.33 g/tonni
(a)	Koboltti (Co), kokonaispitoisuus	11 mg/kg ka
ALLEKIRJOITUS		
		Pirkko Laakso Analyysipalvelupäällikkö

Tutkimustodistus on sähköisesti hyväksytty.

Eurofins Viljavuuspalvelu Oy

FI-50101 Mikkele
FINLAND
 puhelin +358 15 320 400
 Fax +358 15 225 205
 viljavuuspalvelu@eurofins.fi
 www.eurofins.fi
 www.viljavuuspalvelu.fi
 www.markkarteringstjanst.fi


FINAS
 Finnish Accreditation Service
 T096 (EN ISO/IEC 17025)

Huomautukset

Asiakirjojen osittainen kopioiminen on kielletty. Testaustulos koskee vain tutkittua näytettä. Lausunto ei kuulu akkreditoinnin piiriin. Akkreditoituidut menetelmät on arvioitu tutkimuksen suorittaneen laboratorion oman maan akkreditointielimen toimesta. Tämä tutkimustodistus on luotu sähköisesti ja se on tarkastettu ja hyväksytty. Mittausepävarmuuksien osalta lisätietoja saatavilla pyydettyäessä.

= tulos poikkeaa viitearvosta

[] = Mahdolliset viitearvot ovat tuloksen perässä hakasuluissa.

FV = Analysoiva laboratorio on Eurofins Viljavuuspalvelu (Mikkeli).

(a) = Analyysit on tehty akkreditoitulla menetelmällä (SFS EN ISO/IEC 17025:2005 FINAS T096).

FR = Analysoiva laboratorio on Eurofins Umwelt Ost GmbH (Freiberg).

Eurofins Viljavuuspalvelu Oy

FI-50101 Mikkeli
FINLAND

puhelin +358 15 320 400
Fax +358 15 225 205
viljavuuspalvelu@eurofins.fi
www.eurofins.fi
www.viljavuuspalvelu.fi
www.markkarteringstjanst.fi



FINAS
Finnish Accreditation Service
T096 (EN ISO/IEC 17025)



Tampereen Teknillinen Yliopisto

Tia Haavisto

TTY-Säätiö

PL 527

33101 TAMPERE

FINLAND

s-posti tia.haavisto@student.tut.fi

Tutkimustodistus AR-16-FV-005621-01

Näyttenumero 504-2016-00009862

Tutkimusno EUFIMI-00005788

Asiakasno FV0004181

Tutkimuksen yhteyshenkilö : Kalevi Koivunen	
Tutkimusno	504-2016-00009862/ AR-16-FV-005621-01
Näytteen tiedot:	L, maanparannusaineet
Saapumispvm :	2.11.2016 00:00:00
Pydydyt analyysit :	AAG: 'Lanta-analyysi' yksittäisillä koodilla pakettina FVT33: Vesiliukoinen fosfori (P), org.maanparannusaineet
Näyte otettu	22.8.2016 00:00:00
Taustatiedot	Pakastettu 23.8.
Tutkimus alkoi :	8.11.2016
Saapunut	2.11.2016 00:00:00

Maanparannusaineet	Tulos (MU)
FVT17 FV Liukoinen typpi Menetelmä : EN 13342; EN 13654-1 (mod.)	
Typpi (N), liukoinen	16.1 g/kg ka
Typpi (N)	3.0 kg/tonni
Typpi (N)	2.9 kg/m ³
FVT16 FV Kokonaistyyppi Menetelmä : EN 13654-1 (mod.); EN 13342	
(a) Typpi (N), kokonaispitoisuus	62.2 g/kg ka
(a) Typpi (N)	11 (± 2) kg/tonni
(a) Typpi (N)	11 kg/m ³
FVT57 FV Fosfori (P), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
(a) Fosfori (P), kokonaispitoisuus	21 g/kg ka
(a) Fosfori (P)	3.9 kg/tonni
(a) Fosfori (P)	3.8 kg/m ³
FVT33 FV Fosfori (P), vesiliukoinen Menetelmä : EN 13652	
Fosfori (P), vesiliukoinen	220 mg/kg ka
Fosfori (P)	42 g/tonni
Fosfori (P)	41 g/m ³
FVT51 FV Kalium (K), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
(a) Kalium (K), kokonaispitoisuus	2.4 g/kg ka
(a) Kalium (K)	0.45 kg/tonni
(a) Kalium (K)	0.44 kg/m ³
FVT44 FV Kalsium (Ca), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
Kalsium (Ca), kokonaispitoisuus	14 g/kg ka
Kalsium (Ca)	2.5 kg/tonni
Kalsium (Ca)	2.5 kg/m ³
FVT52 FV Magnesium (Mg), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
Magnesium (Mg), kokonaispitoisuus	1.8 g/kg ka
Magnesium (Mg)	0.33 kg/tonni
Magnesium (Mg)	0.32 kg/m ³
FVT48 FV Kupari (Cu), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
(a) Kupari (Cu), kokonaispitoisuus	260 mg/kg ka
(a) Kupari (Cu)	48 g/tonni
(a) Kupari (Cu)	47 g/m ³
FVT62 FV Sinkki (Zn), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
(a) Sinkki (Zn), kokonaispitoisuus	370 mg/kg ka
(a) Sinkki (Zn)	69 g/tonni

Eurofins Viljavuuspalvelu Oy

FI-50101 Mikkel
FINLAND

puhelin +358 15 320 400
 Fax +358 15 225 205
 viljavuuspalvelu@eurofins.fi
 www.eurofins.fi
 www.viljavuuspalvelu.fi
 www.markkarteringstjanst.fi



FINAS
 Finnish Accreditation Service
 T096 (EN ISO/IEC 17025)

Maanparannusaineet		Tulos (MU)
FVT62	FV Sinkki (Zn), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
(a)	Sinkki (Zn)	68 g/m ³
FVT42	FV Boori (B), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
	Boori (B), kokonaispitoisuus	<22 mg/kg ka
	Boori (B)	<4,1 g/tonni
	Boori (B)	<4,0 g/m ³
FVT53	FV Mangaani (Mn), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
	Mangaani (Mn), kokonaispitoisuus	620 mg/kg ka
	Mangaani (Mn)	110 g/tonni
	Mangaani (Mn)	110 g/m ³
FVT55	FV Natrium (Na), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
	Natrium (Na), kokonaispitoisuus	7,6 g/kg ka
	Natrium (Na)	1,4 kg/tonni
	Natrium (Na)	1,4 kg/m ³
FVT13	FV Kuiva-aine ja kosteus Menetelmä : ISO 6496:1999	
	Kuiva-aine	18,5 %
	Kosteus	81,5 %
FVT14	FV Tilavuuspaino	
	Tilavuuspaino	990 kg/m ³

ALLEKIRJOITUS


 Pirkko Laakso
 Analyysipalvelupäällikkö

Tutkimustodistus on sähköisesti hyväksytty.

Huomautukset

Asiakirjojen osittainen kopioiminen on kielletty. Testaustulos koskee vain tutkittua näytettä. Lausunto ei kuulu akkreditoinnin piiriin. Akkreditoituidut menetelmät on arvioitu tutkimuksen suorittaneen laboratorion oman maan akkreditointielimen toimesta. Tämä tutkimustodistus on luotu sähköisesti ja se on tarkastettu ja hyväksytty. Mittausepävarmuuksien osalta lisätietoja saatavilla pyydettyäessä.

= tulos poikkeaa viitearvosta

[] = Mahdolliset viitearvot ovat tuloksen perässä hakasuluissa.

FV = Analysoiva laboratorio on Eurofins Viljavuuspalvelu (Mikkeli).

(a) = Analyysit on tehty akkreditoitulla menetelmällä (SFS EN ISO/IEC 17025:2005 FINAS T096).

Eurofins Viljavuuspalvelu Oy

FI-50101 Mikkeli
FINLAND
 puhelin +358 15 320 400
 Fax +358 15 225 205
 viljavuuspalvelu@eurofins.fi
 www.eurofins.fi
 www.viljavuuspalvelu.fi
 www.markkarteringstjanst.fi


FINAS
 Finnish Accreditation Service
 T096 (EN ISO/IEC 17025)

Tampereen Teknillinen Yliopisto

Tia Haavisto

TTY-Säätiö

PL 527

33101 TAMPERE

FINLAND

s-posti tia.haavisto@student.tut.fi



Tutkimustodistus AR-16-FV-005621-01

Näyttenumero 504-2016-00009863

Tutkimusnro EUFIMI-00005788

Asiakasnro FV0004181

Tutkimuksen yhteyshenkilö : Kalevi Koivunen	
Tutkimusnro	504-2016-00009863/ AR-16-FV-005621-01
Näytteen tiedot:	Lm, maanparannusaineet
Pydydyt analyysit :	AAE: Typpi-, fosfori- ja kaliumanalyysit (sis. myös Ca, Mg, Na) FVT57: Fosfori (P), kok.pit., AR-uuuolla FVSKA: Sekundäärinen kuiva-aine FVT16: Kokonaistyyppi, Kjeldahl, lanta, komposti
Näyte otettu	14.10.2016 00:00:00
Tutkimus alkoi :	8.11.2016
Saapunut	2.11.2016 00:00:00
Maanparannusaineet	
	Tulos (MU)
FVT16 FV Kokonaistyyppi Menetelmä : EN 13654-1 (mod.); EN 13342	
(a) Typpi (N)	4,5 (± 0.9) kg/tonni
FVT57 FV Fosfori (P), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
(a) Fosfori (P), kokonaispitoisuus	34 g/kg ka
ALLEKIRJOITUS	
	Pirkko Laakso Analyytipalvelupäällikkö
Tutkimustodistus on sähköisesti hyväksytty.	
Huomautukset	
Asiakirjojen osittainen kopioiminen on kielletty. Testaustulos koskee vain tutkittua näytettä. Lausunto ei kuulu akkreditoinnin piiriin. Akkreditoituidut menetelmät on arvioitu tutkimuksen suorittaneen laboratorion oman maan akkreditointielimen toimesta. Tämä tutkimustodistus on luotu sähköisesti ja se on tarkastettu ja hyväksytty. Mittausepävarmuuksien osalta lisätietoja saatavilla pyydettyäessä.	
# = tulos poikkeaa viitearvosta	
[] = Mahdolliset viitearvot ovat tuloksen perässä hakasuluissa.	
FV = Analysoiva laboratorio on Eurofins Viljavuuspalvelu (Mikkeli).	
(a) = Analyysit on tehty akkreditoitulla menetelmällä (SFS EN ISO/IEC 17025:2005 FINAS T096).	

Eurofins Viljavuuspalvelu Oy

FI-50101 Mikkeli
FINLANDpuhelin +358 15 320 400
Fax +358 15 225 205
viljavuuspalvelu@eurofins.fi
www.eurofins.fi
www.viljavuuspalvelu.fi
www.markkarteringstjanst.fi

FINAS
Finnish Accreditation Service
T096 (EN ISO/IEC 17025)



Tampereen Teknillinen Yliopisto

Tia Haavisto

TTY-Säätio

PL 527

33101 TAMPERE

FINLAND

s-posti tia.haavisto@student.tut.fi

Tutkimustodistus AR-16-FV-005621-01

Näytenumero 504-2016-00009864

Tutkimusnro EUFIMI-00005788

Asiakasnro FV0004181

Tutkimuksen yhteyshenkilö : Kalevi Koivunen	
Tutkimusnro	504-2016-00009864/ AR-16-FV-005621-01
Näytteen tiedot:	S2m, maanparannusaineet
Saapumispm:	2.11.2016 00:00:00 Tutkimus alkoi : 8.11.2016
Pydyety analysiit :	AAE: Typpi-, fosfori- ja kaliumanalyysiit (sis. myös Ca, Mg, Na) AAC: Barium (alihankintana Eurofins Viljavuuspalvelun ulkopuolisesta laboratoriuista) AAF: Seeleni (alihankinta) FVT57: Fosfori (P), kok.pit., AR-uuuolla FVSKA: Sekundäärinen kuiva-aine FVT44: Kalsium (Ca), kok.pit., AR-uuuolla FVT46: Koboltti (Co), kok.pit., AR-uuuolla FVT16: Kokonaistyyppi, Kjeldahl, lanta, komposti FVT52: Magnesium (Mg), kok.pit., AR-uuuolla FVT54: Molybdeeni (Mo), kok.pit., AR-uuuolla FVT55: Natrium (Na), kok.pit., AR-uuuolla FVT56: Nikkeli (Ni), kok.pit., AR-uuuolla FVT49: Rauta (Fe), kok.pit., AR-uuuolla
Näyte otettu	2.9.2016 00:00:00 Saapunut 2.11.2016 00:00:00
Maanparannusaineet Tulos (MU)	
FVT16 FV Kokonaistyyppi Menetelmä : EN 13654-1 (mod.); EN 13342	
(a) Typpi (N)	4,6 (± 0.9) kg/tonni
FVT57 FV Fosfori (P), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
(a) Fosfori (P), kokonaispitoisuus	32 g/kg ka
(a) Fosfori (P)	30 kg/tonni
FVT44 FV Kalsium (Ca), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
Kalsium (Ca), kokonaispitoisuus	44 g/kg ka
FVT52 FV Magnesium (Mg), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
Magnesium (Mg), kokonaispitoisuus	3.1 g/kg ka
FVT56 FV Nikkeli (Ni), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
(a) Nikkeli (Ni), kokonaispitoisuus	32 mg/kg ka
FVT54 FV Molybdeeni (Mo), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
Molybdeeni (Mo), kokonaispitoisuus	4.5 mg/kg ka
FVT55 FV Natrium (Na), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
Natrium (Na), kokonaispitoisuus	31 g/kg ka
FVT49 FV Rauta (Fe), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
Rauta (Fe), kokonaispitoisuus	75000 mg/kg ka
Haitta-aineet Tulos (MU)	
AN04V FR Barium (Ba), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN ISO 17294-2	
Barium (Ba)	1,7 g/m ³
AN058 FR Seeleni (Se), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN ISO 17294-2	
Seeleni (Se)	0,02 g/m ³
Tulos (MU)	
FVT46 FV Koboltti (Co), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
(a) Koboltti (Co), kokonaispitoisuus	12 mg/kg ka

Eurofins Viljavuuspalvelu Oy

FI-50101 Mikkelii
FINLANDpuhelin +358 15 320 400
Fax +358 15 225 205
viljavuuspalvelu@eurofins.fi
www.eurofins.fi
www.viljavuuspalvelu.fi
www.markkarteringstjanst.fi

FINAS
Finnish Accreditation Service
T096 (EN ISO/IEC 17025)

ALLEKIRJOITUS


 Pirkko Laakso
 Analyysipalvelupäällikkö

Tutkimustodistus on sähköisesti hyväksytty.

Huomautukset

Asiakirjojen osittainen kopioiminen on kielletty. Testaustulos koskee vain tutkittua näytettä. Lausunto ei kuulu akkreditoinnin piiriin. Akkreditoitujen menetelmät on arvioitu tutkimuksen suorittaneen laboratorion oman maan akkreditointielimen toimesta. Tämä tutkimustodistus on luotu sähköisesti ja se on tarkastettu ja hyväksytty. Mittausepävarmuuksien osalta lisätietoja saatavilla pyydettyäessä.

= tulos poikkeaa viitearvosta

[] = Mahdolliset viitearvot ovat tuloksen perässä hakasuluissa.

FV = Analysoiva laboratorio on Eurofins Viljavuuspalvelu (Mikkeli).

(a) = Analyysit on tehty akkreditoitulla menetelmällä (SFS EN ISO/IEC 17025:2005 FINAS T096).

FR = Analysoiva laboratorio on Eurofins Umwelt Ost GmbH (Freiberg).

Eurofins Viljavuuspalvelu OyFI-50101 Mikkeli
FINLAND
 puhelin +358 15 320 400
 Fax +358 15 225 205
 viljavuuspalvelu@eurofins.fi
 www.eurofins.fi
 www.viljavuuspalvelu.fi
 www.markkarteringstjanst.fi

Tampereen Teknillinen Yliopisto

Tia Haavisto

TTY-Säätiö

PL 527

33101 TAMPERE

FINLAND

s-posti tia.haavisto@student.tut.fi



Tutkimustodistus AR-16-FV-005621-01

Näyttenumero 504-2016-00009865

Tutkimusnro EUFIMI-00005788


Asiakasnro FV0004181

Tutkimuksen yhteyshenkilö : Kalevi Koivunen	
Tutkimusnro	504-2016-00009865/ AR-16-FV-005621-01
Näytteen tiedot:	S130m, maanparannusaineet
Pydydet analyysit :	<p style="text-align: right;">Tutkimus alkoi : 8.11.2016</p> AAG: 'Lanta-analyysi' yksittäisillä koodilla pakettina AAC: Barium (alihankintana Eurofins Viljavuuspalvelun ulkopuolisesta laboratoriosta) AAF: Seeleni (alihankinta) FVT46: Koboltti (Co), kok.pit., AR-utolla FVT49: Rauta (Fe), kok.pit., AR-utolla FVT56: Nikkeli (Ni), kok.pit., AR-utolla FVT54: Molybdeeni (Mo), kok.pit., AR-utolla FVT33: Vesiliukoinen fosfori (P), org.maanparannusaineet
Näyte otettu	14.10.2016 00:00:00
Saapunut	2.11.2016 00:00:00
Maanparannusaineet	
	Tulos (MU)
FVT17 FV Liukoinen tyyppi Menetelmä : EN 13342; EN 13654-1 (mod.)	
Tyyppi (N), liukoinen	69.4 g/kg ka
Tyyppi (N)	2.8 kg/tonni
Tyyppi (N)	2.9 kg/m ³
FVT16 FV Kokonaistyyppi Menetelmä : EN 13654-1 (mod.); EN 13342	
(a) Tyyppi (N), kokonaispitoisuus	98.8 g/kg ka
(a) Tyyppi (N)	4.0 (± 0.8) kg/tonni
(a) Tyyppi (N)	4.1 kg/m ³
FVT57 FV Fosfori (P), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
(a) Fosfori (P), kokonaispitoisuus	30 g/kg ka
(a) Fosfori (P)	1.2 kg/tonni
(a) Fosfori (P)	1.3 kg/m ³
FVT33 FV Fosfori (P), vesiliukoinen Menetelmä : EN 13652	
Fosfori (P), vesiliukoinen	550 mg/kg ka
Fosfori (P)	23 g/tonni
Fosfori (P)	23 g/m ³
FVT51 FV Kalium (K), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
(a) Kalium (K), kokonaispitoisuus	9.6 g/kg ka
(a) Kalium (K)	0.39 kg/tonni
(a) Kalium (K)	0.40 kg/m ³
FVT44 FV Kalsium (Ca), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
Kalsium (Ca), kokonaispitoisuus	35 g/kg ka
Kalsium (Ca)	1.4 kg/tonni
Kalsium (Ca)	1.5 kg/m ³
FVT52 FV Magnesium (Mg), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
Magnesium (Mg), kokonaispitoisuus	3.2 g/kg ka
Magnesium (Mg)	0.13 kg/tonni
Magnesium (Mg)	0.13 kg/m ³
FVT48 FV Kupari (Cu), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
(a) Kupari (Cu), kokonaispitoisuus	310 mg/kg ka
(a) Kupari (Cu)	13 g/tonni

Eurofins Viljavuuspalvelu Oy

FI-50101 Mikkel
FINLAND
 puhelin +358 15 320 400
 Fax +358 15 225 205
 viljavuuspalvelu@eurofins.fi
 www.eurofins.fi
 www.viljavuuspalvelu.fi
 www.markkarteringstjanst.fi


FINAS
 Finnish Accreditation Service
 T096 (EN ISO/IEC 17025)

Maanparannusaineet		Tulos (MU)
FVT48	FV Kupari (Cu), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
(a)	Kupari (Cu)	13 g/m ³
FVT56	FV Nikkeli (Ni), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
(a)	Nikkeli (Ni), kokonaispitoisuus	30 mg/kg ka
(a)	Nikkeli (Ni)	1.2 g/tonni
(a)	Nikkeli (Ni)	1.2 g/m ³
FVT62	FV Sinkki (Zn), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
(a)	Sinkki (Zn), kokonaispitoisuus	560 mg/kg ka
(a)	Sinkki (Zn)	23 g/tonni
(a)	Sinkki (Zn)	23 g/m ³
FVT42	FV Boori (B), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
	Boori (B), kokonaispitoisuus	32 mg/kg ka
	Boori (B)	1.3 g/tonni
	Boori (B)	1.3 g/m ³
FVT53	FV Mangaani (Mn), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
	Mangaani (Mn), kokonaispitoisuus	520 mg/kg ka
	Mangaani (Mn)	21 g/tonni
	Mangaani (Mn)	22 g/m ³
FVT54	FV Molybdeeni (Mo), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
	Molybdeeni (Mo), kokonaispitoisuus	4.1 mg/kg ka
	Molybdeeni (Mo)	0.17 g/tonni
	Molybdeeni (Mo)	0.17 g/m ³
FVT55	FV Natrium (Na), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
	Natrium (Na), kokonaispitoisuus	42 g/kg ka
	Natrium (Na)	1.7 kg/tonni
	Natrium (Na)	1.8 kg/m ³
FVT49	FV Rauta (Fe), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
	Rauta (Fe), kokonaispitoisuus	7200 mg/kg ka
	Rauta (Fe)	2900 g/tonni
	Rauta (Fe)	3000 g/m ³
FVT13	FV Kuiva-aine ja kosteus Menetelmä : ISO 6496:1999	
	Kuiva-aine	4,1 %
	Kosteus	95,9 %
FVT14	FV Tilavuuspaino	
	Tilavuuspaino	1000 kg/m ³
Haitta-aineet		Tulos (MU)
AN04V	FR Barium (Ba), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN ISO 17294-2	
	Barium (Ba)	1,4 g/m ³
AN058	FR Seleni (Se), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN ISO 17294-2	
	Seleni (Se)	0,02 g/m ³
		Tulos (MU)
FVT46	FV Koboltti (Co), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
(a)	Koboltti (Co)	0.48 g/tonni
(a)	Koboltti (Co)	0.49 g/m ³
(a)	Koboltti (Co), kokonaispitoisuus	12 mg/kg ka
ALLEKIRJOITUS		
		Pirkko Laakso Analyytipalvelupäällikkö
Tutkimustodistus on sähköisesti hyväksytty.		
Huomautukset		
Asiakirjojen osittainen kopioiminen on kielletty. Testaustulos koskee vain tutkittua näytettä. Lausunto ei kuulu akkreditoinnin piiriin. Akkreditoitujen menetelmät on arvioitu tutkimuksen suorittaneen laboratorion oman maan akkreditointielimen toimesta. Tämä tutkimustodistus on luotu sähköisesti ja se on tarkastettu ja hyväksytty. Mittausepävarmuuksien osalta lisätietoja saatavilla pyydettäessä.		
# = tulos poikkeaa viitearvosta		
[] = Mahdolliset viitearvot ovat tuloksen perässä hakasuluissa.		
FV = Analysoiva laboratorio on Eurofins Viljavuuspalvelu (Mikkeli).		
(a) = Analyysit on tehty akkreditoitulla menetelmällä (SFS EN ISO/IEC 17025:2005 FINAS T096).		
FR = Analysoiva laboratorio on Eurofins Umwelt Ost GmbH (Freiberg).		

Eurofins Viljavuuspalvelu Oy

FI-50101 Mikkeli
FINLANDpuhelin +358 15 320 400
Fax +358 15 225 205
viljavuuspalvelu@eurofins.fi
www.eurofins.fi
www.viljavuuspalvelu.fi
www.markkarteringstjanst.fi

FINAS
Finnish Accreditation Service
T096 (EN ISO/IEC 17025)



Tampereen Teknillinen Yliopisto

Tia Haavisto

TTY-Säätio

PL 527

33101 TAMPERE

FINLAND

s-posti tia.haavisto@student.tut.fi

Tutkimustodistus AR-16-FV-005621-01

Näytenuero 504-2016-00009866

Tutkimusnro EUFIMI-00005788

Asiakasnro FV0004181

Tutkimuksen yhteyshenkilö : Kalevi Koivunen			
Tutkimusnro	504-2016-00009866/ AR-16-FV-005621-01		
Näytteen tiedot:	41, maanparannusaineet		
Saapumispm :	2.11.2016 00:00:00	Tutkimus alkoi :	8.11.2016
Pyydetty analyysit :	AAG: 'Lanta-analyysi' yksittäisillä koodilla pakettina FVT33: Vesiliukoinen fosfori (P), org.maanparannusaineet		
Näyte otettu	19.7.2016 00:00:00	Saapunut	2.11.2016 00:00:00
Taustatiedot	Pakastettu 2.8.		

Maanparannusaineet		Tulos (MU)
FVT17	FV Liukoinen tyyppi Menetelmä : EN 13342; EN 13654-1 (mod.)	
	Tyyppi (N), liukoinen	42.9 g/kg ka
	Tyyppi (N)	4.0 kg/tonni
	Tyyppi (N)	4.0 kg/m ³
FVT16	FV Kokonaistyyppi Menetelmä : EN 13654-1 (mod.); EN 13342	
(a)	Tyyppi (N), kokonaispitoisuus	77.8 g/kg ka
(a)	Tyyppi (N)	7.3 (± 1.5) kg/tonni
(a)	Tyyppi (N)	7.3 kg/m ³
FVT57	FV Fosfori (P), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
(a)	Fosfori (P), kokonaispitoisuus	33 g/kg ka
(a)	Fosfori (P)	3.1 kg/tonni
(a)	Fosfori (P)	3.0 kg/m ³
FVT33	FV Fosfori (P), vesiliukoinen Menetelmä : EN 13652	
	Fosfori (P), vesiliukoinen	250 mg/kg ka
	Fosfori (P)	24 g/tonni
	Fosfori (P)	23 g/m ³
FVT51	FV Kalium (K), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
(a)	Kalium (K), kokonaispitoisuus	5.4 g/kg ka
(a)	Kalium (K)	0.50 kg/tonni
(a)	Kalium (K)	0.50 kg/m ³
FVT44	FV Kalsium (Ca), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
	Kalsium (Ca), kokonaispitoisuus	41 g/kg ka
	Kalsium (Ca)	3.8 kg/tonni
	Kalsium (Ca)	3.8 kg/m ³
FVT52	FV Magnesium (Mg), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
	Magnesium (Mg), kokonaispitoisuus	3.2 g/kg ka
	Magnesium (Mg)	0.30 kg/tonni
	Magnesium (Mg)	0.30 kg/m ³
FVT48	FV Kupari (Cu), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
(a)	Kupari (Cu), kokonaispitoisuus	330 mg/kg ka
(a)	Kupari (Cu)	31 g/tonni
(a)	Kupari (Cu)	30 g/m ³
FVT62	FV Sinkki (Zn), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
(a)	Sinkki (Zn), kokonaispitoisuus	600 mg/kg ka
(a)	Sinkki (Zn)	56 g/tonni

Eurofins Viljavuuspalvelu Oy

FI-50101 Mikkel
FINLAND

puhelin +358 15 320 400
 Fax +358 15 225 205
 viljavuuspalvelu@eurofins.fi
 www.eurofins.fi
 www.viljavuuspalvelu.fi
 www.markkarteringstjanst.fi



FINAS
 Finnish Accreditation Service
 T096 (EN ISO/IEC 17025)

Maanparannusaineet		Tulos (MU)
FVT62	FV Sinkki (Zn), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
(a)	Sinkki (Zn)	56 g/m ³
FVT42	FV Boori (B), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
	Boori (B), kokonaispitoisuus	23 mg/kg ka
	Boori (B)	2.2 g/tonni
	Boori (B)	2.2 g/m ³
FVT53	FV Mangaani (Mn), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
	Mangaani (Mn), kokonaispitoisuus	550 mg/kg ka
	Mangaani (Mn)	52 g/tonni
	Mangaani (Mn)	51 g/m ³
FVT55	FV Natrium (Na), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
	Natrium (Na), kokonaispitoisuus	5.3 g/kg ka
	Natrium (Na)	0.50 kg/tonni
	Natrium (Na)	0.49 kg/m ³
FVT13	FV Kuiva-aine ja kosteus Menetelmä : ISO 6496:1999	
	Kuiva-aine	9,4 %
	Kosteus	90,6 %
FVT14	FV Tilavuuspaino	
	Tilavuuspaino	990 kg/m ³

ALLEKIRJOITUS


 Pirkko Laakso
 Analyysipalvelupäällikkö

Tutkimustodistus on sähköisesti hyväksytty.

Huomautukset

Asiakirjojen osittainen kopioiminen on kielletty. Testaustulos koskee vain tutkittua näytettä. Lausunto ei kuulu akkreditoinnin piiriin. Akkreditoituidut menetelmät on arvioitu tutkimuksen suorittaneen laboratorion oman maan akkreditointielimen toimesta. Tämä tutkimustodistus on luotu sähköisesti ja se on tarkastettu ja hyväksytty. Mittausepävarmuuksien osalta lisätietoja saatavilla pyydettyä.

= tulos poikkeaa viitearvosta

[] = Mahdolliset viitearvot ovat tuloksen perässä hakasuluissa.

FV = Analysoiva laboratorio on Eurofins Viljavuuspalvelu (Mikkeli).

(a) = Analyysit on tehty akkreditoitulla menetelmällä (SFS EN ISO/IEC 17025:2005 FINAS T096).

Eurofins Viljavuuspalvelu Oy

FI-50101 Mikkeli
FINLAND
 puhelin +358 15 320 400
 Fax +358 15 225 205
 viljavuuspalvelu@eurofins.fi
 www.eurofins.fi
 www.viljavuuspalvelu.fi
 www.markkarteringstjanst.fi


FINAS
 Finnish Accreditation Service
 T096 (EN ISO/IEC 17025)



Tampereen Teknillinen Yliopisto

Tia Haavisto

TTY-Säätio

PL 527

33101 TAMPERE

FINLAND

s-posti tia.haavisto@student.tut.fi

Tutkimustodistus AR-16-FV-005621-01

Näyttenumero 504-2016-00009867

Tutkimusnro EUFIMI-00005788

Asiakasnro FV0004181

Tutkimuksen yhteyshenkilö : Kalevi Koivunen			
Tutkimusnro	504-2016-00009867/ AR-16-FV-005621-01		
Näytteen tiedot:	41m, maanparannusaineet		
Pyydetty analyysit :	AAG: 'Lanta-analyysi' yksittäisillä koodilla pakettina FVT33: Vesiliukoinen fosfori (P), org.maanparannusaineet	Tutkimus alkoi :	8.11.2016
Näyte otettu	14.10.2016 00:00:00	Saapunut	2.11.2016 00:00:00
Taustatiedot			

Maanparannusaineet		Tulos (MU)
FVT17	FV Liukoinen typpi Menetelmä : EN 13342; EN 13654-1 (mod.)	
	Typpi (N), liukoinen	91.2 g/kg ka
	Typpi (N)	2.1 kg/tonni
	Typpi (N)	2.2 kg/m ³
FVT16	FV Kokonaistyyppi Menetelmä : EN 13654-1 (mod.); EN 13342	
	(a) Typpi (N), kokonaispitoisuus	127 g/kg ka
	(a) Typpi (N)	3.0 (± 0.6) kg/tonni
	(a) Typpi (N)	3.0 kg/m ³
FVT57	FV Fosfori (P), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
	(a) Fosfori (P), kokonaispitoisuus	30 g/kg ka
	(a) Fosfori (P)	0.71 kg/tonni
	(a) Fosfori (P)	0.72 kg/m ³
FVT33	FV Fosfori (P), vesiliukoinen Menetelmä : EN 13652	
	Fosfori (P), vesiliukoinen	1300 mg/kg ka
	Fosfori (P)	31 g/tonni
	Fosfori (P)	31 g/m ³
FVT51	FV Kalium (K), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
	(a) Kalium (K), kokonaispitoisuus	11 g/kg ka
	(a) Kalium (K)	0.25 kg/tonni
	(a) Kalium (K)	0.25 kg/m ³
FVT44	FV Kalsium (Ca), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
	Kalsium (Ca), kokonaispitoisuus	36 g/kg ka
	Kalsium (Ca)	0.80 kg/tonni
	Kalsium (Ca)	0.85 kg/m ³
FVT52	FV Magnesium (Mg), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
	Magnesium (Mg), kokonaispitoisuus	3.5 g/kg ka
	Magnesium (Mg)	0.08 kg/tonni
	Magnesium (Mg)	0.08 kg/m ³
FVT48	FV Kupari (Cu), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
	(a) Kupari (Cu), kokonaispitoisuus	290 mg/kg ka
	(a) Kupari (Cu)	6.8 g/tonni
	(a) Kupari (Cu)	6.9 g/m ³
FVT62	FV Sinkki (Zn), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
	(a) Sinkki (Zn), kokonaispitoisuus	570 mg/kg ka
	(a) Sinkki (Zn)	14 g/tonni

Eurofins Viljavuuspalvelu Oy

FI-50101 Mikkel
FINLANDpuhelin +358 15 320 400
Fax +358 15 225 205
viljavuuspalvelu@eurofins.fi
www.eurofins.fi
www.viljavuuspalvelu.fi
www.markkarteringstjanst.fi

Maanparannusaineet		Tulos (MU)
FVT62	FV Sinkki (Zn), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
(a)	Sinkki (Zn)	14 g/m ³
FVT42	FV Boori (B), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
	Boori (B), kokonaispitoisuus	27 mg/kg ka
	Boori (B)	0.60 g/tonni
	Boori (B)	0.65 g/m ³
FVT53	FV Mangaani (Mn), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
	Mangaani (Mn), kokonaispitoisuus	450 mg/kg ka
	Mangaani (Mn)	11 g/tonni
	Mangaani (Mn)	11 g/m ³
FVT55	FV Natrium (Na), kokonaispitoisuus Menetelmä : EN 13650	
	Natrium (Na), kokonaispitoisuus	52 g/kg ka
	Natrium (Na)	1.2 kg/tonni
	Natrium (Na)	1.2 kg/m ³
FVT13	FV Kuiva-aine ja kosteus Menetelmä : ISO 6496:1999	
	Kuiva-aine	2,4 %
	Kosteus	97,6 %
FVT14	FV Tilavuuspaino	
	Tilavuuspaino	1000 kg/m ³

ALLEKIRJOITUS


 Pirkko Laakso
 Analyysipalvelupäällikkö

Tutkimustodistus on sähköisesti hyväksytty.

Huomautukset

Asiakirjojen osittainen kopioiminen on kielletty. Testaustulos koskee vain tutkittua näytettä. Lausunto ei kuulu akkreditoinnin piiriin. Akkreditoituidut menetelmät on arvioitu tutkimuksen suorittaneen laboratorion oman maan akkreditointielimen toimesta. Tämä tutkimustodistus on luotu sähköisesti ja se on tarkastettu ja hyväksytty. Mittausepävarmuuksien osalta lisätietoja saatavilla pyydettyäessä.

= tulos poikkeaa viitearvosta

[] = Mahdolliset viitearvot ovat tuloksen perässä hakasuluissa.

FV = Analysoiva laboratorio on Eurofins Viljavuuspalvelu (Mikkeli).

(a) = Analyysit on tehty akkreditoitulla menetelmällä (SFS EN ISO/IEC 17025:2005 FINAS T096).

Eurofins Viljavuuspalvelu Oy

FI-50101 Mikkeli
FINLAND
 puhelin +358 15 320 400
 Fax +358 15 225 205
 viljavuuspalvelu@eurofins.fi
 www.eurofins.fi
 www.viljavuuspalvelu.fi
 www.markkarteringstjanst.fi


FINAS
 Finnish Accreditation Service
 T096 (EN ISO/IEC 17025)

- 32m Metaanintuottokokeessa käsitelty MädäteR1(220816)
 S2 SyöteSeos(220816)
 31 MädäteR1(200716)
 31m Metaanintuottokokeessa käsitelty MädäteR1(200716)
 L SyöteLieteLa(220816)
 Lm Metaanintuottokokeessa käsitelty SyöteLieteLa(220816)
 S2m Metaanintuottokokeessa käsitelty SyöteSeos(220816)
 S130m Metaanintuottokokeessa käsitelty SyöteSeos(200716)
 41 MädäteR2(200716)
 41m Metaanintuottokokeessa käsitelty MädäteR2(200716)