

Pepe Lindqvist

BIOKAASUPROSESSI SELLUTEOLLI- SUUDEN NOLLAKUITUSEDIMENTIN KÄ- SITTELYSSÄ

Tekniikan ja luonnontieteiden tiedekunta
Diplomityö
Toukokuu 2019

TIIVISTELMÄ

Pepe Lindqvist: Biokaasuprosessi selluteollisuuden nollakuitusedimentin käsittelyssä

Diplomityö

Tampereen yliopisto

Ympäristö- ja energiatekniikan DI-tutkinto-ohjelma

Toukokuu 2019

Sellun valmistus vaatii paljon vettä. Prosessissa myös muodostuu suuria määriä jätevettä, joka sisältää orgaanista ainetta sekä prosessissa käytettyjä ja siinä muodostuvia kemikaaleja. Suomessa sellua on valmistettu 1800-luvun lopulta lähtien. Jätevesien käsittely alkoi kehittyä selluteollisuudessa vasta 1960-luvulla. Tämän johdosta Suomessa kymmeniä vesialueita, joita on kuormitettu lähes sata vuotta puhdistamattomilla sellutehtaiden jätevesillä. Riippuen vastaanottavan vesistön ominaisuuksista, jäteveden kiintoaine eli nollakuitu on saattanut sedimentoitua vesistön pohjaan. Kaupunki rakenteen muuttuessa sedimentin poistaminen ja käsitteleminen voi tulla ajankohtaiseksi. Näin on esimerkiksi Tampereella, jossa, nyt jo suljetun, sellutehtaan toiminnan johdosta Lielahden pohjassa on noin 1,5 milj. m³ sedimentoitunutta nollakuitua. Kuitumassa haittaa rantarakentamista ja vesistön virkistyskäyttöä alueelle suunnitellulla Hiedanrannan asuinalueella.

Nollakuitu sedimentti on orgaanista jätettä, joka pitää käsitellä ja mahdollisesti hyödyntää jotenkin. Tässä työssä tutkittiin sedimentoituneen nollakuidun käsittelyä tuottamalla siitä metaania sisältävää biokaasua biologisessa hapettomassa hajotuksessa. Tutkimus tehtiin pilot-mittakaavan jatkuvatoimisella täyssekoitteisella märkämädätys reaktorilla. Reaktorikoeajo sedimentoituneella nollakuidulla kesti 42 d. Syötteen viipymä (HRT) oli 59 d ja reaktorin orgaaninen kuormitus (OLR) 0,5 VS/m³d. Jakson metaanintuotto oli keskimäärin 250 l CH₄/kgVS. Syötteen pumppaaminen oli haastavaa. Sitä parannettiin lisäämällä syötteeseen reaktorin tuottamaa mädätettä sekä poistamalla puun palasia ja muita partikkeleita. Entsyymaattis-kemiallisesti esikäsitellyn sedimentoituneen nollakuidun reaktorikoeajon kesto oli 34 d, HTR 39 d, OLR 2,2 VS/m³d ja keskimääräinen metaanintuotto 280 l CH₄/kgVS. Esikäsitely rikkoi sedimentin vettä pidättävää rakennetta helpottaen syötteen pumpattavuutta ja poistoa. Sedimentoituneelle nollakuidulle ja esikäsitellylle sedimentoituneelle nollakuidulle tehtiin myös biometaanipotentiali-koe laboratoriossa. Sedimentoituneen nollakuidun kumulatiivinen metaanintuotto oli 260±30 l CH₄/kgVS sekä esikäsitellylle syötteelle 300±30 l CH₄/kgVS.

Tutkimuksessa tehdyn mitoituksen mukaan, koko Lielahden sedimentoituneen nollakuidun käsitteleminen 5–10 vuodessa vaatii suuren noin 7000–12000 m³ reaktorikapasiteetin sekä korkean kuormituksen noin 6–9 kgVS/m³d kuormituksen. Jos prosessissa muodostuva mädäte johdetaan jäteveden puhdistamolle (avl 300000), sen aiheuttama kuiva-aine kuormitus tulee huomioida. COD-, typpi- ja fosforikuormat ovat alle 1 % jätevedenpuhdistamon vuosikuormasta.

Avainsanat: Biokaasuprosessi, mädätys, nollakuitu, kuitusedimentti, selluteollisuus, mädäte

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck –ohjelmalla.

ABSTRACT

Pepe Lindqvist: A Biogas process for sedimented pulp industry fibre treatment

Degree Programme in Environmental and Energy Engineering, MSc (Tech)

Tampere University

Major: Environmental Engineering

May 2019

The chemical pulp production is very water consuming process. It also produces large volumes of waste waters containing organic material and chemicals used in the process and formed during the process. The chemical pulp industry has been in Finland since the end of the 1800's. The wastewater treatment of the chemical pulp industry began to develop only in the 1960's. Due to this, there are dozens of water bodies in Finland which have been loaded with untreated wastewaters from chemical pulp factories for nearly a hundred years. Depending on the nature of the receiving waters, the organic solids of the wastewaters called zero fibre can form a sediment layer to the bottom of the water body. Dredging and treating the zero fibre maybe necessary if the use of the properties changes from industrial to residential use. This is the case in Tampere. There is 1,5 Mm³ of zero fibre sediment at the bottom of the Lielähti Bay at Näsijärvi Lake. The sediment is a result of a former chemical pulping factory. It hinders construction to the water side and also recreation use and outdoor activities in the residential area of Hiedanranta planned to the bay area.

Zero fibre sediment is organic waste which must be treated and possibly utilize somehow. In this work treating of the zero fibre was studied by producing methane containing biogas out of it in an anaerobic biological process. The study was conducted on a continuous completely stirred tank reactor in pilot scale. The reactor trial with the zero fibre held 42 d. Hydraulic retention time (HRT) was 59 d and the organic load of the reactor (OLR) was 0,5 VS/m³d. The average methane yield of the period was 250 l CH₄/kgVS. The pumping of the feed was challenging. It was improved by adding digestate to the feed and by removing sticks and other particles from the feed. A reactor trial with enzymatically and chemically pretreated zero fibre was 34 d. HRT was 39 d, OLR 2,2 VS/m³d and the average methane yield was 280 l CH₄/kgVS.

The pretreatment broke the liquid-holding-structure of the zero fibre. That improved the pumpability of the feed and facilitated screening sticks and other particles from the feed. Biomethane potential (BMP) tests were also made to the zero fibre and the pretreated zero fibre. The BMP of the zero fibre was 260±30 l CH₄/kgVS and the pretreated zero fibre 300±30 l CH₄/kgVS. A simple reactor design was made for treating the zero fibre sediment of the Lielähti Bay. According to that it would require a large reactor volume, circa 7000–12000 m³, and high load, circa 6–9 kgVS/m³d, to treat the whole sediment mass in 5 to 10 years. If the digestate of the process would be piped to a municipal wastewater treatment plant (WWTP) (PE 300000), the suspended solids content of the digestate would need to take into account. The COD, nitrogen and phosphorus loads would be under 1% of year load of the WWTP.

Keywords: Biogas process, anaerobic digestion, pulp and paper industry, sedimented fibre, digestate

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

ALKUSANAT

Tämä työ on tehty osana Tampereen teknillisen yliopiston Kemian ja biotekniikan laboratorion/Tampereen yliopiston Materiaalitieteen ja ympäristötekniikan yksikön ja Tampereen kaupungin Hiedanrannan nollakuidun käsittelyyn liittyvää yhteistyötä.

Haluaisin kiittää ohjaajiani professori Jukka Rintalaa ja assistant professori Marika Kokkoa mielenkiintoisesta aiheesta sekä innostuneesta ja sujuvasta ohjauksesta, niin käytännön työn kuin kirjoittamisen osalta. I also wish to thank Postdoctoral Researcher Pritha Chatterjee for the help in the beginning of the thesis work. Kiitos myös laboratorioinsinööri Antti Nuottajärvelle teknisestä tuesta ja pilot- reaktorin silmälläpidosta.

Kiitokset kuuluvat myös ”kuituterapiaan” eli syötteen valmistukseen osallistuneille: Jukka, Pritha, Ilmari, Miika, Tiina. Talkoilla saa paljon aikaan! Työhuoneen jakamisesta, neuvoista ja keskusteluista haluan kiittää Veera Koskuetta ja Tiina Mönkärettä. Kiitos heille myös laboratorioanalyysien tutoroinnista. FatSu-jengille kiitos sujuvasta rinnakaistyöskentelystä laboratoriossa. Kiitos Noora Lindroosille ja Ramboll Finland Oy:lle mahdollisuudesta käyttää heidän nollakuidusta tekemien tutkimusten aineistoa työn pohjana. Kiitos myös Maa- ja vesitekniikan tuki ry:lle rahallisesta tuesta työn kirjoittamiseen.

Sydämellinen kiitos vaimolleni Sallalle kaikesta siitä tuesta, jota olen tämän työn ja koko opintojen tekemiseen saanut. Se on mahdollistanut keski-ikäistyvän miehen seikkailun akateemisten koitosten parissa. Kiitos ihanille tyttärilleni Ainille ja Almalle arjen tasapainottamisesta sekä elämänilon tuottamisesta. Kiitos myös lähipiirille käytännön tuesta ja henkisestä kannustuksesta opintojen aikana.

Tampereella, 17.5.2019

Pepe Lindqvist

SISÄLLYSLUETTELO

1.	JOHDANTO	1
2.	TAUSTAA	3
	2.1 Kemiallisen metsäteollisuuden orgaanisen aineen vesistökuormitus Suomessa	3
3.	BIOKAASUPROSESSI	6
	3.1 Anaerobisen hajotusprosessin mikrobiologia	6
	3.2 Biokaasuprosessin operointi	9
	3.2.1 Biokaasuprosessien jaottelu	9
	3.2.2 Syötteen ominaisuudet.....	11
	3.2.3 Kuormitus ja viipymä.....	12
	3.2.4 Olosuhteet	13
	3.2.5 Prosessin inhibitio	14
	3.3 Syötteen esikäsittely.....	16
4.	MATERIAALIT JA MENETELMÄT	20
	4.1 Kohdealue ja syötteen ominaisuudet	20
	4.2 Koelaitteisto.....	21
	4.3 Reaktorikoeajot.....	22
	4.4 BMP-koe.....	23
	4.5 Analyysit, menetelmät ja laskenta.....	24
5.	TULOKSET	27
	5.1 Reaktorikoeajo.....	27
	5.1.1 Nollakuitu-jakso.....	27
	5.1.2 Esikäsittely-jakso	29
	5.1.3 Mädäte.....	31
	5.2 BMP-koe.....	34
6.	TULOSTEN TARKASTELU.....	36
	6.1 Sedimentoituneen nollakuidun metaanintuottopotentiaali	36

6.2	Prosessin kuormitus ja viipymä.....	38
6.3	Mädätteen ominaisuudet	39
6.4	Täydenmittakaavan biokaasuprosessi sedimentoituneen nollakuidun käsittelyssä.....	40
6.4.1	Mitoitusvaihtoehdot.....	40
6.4.2	Prosessikaavio.....	42
6.4.3	Metaanin määrä ja arvo	43
6.4.4	Mädäte ja sen jatkokäsittely	44
7.	JOHTOPÄÄTÖKSET	48
	LÄHTEET	49

LYHENTEET JA MERKINNÄT

avl	asukasvastineluku
AOX	Adsorbable Organic Halides, orgaanisesti sitoutuneet klooriyhdisteet
BOD	Biological oxygen demand, biologinen hapenkulutus
C:N-suhde	Hiilen ja typen suhde mikrobiologisen prosessin syötteessä
COD	Chemical Oxygen Demand, kemiallinen hapenkulutus
CSTR	Completely Stirred Tank Reactor, täyssekoitteinen reaktori
CTMP	Chemi-Thermo Mechanical Pulping, kuumakemihierresellu-prosessi
FID	Flame Ionization Detector, liekki-ionisaatiodektori
HMF	hydroksimetyylifurfuraali
HRT	Hydraulic Retention Time, syötteen viipymä prosessissa
LCFA	Long Chain Fatty Acids, pitkäketjuiset rasvahapot
OLR	Organic Loading Rate, orgaaninen kuormitus
PE	Population Equivalent, asukasvastineluku
sCOD	soluble Chemical Oxygen Demand, liukoinen kemiallinen hapenkulutus
SRT	Solid Retention Time, kiintoaineen viipymä prosessissa
SS	Suspended Solids, kiintoaineen pitoisuus
TS	Total Solids, kuiva-aineen pitoisuus
VFA	Volatle Fatty Acids, haihtuvat rasvahapot
VS	Volatle Solids, hehkutushäviö, tässä työssä orgaanisen aineen määrä

1. JOHDANTO

Suomen teollistuminen kehittyi vahvasti 1800-luvun puolivälissä. Suomen laajat metsävarat ja vesistöt tarjosivat hyvän pohjan puunkäyttöön perustuvalla teollisuudella. Kosket tarjosivat vettä ja voimaa muun muassa sahateollisuudelle. Sulfiitti- ja sulfaattiselutehtaiden perustamisen myötä 1880-luvulla alkoi myös kemiallinen metsäteollisuus kehittyä Suomessa. Järvet toimivat puun kuljetusväylinä sekä prosessi- ja jäähdytysvesilähteinä. Tehtaiden alapuoliset vesistöt toimivat, luonnollisesti, jätevesien purkupaikkoina. (Katko et al. 2005) Metsäteollisuudella on ollut ratkaisevan merkittävä rooli Suomen kansantaloudessa ja sen kehityksessä. Ennen ensimmäistä maailman sota metsäteollisuuden osuus viennistä oli noin 70 %. Vuonna 1938 sellu- ja paperiteollisuuden osuus Suomen viennistä oli 41,5 % ja puutavarateollisuuden osuus 40,6 %. Edelleen 2010-luvulla Suomen kymmenen tärkeimmän vientituotteen joukkoon kuuluu paperi, kartonki ja pahvi, selluloosa sekä sahatavara. (Metsäteollisuus ry 2013)

Sellun, kartongin ja paperin valmistuksessa muodostuu paljon jätevettä. Vedenkulutusta on vähennetty prosessien kehittämisellä. Sellu- ja paperiteollisuuden vedenkulutus kuitenkin kasvoi 1980-luvun lopulle saakka. (Katko et al. 2005) Käsittelemättömät jätevedet sisältävä muun muassa puun kuituja ja uuteaineita, kuoren palasia, prosessikemikaaleja ja täyteaineita. Jäteveden koostumus vaihtelee prosessien ja raaka-aineiden mukaan. (Pokhrel & Viraraghavan 2004) Jätevesien aiheuttamavesistö kuormitus oli korkeimmillaan 1960 ja -70-luvuilla. Metsäteollisuuden jätevesien puhdistaminen alkoi vasta 1960-luvulla. (Katko et al. 2005)

Pitkään toimineiden sellu- ja paperitehtaiden alapuolisiin vesistöihin on laskettu suuria määriä kuitupitoisia jätevesiä. Etenkin ennen jätevesien puhdistuksen aloittamista toimineiden tehtaiden purkuvesistöön on voinut kertyä erittäin suuria määriä kiintoainetta eli sedimentoitunutta nollakuitua. 1960-luvun lopulla Suomessa toimi yhteensä hieman yli yhdeksänkymmentä sellu-, kartonki- ja paperitehdasta sekä puuhiomoa. Osa näistä toimi samalla tehdasalueella. Voidaan kuitenkin todeta, että Suomessa on useita kymmeniä metsäteollisuuden kuormittamia vesialueita. Esimerkiksi Tampereella suljetun Lielahden sellutehtaan jäljiltä Näsijärvessä on arvioitu olevan noin 1,5 milj. m³ sedimentoitunutta nollakuitua (Pyykkö & Lehtovaara 2011). Samoin Kajaaninjoessa arvioidaan olevan noin 3 milj. m³ sedimentoitunutta nollakuitua lakkautetun sellu- ja paperitehtaan toiminnan

jäljiltä (Pöyry Finland Oy 2013). Kyseiset sedimentit eivät tällä hetkellä aiheuta sellaista kuormitusta vesistössä, että ne vaikuttaisivat oleellisesti vesistön tilaan (Pyykkö & Lehtovaara 2011; Pöyry Finland Oy 2013). Jos tehdasalue lakkautetaan ja muutetaan esimerkiksi asuinkäyttöön, voi sedimentin poistaminen sekä käsitteleminen ja mahdollinen hyödyntäminen tulla ajankohtaseksi.

Tämä tilanne on käsillä Tampereella, missä Lielahden käytöstä poistuvalla teollisuusalueelle suunnitellaan Hiedanrannan asuinaluetta (Ekman et al. 2016). Nollakuitusedimentin poisto- ja käsittelyvaihtoehtoja tutkitaan rantarakentamisen ja Lielahden virkistyskäytön mahdollistamiseksi. Yhtenä vaihtoehtona on tutkittu sedimentin ruoppaamista ja stabilointia (Holopainen 2015). Toisena selvityksen kohteena on ollut sedimentoituneen nollakuidun käsitteleminen biokaasuprosessissa. Biokaasuprosessissa orgaaninen aines pilkotaan ja muutetaan biokaasuksi hapettomissa olosuhteissa erilaisten mikrobien hajotusketjussa. Biokaasu sisältää pääasiassa metaania ja hiilidioksidia. (Wellinger et al. 2013) Laboratoriossa tehnyt kokeet ovat osoittaneet sedimentoituneen nollakuidun olevan verrattain potentiaalinen syöte biokaasuprosessiin (Lahtinen 2017, Kokko et al. 2018). Sen metaanintuottopotentiaalinen on todettu olevan lähellä yhdyskuntajäteveden puhdistamon lietteiden metaanintuottopotentiaalia (Kokko et al. 2018).

Tässä työssä tutkittiin sedimentoitunutta nollakuitua biokaasureaktorin syötteenä tekemällä pilot-mittakaavan reaktorikoeajo sekä biometaanipotentiaali-koe laboratoriossa. Tässä työssä tehtyjen kokeiden ja aiempien tutkimusten perusteella arvioitiin kohdealueen nollakuitusedimentin käsittelyyn kuluva aika. Työssä arvioitiin myös prosessissa muodostuvan mädätteen aiheuttamaa kuormitusta, jos se johdetaan jätevedenpuhdistamolle.

2. TAUSTAA

2.1 Kemiallisen metsäteollisuuden orgaanisen aineen vesistökuormitus Suomessa

Metsäteollisuus jakaantuu kemialliseen ja mekaaniseen metsäteollisuuteen. Sellu- ja paperiteollisuus ovat kemiallista metsäteollisuutta. Ne tuottavat sellua ja mekaanista massaa, jotka jalostetaan edelleen pääasiassa paperiksi ja kartongiksi. Sellun ja paperin valmistuksessa tarvitaan paljon vettä, joten alan teollisuus on keskittynyt vesistöjen ääreen. Vesistö tarjoaa raakaveden lähteen, kuljetusväylän puulle ja helpon purkupaikan jätevesille. (Jaakkonen 2011)

Puunaineksessa noin 50 % on selluloosaa, ligniiniä noin 25 % ja hemiselluloosaa samoin noin 25 %. Ligniini toimii puun sideaineena (Suomen Metsäteollisuuden Keskusliitto 1992) Sellun valmistuksessa puusta liuotetaan ligniini, jolloin selluloosakuidut voidaan erottaa, puhdistaa ja tarvittaessa valkaista paperin ja kartongin valmistusta varten. Sellua voidaan valmistaa useilla eri prosesseilla, esimerkiksi kemiallisesti sulfiitti- ja sulfaattimenetelmällä sekä mekaanisesti hiertämällä ja kuumakemihierre -prosessilla (Chemithermo Mechanical Pulping CTMP). (Smook 1992)

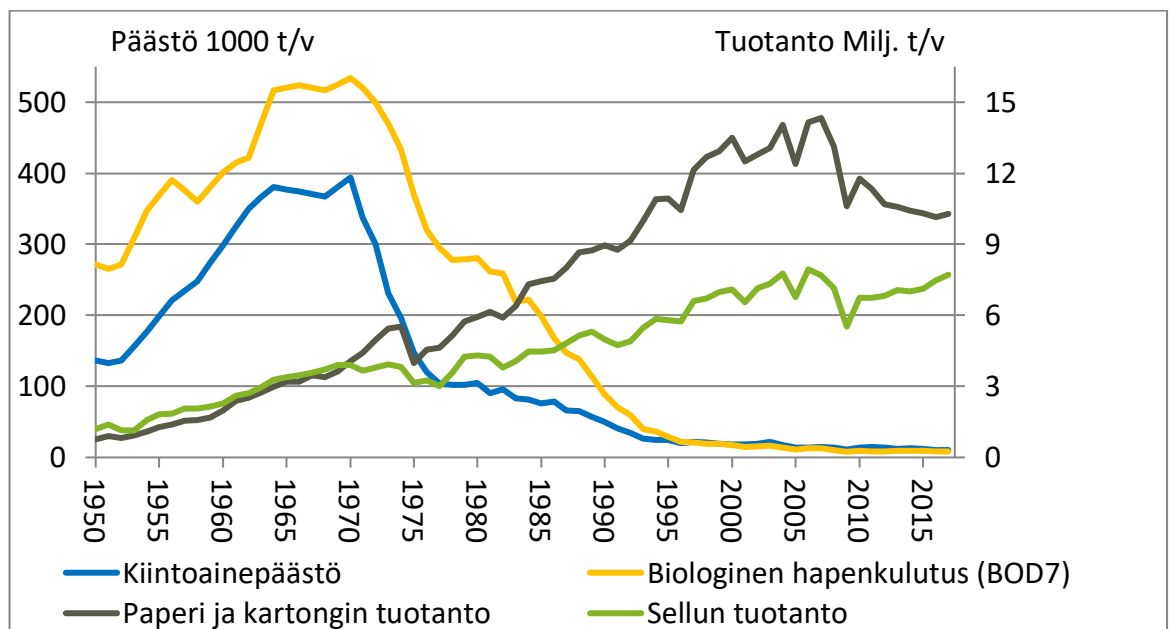
Kemiallisissa menetelmissä sellun saanto on noin 40–50 % puun kuivamassasta. Tämä on huomattavasti vähemmän kuin mekaanisen menetelmän saanto, joka on voi olla jopa 95 %. (Smook 1992) Pienemmän saannon myötä tehtaan jätevesiin päätyvän aineen määrä on suurempi. Jätevedet sisältävät raaka-aineen ja prosessin sisältämiä orgaanisia ja epäorgaanisia yhdisteitä. Käsittelemättömät jätevedet aiheuttavat vastaanottavaan vesistöön kiintoainekuormaa sekä lisäävät vesistön biologista ja kemiallista hapenkulutusta (Biochemical Oxygen Demand, BOD; Chemical Oxygen Demand, COD). (Pokhrel & Viraraghavan 2004)

Sulfiittimenetelmässä prosessissa muodostuvaa nestemäistä kemikaalijätettä ei ole perinteisesti kierrätetty tai käsitelty vaan se on poistettu prosessista vesistöön. Sulfaattiprosessissa kemikaalien kierrätys ja polttaminen ovat olleet teknisesti mahdollisia jo 1930-luvulta lähtien. (Smook 1992)

Sellu- ja paperiteollisuus tuottaa suuria määriä jätevettä. Sen arvioidaan olevan eri teollisuuden aloista kolmanneksi suurin jätevesien tuottaja metalli- ja kemianteollisuuden jälkeen. Sellun tuotannossa muodostuu noin 20–100 m³ jätevettä jokaista tuotettua ilma-kuivattua sellutonnin kohden. (Ashrafi et al. 2015) Prosesseja on kehitetty niin, että niissä

muodostuu vähemmän jätevettä. Esimerkiksi sulfaattimenetelmä saattoi 1970-luvulla tuottaa jätevettä noin 350 m³/t ja 1990-luvulla noin 40 m³/t. Sulfiittimenetelmässä jätevettä muodostui vielä tätäkin enemmän. (Katko et al. 2005)

Suomen metsäteollisuudessa jätevesien käsitteleminen aloitettiin 1960-luvulla, jolloin otettiin käyttöön laskeutusaltaita. Seuraavalla vuosikymmenellä käsittelyyn lisättiin ilmastusaltaita ja 1980-luvun puolivälistä alkaen metsäteollisuudessa siirryttiin käyttämään aktiivilietelaitoksia jäteveden käsittelyssä. (Katko et al. 2005) Sellu- ja paperiteollisuuden vesistökuormitus kiintoainepäästöjen ja hapenkulutuksen osalta oli Suomessa korkeimmillaan 1950-70 –luvuilla (kuva 1). 1970-luvun alusta tähän päivään vesistökuormitus on laskenut alle kymmenesosaan huippuvuosista huolimatta tuotannon moninkertaistumisesta. (Metsäteollisuus ry. 2018)



Kuva 1. Sellu- ja Paperiteollisuuden tuotannon sekä vesistökuormituksen kehitys Suomessa 1950–2015. Vesistökuormitus on kuvattu kiintoainepäästönä ja päästöjen biologisena hapenkulutuksena. (Metsäteollisuus ry. 2018)

Suomen kemiallisen metsäteollisuuden historiassa sulfiitti- ja sulfaattimenetelmät ovat olleet merkittävimmät sellunvalmistusprosessit. Sata vuotta sitten Suomessa oli 14 sulfiittiselutehdasta ja 7 sulfaattiselutehdasta. Vuonna 1968 toimi 17 sulfiittiselutehdasta ja 16 sulfaattiselutehdasta. (Laurila et al. 1968) Sulfiittiselutehtaista pääosa lakkautettiin 1980-luvulla. Vuonna 1991 sulfiittiselutehtaita oli enää kahdessa tehtaassa. Sulfaattiselutehtaita oli 18 kpl ja muilla prosesseilla toimivia tehtaita oli yhteensä neljä (Suomen Metsäteollisuuden Keskusliitto 1992).

Tehtaiden määrän ja tuotannon ajoittumisen perusteella voidaan arvioida, että Suomessa on noin 20–30 vesialuetta, joihin on usean vuosikymmenen ajan laskettu sellutehtaan käsittelemättömiä jätevesiä ennen kuin tehtaiden jätevesien puhdistukseen ryhdyttiin kiinnittämään huomiota 1960-luvulta alkaen 1960-lukua (Laurila et al. 1968, Katko et al. 2005). Pitkään toimineiden paperi- ja kartonkitehtaiden sekä puuhiomoiden jätevesien purkualueet nostavat mahdollisten sedimenttialueiden määrää useilla kymmenillä. Nollakuitusedimentin muodostumiseen ja kiintoaineen leviämiseen on mahdollisesti vaikuttanut vastaanottavan vesistön virtausolosuhteet.

3. BIOKAASUPROSESSI

Biokaasuprosessi on anaerobinen prosessi, jossa mikrobit hajottavat ja hyödyntävät orgaanista ainetta tuottaen samalla biokaasua. Suurin osa biokaasusta on metaania (CH_4), noin 50–75 % tilavuudesta. Toinen biokaasun pääkomponentti on hiilidioksidi (CO_2), noin 25–50 %. Biokaasu sisältää myös vesihöyryä sekä jonkin verran typpeä (N_2) ja rikkivetyä (H_2S). Prosessiin syötettävän biomassan ominaisuuksien mukaan biokaasussa voi olla myös pieniä määriä ammoniakkia (NH_3) Biokaasun lisäksi prosessista muodostuu mädätysjäännöstä eli mädätettä. (Wellinger et al. 2013)

Biokaasuprosessissa syötteen orgaanisten yhdisteiden kemiallinen energia säilyy pääasiassa muodostuvaan metaaniin sitoutuneena. Biokaasuprosessi ei juurikaan tuota lämpöä verrattuna aerobiseen hajotukseen. Kemiallisen energian säilymisen käänköpuolena anaerobisessa hajotuksessa on prosessin ulkopuolisen lämmityksen tarve. (Al Seadi et al. 2008).

Anaerobinen käsittely biokaasuprosessissa on vakiintunut menetelmä jätevedenpuhdistamoiden lietteiden, maatalouden ja teollisuuden orgaanisten jätteiden sekä kunnallisen jätehuollon biojätteen käsittelyssä (Scarlat et al. 2018). Jätteiden lisäksi biokaasuprosessin syötteenä voidaan kasvattaa energia kasveja, kuten maissia, heinää tai juurikaskasveja (Wellinger et al. 2013).

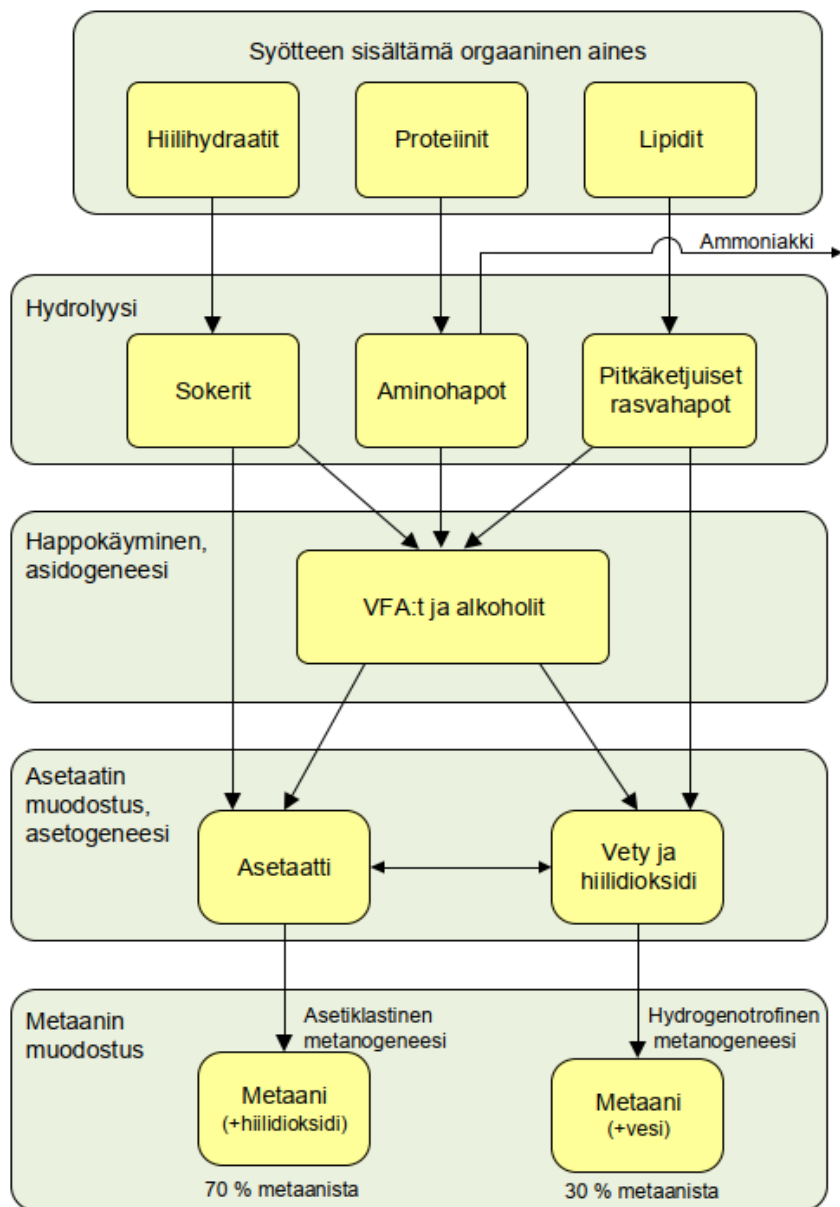
Biokaasun voidaan puhdistuksen jälkeen hyödyntää lämmön ja sähkön tuotannossa. Hiilidioksidia poistamalla biokaasu voidaan jalostaa maakaasua vastaavaksi tuotteeksi ja käyttää esimerkiksi liikennepolttoaineena tai syöttää maakaasuverkkoon. (Al Seadi et al. 2008) Mädätteen ominaisuudet määräytyvät suurelta osin syötteen ominaisuuksien ja laadun mukaan. Mädätettä voidaan hyödyntää lannoitteena, jos sen patogeeni ja haitta-aine pitoisuudet ovat riittävän matalat. Mädätettä voidaan käyttää myös maanparannusaineena tai kuivattuna voimalaitoksen sivupolttoaineena (Wellinger et al. 2013)

3.1 Anaerobisen hajotusprosessin mikrobiologia

Anaerobisen hajotusprosessissa orgaaniset makromolekyylit pilkotaan ja muunnetaan välituotteiden kautta biokaasuksi (kuva 2). Hajotukseen osallistuu mikrobiyhteisö. Prosessin erivaiheista vastaavat omat mikrobiryhmänsä. Edeltävän vaiheen mikrobien aineenvaihduntatuotteet ovat substraatteja seuraavan vaiheen mikrobeille. Hajotuspro-

sessin vaiheet ovat hydrolyysi, asidogeneesi, asetogeneesi ja metanogeneesi. Biokasvureaktorissa hajotuksen erivaiheita tapahtuu ajallisesti rinnakkain. Hajotusprosessin metaanintuottonopeuden määrittää hitaimman vaiheen nopeus. (Al Seadi et al. 2008)

Hydrolyysi on anaerobisen hajotusprosessin ensimmäinen vaihe. Siinä hydrolyyttiset mikrobit erittävät entsyymejä, jotka pilkkovat suuria orgaanisia molekyylejä pienempiin osiin. Mikrobisolut pystyvät ottamaan näitä pienempiä molekyylejä sisälleen ja hajottamaan niitä edelleen. Hiilihydraatteja pilkkovat sokereiksi muun muassa sellulaasi, sellulobiaasi, xylanaasi ja amylaasi entsyymit. Proteaasit hajottavat proteiineja aminohapoiksi ja lipaasit vastaavasti rasvoja pitkäketjuisiksi rasvahapoiksi ja glyserolia. (Al Seadi et al. 2008) Korkean kiintoainepitoisuuden tai monimutkaisen rakenteen omaavien syötteiden anaerobisessa hajotuksessa hydrolyysi on prosessin hitain vaihe (Neumann et al. 2016). Hankalasti hydrolysoitavia ovat esimerkiksi kasviperäiset syötteet, jotka sisältävät selluloosaa, hemiselluloosaa ja ligniiniä (Al Seadi et al. 2008).



Kuva 2. Anaerobinen metaanintuotto prosessi välivaiheineen (muokattu Al Seadi et al. 2008)

Asidogeneesissä eli happokäymisessä fermentoivat mikrobit hajottavat hydrolyysissä pilkotut molekyylit edelleen pienempään muotoon. Asidogeneesissä muodostuu lyhyt-ketjuisia haihtuvia rasvahappoja (Volatile fatty acids, VFA), alkoholeja sekä pieniä molekyylisiä yhdisteitä, kuten hiilidioksidi (CO_2), vetyä (H_2) ja ammoniakkia (NH_3). Asetaatti, hiilidioksidi ja vety ovat suoraan metanogeneesin syötteitä (kuva 2). Suurin osa asidogeneesi-vaiheen tuotteista on asetaattia pidempiä ketjuisia hiilivetyjä, kuten propionihappo, voiappo ja alkoholit. (Wellinger et al. 2013)

Asetogeneesissä VFA:t ja alkoholit hapetetaan anaerobisesti asetaatiksi, hiilidioksidiksi ja vedyksi eli metanogeneesin lähtöaineiksi. Asetogeeniset mikrobit ovat herkkiä ympäristönsä vetypitoisuuden kohoamiselle. Niiden toiminta inhiboituu, jos vedyn osapaine nousee liiaksi. Asetogeenit ovat symbioosissa vetyä metaanintuotannossa kuluttavien hydrogenotrofisten metanogeenien kanssa (Al Seadi et al. 2008)

Metanogeneesi on biokaasua tuottavan anaerobisen hajotusprosessin viimeinen vaihe, jossa tuotetaan metaania. Metaania muodostuu kahta reittiä. Asetaattia lähtöaineena käyttävät asetiklastiset metanogeenit tuottavat metaania ja hiilidioksidia. Hydrogenotrofiset metanogeenit käyttävät metaanin muodostamiseen vetyä ja hiilidioksidia. Samalla syntyy myös vettä. (Gerardi 2003) Suurin osa metaanista muodostuu astiklastista reittiä pitkin, arviolta noin 70 %. Loput noin 30 % muodostuu hydrogenotrofista reittiä (Al Seadi et al. 2008).

Metaaninmuodostus reaktiot eivät vapauta yhtä paljon energiaa kuin hajotusketjun edellisten vaiheiden reaktiot. Tämän vuoksi metanogeenit kasvavat hitaammin kuin aiempien vaiheiden mikrobit. Metanogeneesi onkin useimmiten hajotusketjun rajoittavavaihe. (Rittmann & McCarty 2001) Asetiklastiset metanogeenit ovat tämän vaiheen mikrobeista hitaimmin kasvavia. Niiden generaatioaika on noin 2–12 vuorokautta. Metanogeeniset mikrobit luokitellaan kuuluvaksi arkkeihin. Ne ovat herkkiä useiden rasvahappojen korkeille pitoisuuksille. (Gerardi 2003)

3.2 Biokaasuprosessin operointi

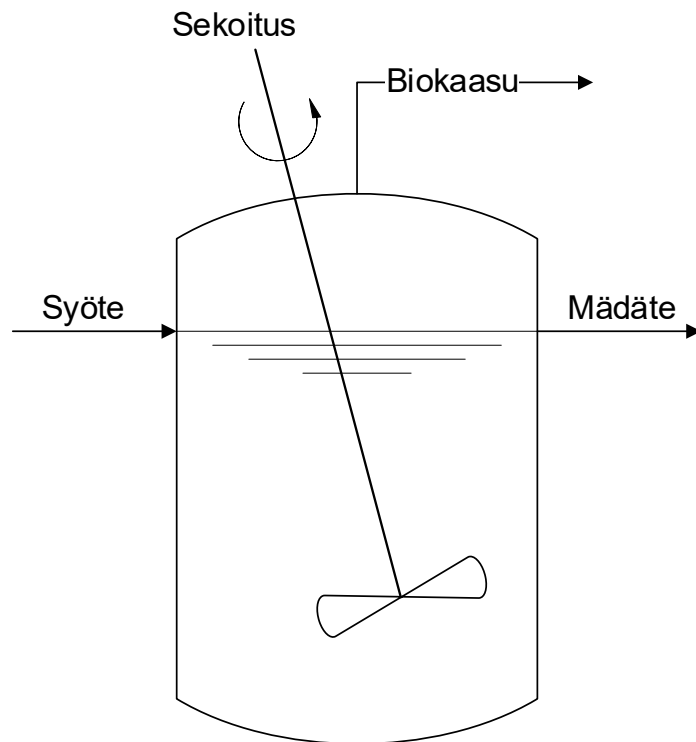
Biokaasulaitoksen suunnittelun lähtökohtana ovat käsiteltävän syötteen biologiset ja kemialliset ominaisuudet. Ne ohjaavat reaktorityypin valintaa. Biokaasureaktorin koon määrittää syötteen määrä tai biokaasun tuotantotavoite. Prosessitekniset valinnat ovat pohjana toimivalle biokaasulaitokselle. (Wellinger et al. 2013)

3.2.1 Biokaasuprosessien jaottelu

Biokaasuprosesseja jaotellaan syötteensiirtotekniikan, reaktorin sekoituksen ja syöttöperiaatteen perusteella. Syötteen kuiva-aine (Total Solids, TS) pitoisuuden perusteella biokaasuprosessit jaetaan yleisesti märkä- ja kuivaprosesseihin. Märkäprosessin TS-pitoisuus on tavallisesti 5–12 % Kuivaprosesseissa TS-pitoisuus on yleensä yli 15–20 % (Jain et al. 2015), tyypillisesti noin 30–40 % (Wellinger et al. 2013) Käytännössä jaottelu perustuu syötteen pumpattavuuteen. Jos syöte on pumppauskelpoista, voidaan puhua

märkäprosessista tai märkämädätyksestä. Mikrobiologinen hajotusprosessi tapahtuu kuitenkin aina vesiympäristössä. (Al Seadi 2008)

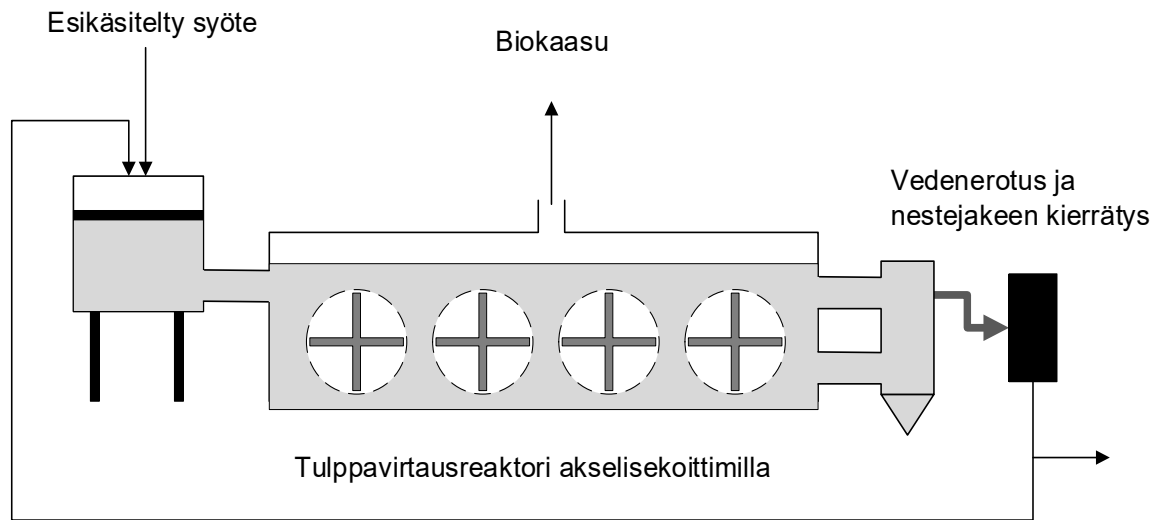
Märkäprosessit ovat pääsääntöisesti täyssekoitteisia reaktoreita (Completely Stirred Tank reactor, CSTR) (kuva 3). Märkäprosessin syötteen korkea vesipitoisuus mahdollistaa pumppaamalla tehtävän syötön ja poiston sekä tehokkaan sekoittamisen. Märkäprosessin tyypillisiä syötteitä ovat esimerkiksi kunnallisten ja teollisuuden jätevedenpuhdistamoiden lietteet sekä lietelanta. (Wellinger et al. 2013) Märkäprosessi on vakiintunutta pitkään käytössä ollutta tekniikkaa. Sen etuna on tarkempi prosessin ohjaus kuin kuivaprozessissa, koska reaktorin sisältö on helpommin sekoitettava (Kothari et al. 2014).



Kuva 3. Märkämädätykseen käytettävä CSTR-tyyppinen täyssekoitteinen biokaasureaktori (muokattu Abbasi 2012).

Kuivaprozessi voi olla jatkuvatoiminen tai panostoiminen. Jatkuvatoiminen prosessi toteutetaan tavallisesti tulppavirtausperiaatteella (kuva 4). Kuivaprozessin tavallisia syötteitä ovat esimerkiksi kiinteä biojäte, kuiva-lanta ja energiakasvit. Syötteen viipymä reaktorissa on yleensä kuivaprozesseissa pidempi kuin märkäprozesseissa. Kuivaprozessit eivät ole mekaanisesti kovin alttiita syötteen puun-, metallin- ja muovinkappaleiden sekä kivien aiheuttamille häiriöille. (Wellinger et al. 2013) Syötteen korkean TS-pitoisuuden johdosta, kuivaprozessin etuna on myös pienempi reaktoritilavuuden tarve, verrattuna märkäprozessiin. Kuivaprozessi tarvitsee myös vähemmän lämmitysenergiaa kuin

märkäprosessi, koska syötteessä ei ole niin paljon vettä lämmitettävänä. (Kothari et al. 2014)



Kuva 4. *Jatkuvatoiminen tulppavirtausreaktori kuivamädätykseen (muokattu Fagbohunge et al. 2015)*

3.2.2 Syötteen ominaisuudet

Biokaasuprosessin syötteenä voidaan käyttää orgaanista ainetta (Volatile Solids, VS) sisältäviä massoja. Syötteen kuiva-aine sisältää orgaanista ja epäorgaanista ainetta. Mikrobin kasvu perustuu syötteen yhdisteiden sisältämään energiaan sekä syötteestä saataviin ravinteisiin. Syötteen pitää sisältää pääravinteita (makroravinteita) eli hiiltä, typpeä, fosforia ja rikkiä. Näiden lisäksi mikrobit tarvitsevat hivenaineita ja vitamiineja (mikroravinteita) muun muassa entsyymitoiminnassaan. Ravinteiden tulee olla liukoisessa muodossa, jotta mikrobit pystyvät niitä hyödyntämään. Pääosa mikrobeista tarvitsee typen ammonium-muodossa (NH_4^+-N) ja fosforin fosfaatti-muodossa (HPO_4^--P). (Gerardi 2003)

Syötteessä tulee olla hiiltä ja typpeä mikrobin kasvulle sopivassa suhteessa (C:N-suhde) Jos typpeä on liian vähän, se on kasvua rajoittava tekijä. Jos sitä on taas liian paljon voi reaktorin ammoniakkipitoisuus nousta prosessia inhiboivalle tasolle. (Yen & Brune 2007) Optimaalinen C:N-suhde on prosessi kohtainen. Siihen vaikuttavat syötteen ominaisuudet ja prosessin olosuhteet. Hiilen ja typen biosaatavuudet voivat vaihdella sen mukaan, mihin yhdisteisiin ne ovat sitoutuneina syötteessä. Samoin orgaanisen aineen hajoamisaste prosessissa vaikuttaa mikrobeille tarjolla olevan hiilen ja typen määrään sekä tätä kautta niiden suhteeseen. Kirjallisuudessa biokaasuprosessille sopivaksi C:N-suhteeksi on arvioitu noin 10:1–30:1 ja suotuisimmaksi 15:1–25:1. (Gerardi 2003; Schnürer & Jarvis 2009).

Metanogeenien toiminnalle tärkeitä hivenaineita ovat rauta, nikkeli, kupari ja molybdeeni. Niitä tarvitaan asetaatin muuttamisessa metaaniksi. Samoin metanogeenit tarvitsevat entsyymitoiminnassaan myös seleeniä ja volframia. (Gerardi 2003; Schnürer & Jarvis 2009) Syötteeseen tulee lisätä siitä puuttuvia ravinteita, jotta anaerobinen hajotus voisi tapahtua mahdollisimman tehokkaasti. Jotkin syötteen sisältämistä ravinteista voivat olla sellaisessa muodossa, että ne ovat heikosti mikrobien saatavilla. Tällöin voi olla tarpeellista lisätä prosessiin tarvittavia ravinteita helposti biosaatavassa muodossa. (Wellinger et al. 2013). Etenkin yksipuolista syötettä, kuten teollisuuden jätevesiä tai kasviperäisiä syötteitä, käsittelevissä biokaasuprosesseissa hivenaineiden puute voi aiheuttaa prosessihäiriöitä (Gerardi 2003; Schnürer & Jarvis 2009).

3.2.3 Kuormitus ja viipymä

Biokaasuprosessin pääasialliset operointiparametrit ovat orgaaninen kuormitus sekä viipymä. Kuormituksella (Organic Loading Rate, OLR) tarkoitetaan tietyssä ajassa prosessiin syötettävän orgaanisen aineen eli VS:n määrä suhteessa reaktoritilavuuteen (yhtälö 1). (Al Seadi et al. 2008)

$$OLR = m * \frac{c}{V} = [kg/d * m^3], \text{ jossa} \quad (1)$$

m = syötetty massa aikayksikköä kohti (kg/d)

c = syötteen VS-pitoisuus (%)

V = reaktoritilavuus (m^3)

Prosessille sopivaan OLR:ään vaikuttaa syötteen orgaanisen aineen pitoisuus ja hajoamisnopeus anaerobisessa prosessissa. Jotta syötteen biokaasupotentiaali pystyttäisiin hyödyntämään mahdollisimman hyvin, pitäisi syötteen viipyä reaktorissa pitkän aikaa. Tämä vaatisi suurta reaktoritilavuutta, johtuen myös matalaan OLR:ään ja epätaloudellisen suuriin laitoksiin. Biokaasureaktorin suunnittelussa ja mitoituksessa haetaan toimivaa kompromissia hajoamiselle riittävän viipymän ja taloudellisesti järkevän kokoisien laitosten mahdollistavan OLR:n välillä. (Al Seadi et al. 2008) OLR on tärkeä prosessin hallinnan parametri etenkin reaktoreilla, joita syötetään jatkuva- tai puolijatkuvatoimisesti. Ylikuormitus voi johtaa prosessin epätasapainoiseen toimintaan. (Abbasi 2002)

Sekoituksella varustetuille reaktoreille suositellaan OLR:ää välillä 3,2–7,2 kgVS / m^3 /d. (Gerardi 2003) Syötteen matala VS-pitoisuus voi olla rajoittava tekijä prosessin kuormituksessa esimerkiksi vesipitoisia jätevedenpuhdistamolietettä käsiteltäessä. Salmela & Kymäläinen (2014) raportoivat suomalaisten lietemädättämöiden OLR-arvojen olevan

välillä 1,1–2,2 kgVS /m³/d. Biojätteiden ja lietteiden yhteismädätyksessä märkäprosessien OLR on tyypillisesti 4–5 kgVS /m³/d (Kymäläinen & Pakarinen 2015) Korkea OLR saavutetaan tavallisesti vain kuivämädätys reaktoreilla ja energiakasvisyötteellä. Tällöin OLR voi olla jopa 9,7 kgVS /m³/d (Braun et al. 2010)

OLR:n lisäksi, toinen biokaasureaktorin toimintaa kuvaava parametri on syötteen viipymä. Viipymäaika tai hydraulinen viipymäaika (HRT) on se laskennallinen aika, joka kuluu reaktorin sisällön korvaamiseen. Kun reaktorissa on lietteen takaisin kierrätys, viipymä ilmoitetaan kiintoaineen viipymänä prosessissa (Solid Retention Time, SRT). Tällöin SRT on pidempi kuin HRT. Prosessin HRT:hen vaikuttaa syötteen koostumus ja prosessin lämpötila. (Schnürer & Jarvis 2009)

HRT lasketaan reaktoritilavuuden ja päivittäisen syöttötilavuuden suhteena (kaava 2)

$$HRT = \frac{V_r}{V_s} = \left[\frac{m^3}{m^3/d} \right] = [d], \text{ jossa} \quad (2)$$

V_r = reaktorin tilavuus (m³)

V_s = reaktorin syötön määrä vuorokaudessa (m³/d) (Al Seadi et al. 2008)

HRT:n tulee olla riittävän pitkä, jotta prosessiin syötetty orgaaninen materiaali ehtii hajota tarkoituksen mukaisesti, tuottaen mahdollisimman hyvin metaania. HRT ei saa olla lyhyempi kuin prosessin mikrobien kahdentumisaika, jotta mikrobipopulaatio ei pienene ja metaanintuotto laske. Uutta prosessia suunniteltaessa voidaan tarvittava reaktoritilavuus määrittää, kun tiedetään päivittäin käsiteltävän syötteen määrä ja hajoamisnopeus sekä tavoiteltava HRT Biokaasuprosessien HRT:t voivat olla esimerkiksi välillä 12–40 d. Pitkä HRT vaaditaan hitaasti hajoavilla syötteillä, kuten kuitumaisilla kasvibiomassoilla ja kuivilla lannoilla. (Al Seadi et al. 2008)

3.2.4 Olosuhteet

Lämpötila on yksi biokaasuprosessin merkittävimmistä olosuhdetekijöistä. Korkeamassa lämpötilassa mikrobien aineenvaihdunta on vilkkaampaa ja entsyymien aktiivisuus on korkeampi. Mikrobit jaetaan optimaalisen kasvulämpötilansa mukaan psykrofiilisiin (< 10 °C), mesofiilisiin (20–40 °C) ja termofiilisiin (50–65 °C) mikrobeihin (Abbasi 2012). Mesofiilissä biokaasureaktoreissa prosessi lämpötila on tavallisesti 35–43 °C ja termofiilisten 50–55 °C. Tiettyä absoluuttista lämpötilaa tärkeämpää prosessin operoinnissa on lämpötilan tasaisuus. Erityisesti metanogeeniset mikrobit ovat herkkiä lämpötilan vaihtelulle. (Appels et al. 2008) Tasaisen lämpötilan ylläpitäminen vaatii muun muassa reaktorin sisällön toimivaa sekoitusta (Gerardi 2003).

Termofiilisen prosessin etuina, verrattuna mesofiiliseen prosessiin, ovat anaerobisen hajotuksen tehokkuus ja parempi hygienisointitulos. Prosessin tehokkuus mahdollistaa korkeamman OLR:n, lyhyemmän käsittelyajan ja pienemmän reaktoritilavuuden. (Schnürer & Jarvis 2009) Termofiilinen prosessi on kuitenkin mesofiilistä tarkempi operoitava. Se on herkempi olosuhdemuutoksille, kuten pH:n ja lämpötilan vaihteluille. Samoin termofiilinen prosessi on alttiimpi erilaisille inhiboiville tekijöille, kuten ammoniakille ja syötteen sisältämille toksisille aineille. (Al Seadi et al. 2008)

Lämpötilan lisäksi pH on tärkeä olosuhdetekijä anaerobiselle hajotukselle. Se vaikuttaa mikrobien toimintaan sekä prosessissa muodostuvien yhdisteiden, kuten ammoniakkin, sulfidin ja haihtuvien orgaanisten happojen tasapainoon neste- ja kaasufaasien välillä (Al Seadi 2008) Prosessin mikrobiryhmällä on oma aktiivisuudelle suotuisa pH-alue. Metanogeenit ovat herkkiä pH:n suhteen. Niiden optimi pH on lähellä neutraalia alkaen välillä 6,5–7,2. Asidogeeniset mikrobit ovat toimintakykyisiä huomattavasti laajemmalla pH-alueella 4,0–8,5 (Appels et al. 2008). Biokaasun tuottamiselle hyvä pH-alue on mesofiilissä prosessissa noin 6,5–8 (Al Seadi et al. 2008).

3.2.5 Prosessin inhibitio

Eri yhdisteiden on todettu inhiboivan biokaasuprosessin mikrobien toimintaa (Chen et al. 2008). Nämä aineet voivat tulla prosessiin syötteen mukana tai muodostua syötteen hajotuksen tuloksena. Yleispäteviä kynnysarvoja eri aineille on hankala määrittää. (Al Seadi et al. 2008) Yksittäisen aineen aiheuttamaan häiriöön vaikuttaa sen konsentraatio reaktorissa, prosessin HRT, lämpötila, pH, yhteisvaikutus muiden inhibiittoreiden kanssa sekä hajotusketjusta vastaavan mikrobikonsortion koostumus ja mahdollinen adaptoituminen kyseisen aineen läsnäoloon. (Schnürer & Jarvis 2009)

VFA:n muodostuminen asidogeneesissä vaikuttaa biokaasuprosessin pH:hon laskevasti. Vakaassa prosessissa tämä tasapainottuu VFA:n muuttamisella metaaniksi sekä metanogeneesissä muodostuvalla alkaliteetilla. (Gerardi 2003) Prosessin pH tasapainotuu pääasiassa hiilidioksidi-bikarbonaatti –puskurilla eli kaasufaasin hiilidioksidin osapaineen ja nestefaasin bikarbonaatti konsentraation välisellä tasapainiolla. (Appels 2008)

VFA:n kertymistä biokaasuprosessiin pidetään indikaattorina prosessin epätasapainosta. Kertyminen voi johtua prosessin orgaanisesta ylikuormituksesta tai metanogeenien toimintaa häiritsevästä inhibitiosta. (Madsen et al. 2011) Yksittäisistä rasvahapoista

propionihapon tai voihapon kertymisen katsotaan olevan selkeä merkki prosessin epätasapainoisesta toiminnasta (Gerardi 2003). Tasapainoisen toiminnan VFA-pitoisuuden ylärajaksi on ehdotettu noin 3,2–3,7 g COD/l (Cook et al. 2017; Ferrer et al. 2010)

Sellu- ja paperiteollisuuden jätevirroissa on usein rikkiyhdisteitä korkeina pitoisuuksina (Kamali et al. 2016). Tämä mahdollistaa sulfaatinpelkistäjäbakteerien toiminnan. Ne kilpailevat anaerobisen hajotusketjun mikrobien kanssa substraateista, kuten asetaatista, propionihaposta, voihaposta ja vedystä. Pelkistyksessä muodostuvien sulfidien, kuten vetysulfidin on todettu olevan myrkyllinen useille mikrobiryhmille. (Appels et al. 2008)

Puuta käsittelevien teollisuusprosessien jätevedet sisältävät puun uuteaineita. Näistä ainakin hartsihapot, terpenttiinit ja tanniinit (parkkihapot) sekä pitkäketjuiset rasvahapot (Long Chain Fatty Acids, LCFA) voivat inhiboida biokaasuprosessia. (Sierra-Alvarez et al. 1994) Näiden yhdisteiden poolittomuus tekee niistä toksisia metanogeenisille mikrobeille. Uuteaineiden haitallisuuteen biokaasuprosessille vaikuttaa myös niiden hajoavuus. Heikosti hajoavat aineet kertyvät prosessissa, jolloin pitoisuus voi nousta prosessia häiritsevälle tasolle. (Meyer & Edwards 2014)

Sellu- ja paperiteollisuuden jätevesien sisältämistä yhdisteistä on biokaasuprosessia haittaaviksi aineiksi listattu myös ligniini ja sen johdannaiset sekä kloorifenolit ja kloroformi (Sierra-Alvarez et al. 1994). Aldehydiryhmiä ja poolittomia substituentteja sisältävät ligniiniyhdisteet ovat metanogeenille selkeästi myrkyllisiä (Chen et al. 2008).

Sellunkloorivalkaisussa syntyy kloorattuja hiilivetyjä eli AOX-yhdisteitä (Adsorbable Organic Halides) (Ojanen 2001). Kloorifenolit häiritsevät mikrobien solukalvon protonigradienttia, jolloin solujen energiansiirto heikkenee. (Chen et al. 2008) Kloroformi ja muut alifaattiset klooratut hiilivedyt ovat mikrobeille vahvasti myrkyllisiä. Ne muodostavat hajotessaan reaktiivisia ja myrkyllisiä välituotteita. Anaerobisen hajotusketjun mikrobit voivat sopeutua syötteen kloorattuihin alifaattisiin hiilivetyihin. Siedetty pitoisuus voi nousta moninkertaiseksi. (Chen et al. 2008)

Syötteen mahdollisesti sisältämät metallit, kuten rauta, sinkki, kupari, kromi, mangaani, molybdeeni, nikkeli ja seleeni sekä metalli-kationit, kuten natrium (Na^+), kalium (K^+), magnesium (Mg^{2+}) ja kalsium (Ca^{2+}) ovat mikrobien kasvulle tärkeitä hivenaineita. Sopivina pitoisuuksina ne edistävät mikrobien kasvua. Hajoamattomina aineina metallit voivat kertyä reaktoriin ja niiden pitoisuudet voivat nousta haitalliselle tasolle. Raskasmetallit, kuten lyijy, elohopea, kadmium ja uraani, ovat myrkyllisiä mikrobeille. (Schnürer &

Jarvis 2009) Metallien pitoisuuden haitallisuuteen tai hyödyllisyyteen mikrobeille vaikuttaa metallien kokonaispitoisuus, metallien kemiallinen muoto sekä reaktorisäädön pH ja redox-potentiaali (Chen et al. 2008).

Typpeä sisältävien syötteiden, kuten proteiinien ja urean, hajotessa biokaasuprosessissa muodostuu ammoniakkia ja ammoniumia. Ammoniakin on havaittu olevan haitallista mikrobeille. Se läpäisee mikrobien solukalvon, häiritsee solun protonitoimintaa sekä hankaloittaa solun kaliumin saantia. (Appels et al. 2008) Ammoniakki ja ammonium ovat biokaasuprosessissa tasapainotilassa, johon vaikuttaa lämpötila, pH ja hiilidioksidin osapaine. Lämpötilan tai pH:n nousu siirtävät tasapainoa ammoniakin suuntaan. Paineen nousu laskee reaktorin ammoniakkipitoisuutta. (Nielsen & Angelidaki 2008) Ammoniakkiihbitio on yksi yleisimpiä ongelmia biokaasulaitoksilla (Zhang & Angelidaki 2015)

3.3 Syötteen esikäsittely

Lignoselluloosaa sisältävien syötteiden hajoamisen nopeuttamiseksi ja metaanin tuoton lisäämiseksi on tutkittu paljon erilaisia esikäsittely vaihtoehtoja (Elliot & Mahmood 2007; Veluchamy & Kalamdhad 2017). Lignoselluloosa on rakenteensa vuoksi hitaasti biohajoava. Lignoselluloosassa kiteinen selluloosa on sitoutunut tiukasti hemiselluloosan ja ligniinin muodostamaan rakenteeseen. (Veluchamy & Kalamdhad 2017) Lignoselluloosan hydrolyyttinen pilkkominen on mikrobeille haastavaa. Tähän vaikuttaa selluloosapolymerien korkea järjestäytyneisyys eli kiteisyysaste, polymeeriketjujen pituus eli polymerisaatioaste, rakenteen pieni kontaktipinta-ala entsyymeille sekä lignoselluloosan ligniinipitoisuus. (Hendriks & Zeeman 2009) Esikäsittelyn tarkoituksena on rikkoa rakenne, jolloin polymeerit ovat paremmin hydrolysoivien entsyymien pilkottavina. Esikäsittelymenetelmä ei saisi tuottaa biokaasuprosessia häiritseviä yhdisteitä. Sen tulisi myös mahdollistaa tarvittaessa ligniinin talteen ottaminen ja olla taloudellisesti kannattava (Brodeur et al. 2011)

Esikäsittelymenetelmät voidaan jakaa fysikaalisiin, kemiallisiin ja biologisiin menetelmiin. Niiden hydrolyysiä edistävä vaikutus perustuu esimerkiksi selluloosan kiteisyyden vähenemiseen, hemiselluloosan liuottamiseen ja ligniinin polymeeriketjujen katkomiseen. Esikäsittelyssä voidaan käyttää myös erilaisia menetelmien yhdistelmiä (Veluchamy & Kalamdhad 2017)

Fysikaalisiin menetelmiin kuuluvat mekaaniseen työstämiseen ja lämpötilan nostamiseen perustuvat käsittelymenetelmät. Mekaanisessa esikäsittelyssä lignoselluloosapitoisen biomassan hajotetaan pienempiin osiin esimerkiksi murskaavilla tai leikkaavilla me-

netelmillä (Amin et al. 2017). Näitä menetelmiä ovat esimerkiksi erilaiset myllyt sekä ulträäneen, elektrohydrolyysiin ja korkeapainehomogenointiin perustuvat tekniikat (Veluchamy & Kalamdhad 2017). Mekaaninen esikäsittely pienentää syötteen partikkelikokoa ja katkoo rakennepolymeeriketjuja. Mekaaninen esikäsittely nostaa useissa tapauksissa syötteen hydrolysoitumisastetta 5–25 % ja lyhentää syötteen tarvitsemää viipymää biokaasuprosessissa. (Hendriks & Zeeman 2009) Mekaaniset menetelmät eivät tuota mikrobeja inhiboivia kemiallisia yhdisteitä kuten furfuraaleja. Mekaanisen käsittelyn energian tarve tulee huomioida esikäsittelyn kannattavuutta arvioitaessa. (Amin et al. 2017)

Lämpöesikäsittelyssä lignoselluloosapitoista massaa lämmitetään esimerkiksi höyryllä, nestemäisellä vedellä tai mikroaalloilla. Lämpöesikäsittely avaa lignoselluloosan rakennetta lisäten hydrolyysientsyymeille altista kontaktipinta-alaa. Hemiselluloosan liukoistuminen alkaa noin 150–180 °C lämpötilassa ja ligniinin hieman tätä korkeammassa lämpötilassa. (Hendriks & Zeeman 2009) Käsittelyssä vapautuvat orgaaniset hapot katalysoivat selluloosan ja hemiselluloosan hydrolysoitumista (Amin et al. 2017). Etenkin happamissa olosuhteissa lämpökäsittelyssä muodostuu hemiselluloosan ja ligniinin johdannaisia fenoleita ja heterosylisiä yhdisteitä, kuten furfuraalia ja hydroksimetyylifurfuraalia (HMF), jotka voivat inhiboida biokaasuprosessia. Prosessin mikrobit voivat adaptoitumisen myötä kyetä hajottamaan myös näitä yhdisteitä. (Zheng et al. 2014)

Höyryräjäytysesikäsittelyssä käsiteltävän massan lämpötila nostetaan nopeasti noin 160–260 °C:seen muutamaksi minuutiksi. Samalla paine nousee suljetussa käsittelyastiasissa noin 500–5000 kPa:iin. Käsittelyn lopussa paine vapautetaan äkillisesti ja massaa jäähdytetään. Tällöin biomassan kuitujen välissä oleva vesi höyrystyy ja laajenee nopeasti. Tämä erottelee kuituja toisistaan sekä rikkoo soluseinien rakennetta. (Amin et al. 2017) Hydrotermolyyssissä käytetään höyryn sijaan nestemäistä vettä. Käsittelyn lämpötila ja paine saavat hemiselluloosan liukoistumaan ja irtoamaan lignoselluloosan rakenteesta. Näin hydrolyysientsyymit pääsevät paremmin pilkkomaan selluloosan polymeerejä. (Zheng et al. 2014) Hydrotermolyyssissä liukoistuneiden yhdisteiden konsentraatiot ovat matalampia kuin höyryräjäytysmenetelmää käytettäessä. Tämä koskee myös biokaasuprosessia inhiboivia yhdisteitä. (Hendriks & Zeeman 2009)

Kemiallinen esikäsittely voidaan toteuttaa muun muassa happo- tai emäshydrolyysillä. Niissä käytetään voimakkaita happoja ja emäksiä itse käsittelyyn ja sen jälkeiseen neutralointiin. Ne eivät vaadi erityisiä lämpötila- tai paineolosuhteita. (Veluchamy & Kalamdhad 2017) Sellu- ja paperiteollisuudessa natriumhydroksidia käytetään lignoselluloosapitoisen raaka-aineen käsittelyyn. Muita soveltuvia emäksiä ovat esimerkiksi kaliumhydroksidi, kalsiumoksidi ja ammoniakkivesi. (Zheng 2014)

Lignoselluloosapitoiseen biomassaan lisätty emäs turvottaa lignoselluloosan rakennetta avaten kuituja. Emäskäsittely katkoo ligniiniketjua sekä ligniinin sidoksia selluloosan ja hemiselluloosan kanssa. Emäs myös liukoistaa hemiselluloosan ja osan ligniiniä sekä vähentää selluloosan polymeroitumisastetta. Nämä parantavat selluloosan hydrolysoitumista. (Amin et al. 2017; Zheng 2014)

Happoesikäsittely voidaan toteuttaa matalassa lämpötilassa väkevilla happopitoisuuksilla esimerkiksi 40 °C ja 30–70 % tai laimeammilla liuoksilla korkeammassa lämpötiloissa esimerkiksi 230 °C ja 0,1 %. Laimeaan happokäsittelyyn soveltuvia kemikaaleja ovat esimerkiksi epäorgaanisista hapoista rikki-, typpi-, ja suolahappo sekä orgaanisista etikka- ja maleiinihappo. (Zheng 2014) Happokäsittely liukoistaa hemiselluloosan, jolloin selluloosakuidut ovat alttiimpia hydrolysoivien entsyymien vaikutukselle. Happamissa olosuhteissa liukoistunut hemiselluloosa saattaa hydrolysoitua biokaasuprosessia inhiboiviksi furfuraaleiksi. Käsittelyssä mahdollisesti liukoistuneet ligniinin johdannaiset inhiboivat myös biokaasuprosessia. (Hendriks & Zeeman 2009) Väkevät happoliuokset ovat myrkyllisiä ja syövyttäviä. Niiden käsittely ja kierrätys vaativat erityismateriaaleja ja energiaa. (Zheng 2014)

Kemiallinen esikäsittely voidaan tehdä myös hapettavilla menetelmillä, kuten otsonointi, märkähapetus ja peroksidi hapetus. Menetelmien käytännön sovellutuksia rajoittaa niiden aiheuttama korroosio ja korkea energian kulutus. (Veluchamy & Kalamdhad 2017) Selluloosaa voidaan liuottaa lignoselluloosasta myös Ioninesteellä. Menetelmän etuja ovat lämpökäsittelyjä alhaisempi prosessilämpötila 90–130 °C ja liuottimen lähes täydellinen kierrätettävyyys prosessissa. Menetelmä on suhteellisen uusi, joten tutkittua tietoa käytettyjen kemikaalien haitallisuudesta ja niiden talteenoton vaatimuksista ei ole kovin paljoa. Menetelmän arvioidaan olevan myös kallis. (Zheng et al. 2014)

Biologisiin esikäsittelymenetelmiin kuuluvat mikrobeilla ja entsyymeillä tehtävät esikäsittelyt. Esikäsittelyyn sopivia mikrobeja ovat esimerkiksi puuta hajottavat sienet (Veluchamy & Kalamdhad 2017) ja märehitijöiden pötsin mikrobit (Kamali et al. 2016). Mikrobeilla tehtävän käsittelyn etuja ovat voivat olla fysikaalisia ja kemiallisia menetelmiä matalampi lämpötila ja vähäisempi kemikaalien tarve. Biologisen käsittelyn heikkoutena on sen hitaus verrattuna kemiallisiin ja fysikaalisiin käsittelyihin. Tämä johtaa suureen tilan tarpeeseen. (Amin et al. 2017; Veluchamy & Kalamdhad 2017)

Lignoselluloosapitoisen massan hydrolyysia voidaan tehostaa lisäämällä prosessiin hydrolaasientsyymejä, kuten sellulaasia ja hemisellulaasia. Useissa tapauksissa entsyymiliäyksen vaikutus biokaasun tuottoon on vähäinen ja kustannukset ovat korkeat. (Zheng et al. 2014) Yksi biologisen esikäsittelyn muoto on mikroaerobinen käsittely. On havaittu,

että rajoitettu hapen saanti aktivoi joitain hydrolyysivaiheen mikrobeja. Käsittelyn biokasun tuottoa lisäävä vaikutus perustuu mahdollisesti mikrobikonsortion tasapainon muutokseen uusissa olosuhteissa. (Amin et al. 2017)

4. MATERIAALIT JA MENETELMÄT

Työssä tutkittiin sellutehtaalta peräisin olevan sedimentoituneen nollakuidun käsittelyä biokaasuprosessissa sekä muodostuvan mädätteen ominaisuuksia.

4.1 Kohdealue ja syötteen ominaisuudet

Tampereella suunnitellaan uutta Hiedanrannan asuinalueita käytöstä poistuvalla Lielahden teollisuusalueelle. Alueen merkittävin teollinen toimija on ollut 1910-luvulta 2008 vuoteen asti toiminut sellutehdas. (Ekman et al. 2016) Tehtaassa käytettiin sulfiittiprosessia vuoteen 1985 asti, jolloin siirryttiin CTMP-prosessiin (Katko et al. 2005). Tehtaan kuitulietepitoiset jätevedet johdettiin käsittelemättömänä viereiseen Näsijärveen 1950-luvulle asti. (Ekman et al. 2016) Nollakuitusedimentin kokonaismääräksi on arvioitu noin 1,5 miljoonaa m³. Sedimentin tila on arvioitu stabiiliksi, eikä se tuota riskiä tai haittaa alueen tämän hetkisen käytön puitteissa. Ranta- ja vesistö rakentamisessa nollakuitusedimentti tulee huomioida (Pyykkö & Lehtovaara 2011). Lielahden rannan kehittämissuunnitelmassa on sedimenttialueellekin suunniteltu rantarakentamista ja osittaista täyttöä. Tämä vaatii nollakuitusedimentin poistoa tai stabilointia. (Ekman et al. 2016)

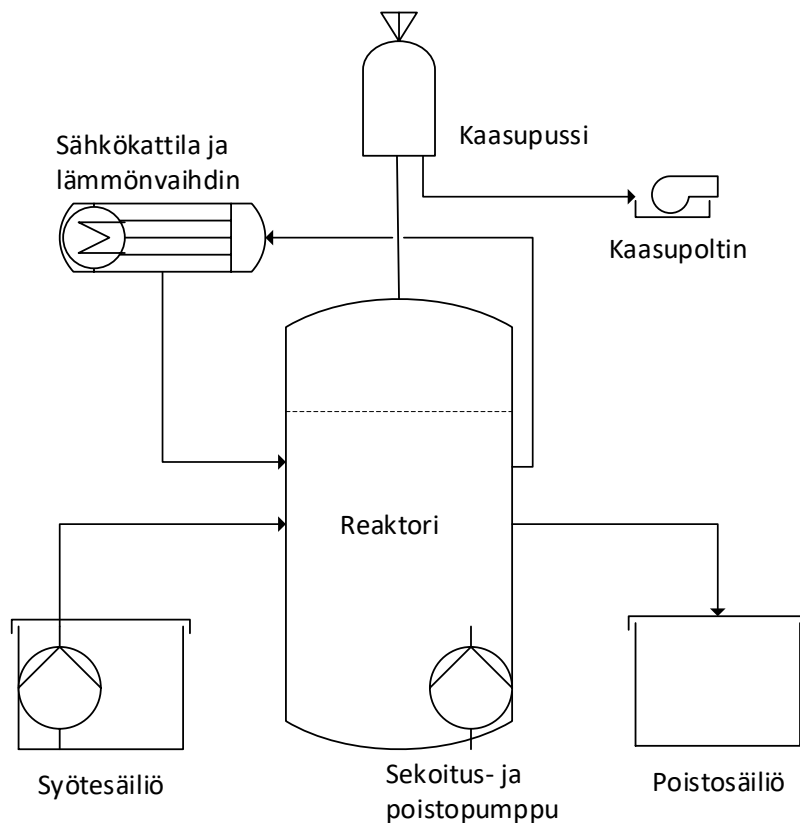
Hiedanrannan sedimentoituneen nollakuidun ominaisuudet vaihtelevat sedimenttikerroksen syvyyden mukaan. Hiedanrannan sedimentoituneen nollakuidun pH on pääsääntöisesti noin 4–5. (Autiola & Holopainen 2016) Kokko et al. (2018) raportoivat kolmesta eri näytestä kolmelta eri syvyydeltä (0–6 m) otettujen nollakuidunäytteiden keskimääräiseksi kuiva-ainepitoisuudeksi (Total Solids, TS) 12,4 %, orgaanisen aineen pitoisuudeksi (Volatile Solids, VS) 11 % ja VS/TS 95 %. Nollakuitusedimentin typpipitoisuuden keskiarvo on 3627 mgN/KgTS ja fosforin 273 mgP/KgTS (Autiola & Holopainen 2016). Kokko et al. (2018) raportoivat sedimentin typpipitoisuudeksi 2,9–4,7 mgN/KgTS ja fosforipitoisuudeksi 0,27–0,31 mgP/KgTS.

Sedimentoituneen nollakuidun metaanintuottopotentiaali on ollut BMP-kokeessa 250 ± 80 l CH₄/kgVS sedimentoituneen nollakuidun kuivajakeen 270 ± 40 l CH₄/kgVS (vedenerotus puristamalla). (Kokko et al. 2018) Laboratoriomittakaavan reaktorikokeissa sedimentoituneen nollakuidun metaanintuotoksi on raportoitu 180–210 l CH₄/kgVS, HRT oli 30–60 d ja 1,5–2,5 kgVS /m³/d (Lahtinen 2017). Ravinteiden puute voi heikentää biokaasuprosessin tuottavuutta (Kokko et al. 2018).

Kuitumassassa on havaittu erilaisia haitta-aineita. PIMA-asetuksen kynnsarvot ylittäviä pitoisuuksia on havaittu metallien, kuten elohopean, arseenin, kuparin ja koboltin osalta. Samoin kynnsarvot ovat ylittyneet tolueenilla, fluoranteenilla, naftaleenilla ja heksaklooribentseenillä sekä dioksiineilla, furaaneilla ja pestisideillä. (Autiola & Holopainen 2016) Kynnsarvojen ylittyessä maaperän puhdistustarve on asetuksen mukaan arvioitava (PIMA-asetus 2007).

4.2 Koelaitteisto

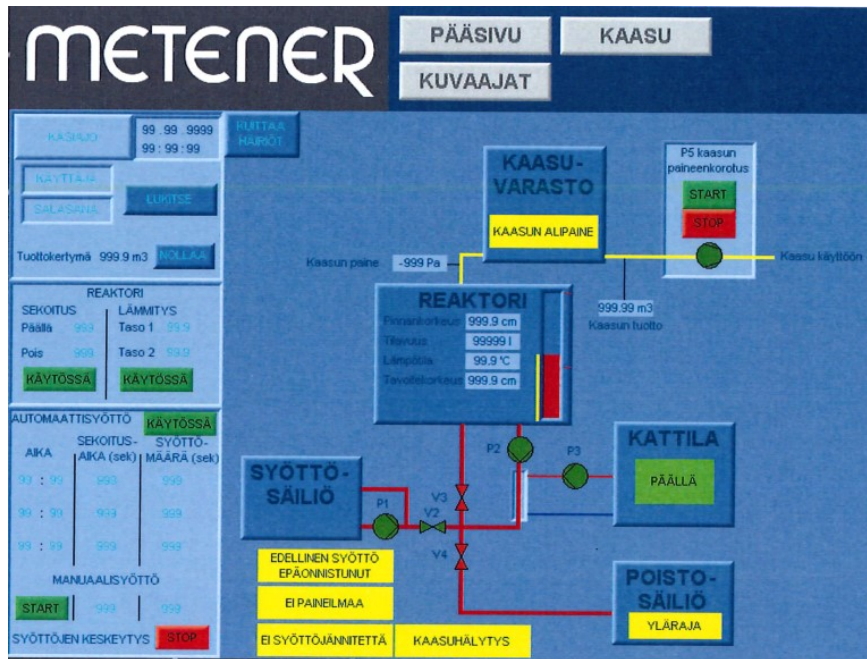
Reaktorikoeajo tehtiin märkäprosessina. Hiedanrannan Kuivaamossa (tehdashalli, Tampere) sijainneeseen koelaitteistoon kuuluivat CSTR-reaktori (Metener Ltd.) sekä kaksi 1 m³ IBC-konttia, jotka toimivat syöttö- ja poistosäiliöinä (kuva 5). Reaktorin nestetilavuus oli 2 m³ ja prosessin lämpötila oli pääsääntöisesti 35 °C



Kuva 5. Reaktorikoeajossa käytetyn laitteiston pääkomponentit.

Reaktorin syöttö- ja poistotoiminnot olivat automatisoituja. Niitä ohjattiin valvonta- ja ohjausohjelman näytöltä (kuva 6). Syöttö oli ajastettu tapahtuvaksi kolme kertaa vuorokaudessa. Syöttöpumppuna toimi jäteveden pumppaamiseen tarkoitettu uppopumppu (KSB Ama-porter). Poistoa, sekoitusta ja lämmityskiertoa varten reaktorin sisällä oli syöttöpumppua vastaava laite. Ennen syöttöpumpun käynnistymistä poistopumppu sekoitti ja

poisti mädätettä reaktorista. Tämän jälkeen syöttöpumppu aloitti syötteen sekoitusvaiheen, jonka päätteeksi syöttölinjan venttiili avautui ja syötettä pumpattiin reaktoriin. Reaktoria lämmitettiin kierrättämällä reaktorin sisältöä lämmönvaihtimen läpi. Lämmönvaihtimen lämpö tuotettiin sähkökäyttöisellä vesikattilalla. Muodostunut kaasu johdettiin kaasupussiin (IC2 Feeniks Oy). Kaasunäytteenottoa varten kaasupussissa oli hanallinen letku. Käyttöön tai poistoon menevä kaasu virtasi jatkuvatoimisen kaasuntilavuusmittarin läpi. Kaasun tilavuus mitattiin jatkuvatoimisella kaasuntilavuusmittarilla.



Kuva 6. Reaktorin ohjausnäyttö (Metener Ltd).

4.3 Reaktorikoeajot

Ennen reaktorikoeajon alkua toteutettiin kolmen kuukauden mittainen käynnistysjakso. Sen aikana reaktoria operoitiin nollakuitusyötteellä (laimennettu) sekä panostoimisesti että jatkuvatoimisesti. Käynnistysjaksolla ympin sisältämät mikrobit totutettiin uuteen syötteeseen. Prosessin ympinä oli maatalan biokaasureaktorin mädäte.

Reaktorikoeajon syötteenä käytettiin sedimentoitunutta nollakuitua. Nollakuitu-jaksolla (koepäivät 0–41) syötteen TS-pitoisuus säädettiin noin 3–4:än % lisäämällä sedimentoituneeseen nollakuituun koereaktorin laskeutetun mädätteen nestejätettä. Syötteen pH oli jakson aikana 5,4–7,9. Syötteenvalmistuksen yhteydessä massasta eroteltiin manuaalisesti tikut, lastut ja kivet. Nollakuidun matalan typpipitoisuuden vuoksi syötteeseen lisättiin ureavalmistetta koepäivinä 15 (210 g), 33 (149 g) ja 39 (150 g; Berner oy: Green

Care Ureahelmet, Kokonaistyyppi (N) 46%). Lisätyn kokonaistyyppien pitoisuus valmistetuissa syöte-erissä oli massan perusteella laskettuna 0,25–0,35 gN/l. Nollakuitu-jakson syöte oli rakenteeltaan paksuhkoa nestettä, jossa oli myös kiinteämpiä kohtia.

Koeajon esikäsitely-jaksolla (koepäivät 42–75) prosessin syötteenä käytettiin entsyymien lisäyksen ja bakteeritoiminnan avulla sekä kemiallisesti hydrolysoitua nollakuitua (Finnoflag oy) (taulukko 1). Esikäsitelyssä nollakuidun rakenne muuttui juoksevammaksi. Esikäsitelystä nollakuidusta poistettiin suuremmat partikkelit siivilöimällä (sihdin silmäkoko n. 7 mm). Esikäsitellyn nollakuidun pH oli 4,0–4,2. Syötteen pH:ta nostettiin 5,0–6,8:an lisäämällä siihen 40 w/v-%:sta natriumhydroksidi-liuosta (FF Chemicals). Esikäsitelty syöte oli rakenteeltaan melko tasaista sakeaa nestettä, vaikka sen TS-pitoisuus olikin korkeampi kuin nollakuitu-jakson syötteessä.

Taulukko 1. *Reaktorikoeajon vaiheet ja prosessitekijöiden muutokset.*

Päivä	Muutos	Syöttö (l/d)	HRT (d)	OLR (kgVS/m ³ d)
0–21		19–39	51–106	0,24–0,60
0	Sedimentoitunut nollakuitu -syöte, TS 3–4 %, syöttöaika 3*10 s/d			
15	Typpilisä			
22–41		24–56	36–82	0,38–0,93
22	Syöttöaika 3*15 s/d, typpilisä			
28	Typpilisä			
42–51		29–49	41–69	1,42–2,18
42	Esikäsitelty syöte 1.erä, syöttöaika 3*22 s/d Syötteen pH:n säätö 4,2→ 6,4			
51	Syöttöaika 3*27 s/d			
52–75		38–84	24–53	1,44–3,87
57	Esikäsitelty syöte 2.erä, pH:n säätö 4,7→ 6,8			
68	Syöttö pysäytetty odottamaan uutta erää			
69	Esikäsitelty syöte 3.erä pH:n säätö 4,5→ 5,0			
71	Syöttöaika 3*35 s/d			
75	Syöttö pysäytetty			

4.4 BMP-koe

Sedimentoituneen nollakuidun ja esikäsitellyn nollakuidun metaanintuottopotentiaalia (biomethane potential, BMP). tutkittiin laboratoriossa panoskokeena kahdella eri ympillä molemmille syötteille (taulukko 2). Ymppeinä käytettiin tämän reaktorikoeajon mädättettä

(Koe-ymppi) sekä vertailuna kunnallisen jätevedenpuhdistamon mesofiilisen biokaasuprosessin mädätettä (JVP-ymppi, Viinikanlahti, Tampere). Ymppien metaanintuotto-potentiaali määritettiin kontrollinäytteinä. Reaktorikoeajon mädäte kerättiin koepäivänä 62. Kaikki näytteet tutkittiin kolmena rinnakkaisnäytteenä. Kokeen kesto oli 69 vuorokautta.

Taulukko 2. *BMP-kokeen näytteiden syötteet ja ympit. JVP-ymppi oli kunnallisen jätevedenpuhdistamon mesofiilisen biokaasuprosessin mädätettä (Viinikanlahti, Tampere) ja Koe-ymppi tämän tutkimuksen koereaktorin mädätettä.*

Näyte	Ymppi	Syöte
A	JVP	-
B	JVP	Esikäsitelty nollakuitu
C	JVP	Nollakuitu
D	Koe	-
E	Koe	Esikäsitelty nollakuitu
F	Koe	Nollakuitu

Koe toteutettiin 1000 ml Pyrex-pulloissa. Ympin sisältämän orgaanisen aineen määrä oli 6,5 gVS/panos, jolloin JVP-mädätettä lisättiin ympiksi 300 g/panos ja Koe-mädätettä 510 g/panos. Syötteen ja ympin VS:VS-suhde säädettiin 1,0:en. pH säädettiin välille 7–8 (7,2–8,0). Puskurina käytettiin 67 g natriumvetykarbonaatti-liuosta (NaHCO_3), jonka pitoisuus panospulloissa oli 42 g/l. Koe-mädätettä sisältäneisiin panoksiin lisättiin 23,2 g ammoniumkloridia C:N-suhteen säätämiseksi 20:een. Samoihin panoksiin lisättiin ravinteeksi typpeä 325 mg/panos ja 65 mg/panos. Pullot täytettiin 700 ml asti tislattulla vedellä ja suljettiin korkeilla.

Pullojen kaasutilaa huuhdeltiin 3 minuutin ajan typpikaasulla anaerobisten olosuhteiden varmistamiseksi. Kasvatuksia inkuboitiin vesihauteessa 35 °C:ssa. Muodostunut kaasu kerättiin alumiinisiin 5 litran kaasupusseihin (Supel™ Inert Foil Gas Sampling Bags, Supelco, USA).

4.5 Analyysit, menetelmät ja laskenta

Reaktorikoeajon syötteestä ja mädätteestä otettiin näytteitä pääsääntöisesti 1–2 kertaa viikossa. Ne kuljetettiin laboratorioon ja säilytettiin 5 °C:ssa. Näytteen oton yhteydessä mitattiin pH ja biokaasun metaanipitoisuus. pH-mittauksissa käytettiin WTW pH 3210 -mittaria varustettuna SenTix 41-elektrodilla. Biokaasun metaanipitoisuus mitattiin Dräger

X-am 8000 monikaasumittarilla. Mittarin virhe standardikaasua (CH_4 50 %-vol.) mitattaessa oli 4–6 %. Kaasunmäärä mitattiin jatkuvatoimisella mekaanisella kaasumittarilla (Itrón G4 RF1, N° DE-07-MI002-PTB014-laskuri). Mittarin lämpötila oli 38 °C. Tulokset on muutettu vastaamaan kaasun tilavuutta standardilämpötilassa (0 °C).

Reaktorikoeajon syötteestä ja mädätteestä analysoitiin laboratoriossa TS, VS, COD, liukoinen COD (soluble Chemical Oxygen Demand, sCOD) ja VFA:t. TS- ja VS-analyysit suoritettiin standardien SFS 14346 ja SFS 14169 mukaan. COD- ja sCOD -analyyseissä käytettiin standardin SFS 5504 mukaista menetelmää. Liukoisten yhdisteiden (sCOD, VFA, fosfaatti, ammonium) analyysijä varten näytteistä erotettiin nestejake sentrifugoinnalla (4500 rpm, 20 min). Tämän jälkeen nestejake suodatettiin ensin imusuodatuslaitteistolla (lasikuitusuodatin Whatman GF/A) ja vielä ruiskusuodattimella (polyesterisuodatin Chromafil®Xtra PET -45/25 0,45 µm). VFA-näytteet säilytettiin pakastimessa (18 °C). Ennen analyysiä ne suodatettiin vielä uudelleen edellä mainitulla ruiskusuodattimella.

VFA-pitoisuudet määritettiin Shimadzu GC-2010 Plus- kaasukromatografilla, jonka kolonnina oli Zebran ZB-WAX Plus. Laitteiston detektori oli liekki-ionisaatiodetektori (flame ionization detector, FID). Injektorin ja detektorin lämpötila oli 250 °C. Uunin lämpötilaohjelma oli: 2 minuuttia 40 °C:seen, jonka jälkeen 160 °C:seen 20 °C /minuutti nousulla. Seuraavaksi 40 °C /minuutti nousulla loppulämpötilaan 220 °C, jossa pito 2 minuuttia. Kantokaasuna käytettiin heliumia virtausnopeudella 82 ml/min. Näytteistä analysoitiin asetaatti, propionihappo, isovoihappo, voihappo ja valeriaanahappo. VFA-pitoisuudet muunnettiin laskennallisesti sCOD-ekvivalenteiksi, jotta voitiin arvioida VFA:n osuutta näytteiden sCOD-pitoisuuksista. Laskennassa käytetyt kertoimet olivat asetaatille 1,066, propionihapolle 1,512, isovoihapolle ja voihapolle 1,816 ja valeriaanahapolle 2,036 (Ince 1998).

Kokonaistyyppi- ja -fosfori sekä fosfaattifosfori- ($\text{PO}_4\text{-P}$) ja ammoniumtyppi- ($\text{NH}_4^+\text{-N}$) analyysit tehtiin HACH LANGE LCK -kiteillä valmistajan ohjeen mukaisesti. Ammoniummittaukset tehtiin LCK 304 -kitillä ja fosfaattimittaukset LCK 348 kitillä. Näytteet sentrifugoitiin ja suodatettiin edellä mainitusti. Kokonaistypelle käytettiin sitoutuneen kokonaistypen (TN_b) kittiä LCK 238 ja kokonaisfosforille kittiä LCK 348.

Reaktorikoeajon metaanintuotosta laskettiin viikkokeskiarvot suhteessa syötteen orgaanisen aineen massaa kohti ($\text{m}^3 \text{CH}_4/\text{kgVS}$) jakamalla laskentapäivän ja kuuden edellisen päivän metaanintuoton summa seitsemän edellisen päivän syötetyn orgaanisen aineen summalla. Samoin laskettiin viikkokeskiarvot syötteen massaa kohti ($\text{m}^3 \text{CH}_4/\text{kgFM}$). Tulokset on esitetty viikkokeskiarvoina. Koko jakson tulokset on laskettu päiväkohtaisten

tulosten pohjalta. Nollakuitu-jakson vaikutusta esikäsitteily-jakson tuloksiin on vähennetty jättämällä esikäsitteily-jakson ensimmäinen viikko huomioimatta laskuissa.

BMP-kokeessa muodostuneen kaasun metaanipitoisuus analysoitiin kaasukromatografilla Perkin Elmer Clarus 500 GC-FID, jonka kolonni oli a Mol-Sieve 5A PLOT. Kolonnin lämpötila oli 100 °C, detektorin 250 °C ja injektorin 230 °C. Kantokaasuna käytettiin heliumia virtausnopeudella 14 ml/min. Muodostuneen kaasun määrä mitattiin vedensyrjäytys-menetelmällä. Tulokset muunnettiin vastaamaan STP-olosuhteita (0 °C, 1 bar). Tätä varten laboratorion lämpötilaa ja ilmanpainetta seurattiin tallentavalla laitteistolla. BMP-kokeen lopuksi määritettiin panosten sisällön sCOD- ja TVFA-pitoisuudet sekä mitattiin panosten pH puskuroinnin onnistumisen selvittämiseksi.

Panospullojen metaanintuotosta vähennettiin joka mittausjaksolla ympärikohtainen metaanintuotto samalla jaksolla. Tuloksiin laskettiin kolmen rinnakkaisen panoksen metaanintuoton keskiarvo ja keskiarvon keskivirhe.

5. TULOKSET

5.1 Reaktorikoeajo

Reaktorikoeajossa tutkittiin sedimentoitunutta nollakuitua pilot-mittakaavan CSTR-tyyppisen biokaasuprosessin syötteenä. Kokeen ensimmäisessä vaiheessa, Nollakuitu-jaksolla, prosessia syötettiin sedimentoituneella nollakuidulla 42 päivän ajan. OLR-keskiarvo oli 0,5 kg VS_{lisätty}/m³/d (taulukko 4). Syötteen TS:n keskiarvo oli 3,3 % (2,7–4,1 %) Syötteen orgaanisesta aineesta alle 10 % oli mädätteen nestejakeesta. Syötteen pH vaihteli jaksolla 5,4:stä 7,9:ään (taulukko 3).

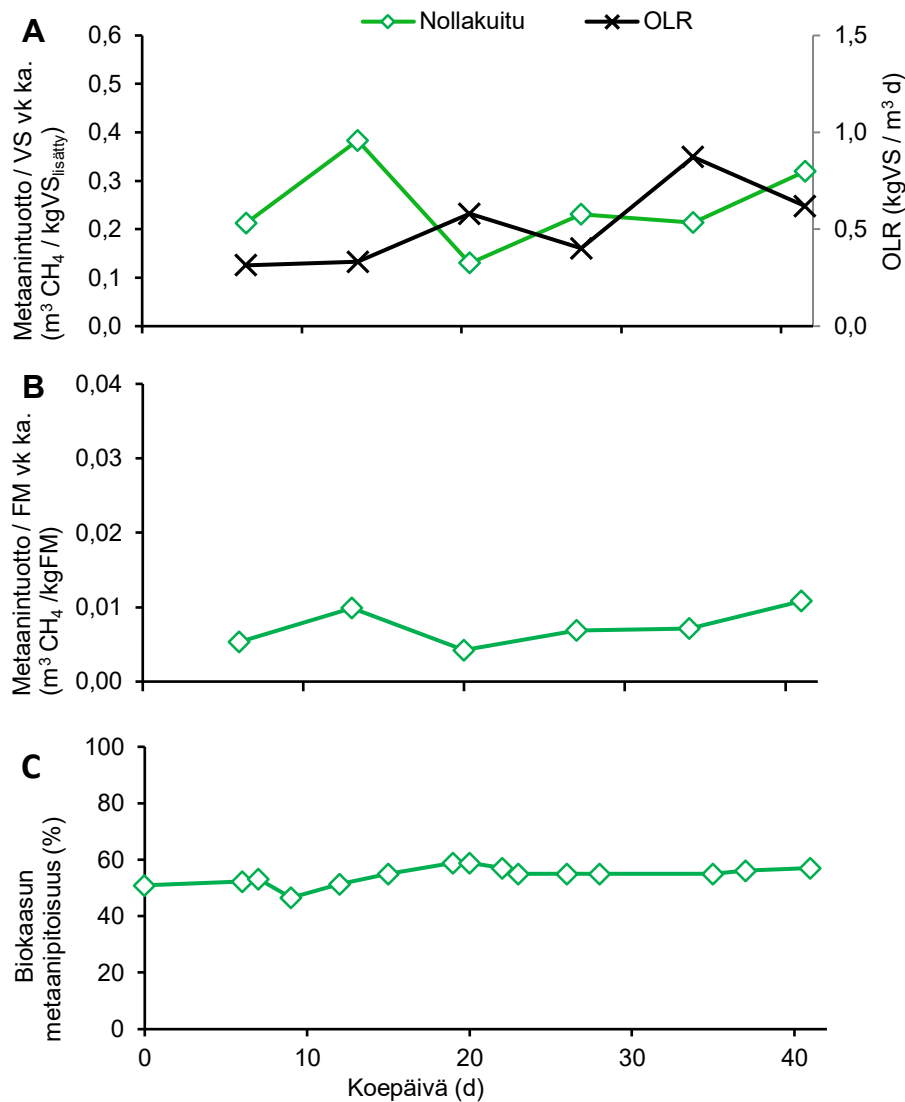
Kokeen toisessa vaiheessa, Esikäsitely-jaksolla, prosessia syötettiin esikäsitellyllä nollakuidulla 34 päivän ajan. OLR-keskiarvo oli 2,2 VS_{lisätty}/m³/d. Jaksolla käytettiin syötettä kolmesta eri esikäsitely erästä. Erien TS- ja VS-pitoisuudet vaihtelivat. Syötteen TS % keskiarvo oli 12,2 (11,1–13,2) (taulukko 3). Entsyymaattis-kemiallisen esikäsitelyn jälkeen nollakuidun pH oli 4,2–4,4. Syötteen pH:ta säädetiin NaOH:lla alueelle pH 6–6,5. Säättämisen jälkeen syötteen pH laski 3–5 päivässä takaisin noin pH 4,5–4,7:ään. Jakso aikana syötteen pH oli välillä 4,1–6,8.

Taulukko 3. *Reaktorikoeajon syötteen ominaisuudet nollakuitu-jaksolla ja esikäsitely-jaksolla. Esikäsitely-jaksolla käytettiin syötettä kolmesta (I–III) eri esikäsitelyerästä.*

Syöte	Nollakuitu	Esikäsitely I	Esikäsitely II	Esikäsitely III
Koepäivät	0–41	42–56	57–69	70–75
TS (%)	2,7–4,1	11,1–11,4	13,1–13,2	11,8–11,9
VS (%)	2,5–3,6	8,6–9,0	9,2–9,8	6,9–7,3
VS/TS (%)	87,8–91,6	78	71–74	59–71
sCOD (g/l)	3,0–4,5	33,1–33,7	45,7–61,2	49,8–55,9
TVFA (g sCOD/l)	2,1–2,8	4,5–4,8	5,8–5,9	5,4–5,8
pH	5,4–7,9	4,1–6,4	4,7–6,8	4,5–5,0

5.1.1 Nollakuitu-jakso

OLR oli jakson alussa 0,3 kgVS/m³d (kuva 7 A). OLR:ää nostettiin jakson aikana. Se oli korkeimmillaan 0,9 kgVS/m³d. Jakson OLR:n keskiarvo oli 0,5 kgVS/m³d (taulukko 4). Syötteen sisältämät tikut ja muut partikkelit aiheuttivat syöttöpumppuun tukoksia, mikä näkyi vaihteluna OLR:ssä sekä metaanin tuotossa.



Kuva 7. Nollakuitu-jakson (A) metaanintuotto (l CH₄/kg VS_{lisätty}) ja reaktorin OLR (kgVS/m³d) viikkokeskiarvoina, (B) metaanintuoton (l CH₄/ kg_{syöte}) viikkokeskiarvo ja (C) biokaasun metaanipitoisuus prosentteina. Nollakuitu-jaksolla syötteen TS:n keskiarvo oli 3,3 %, vaihteluväli 2,7–4,1 %. Syötteen pH oli 5,4–7,9.

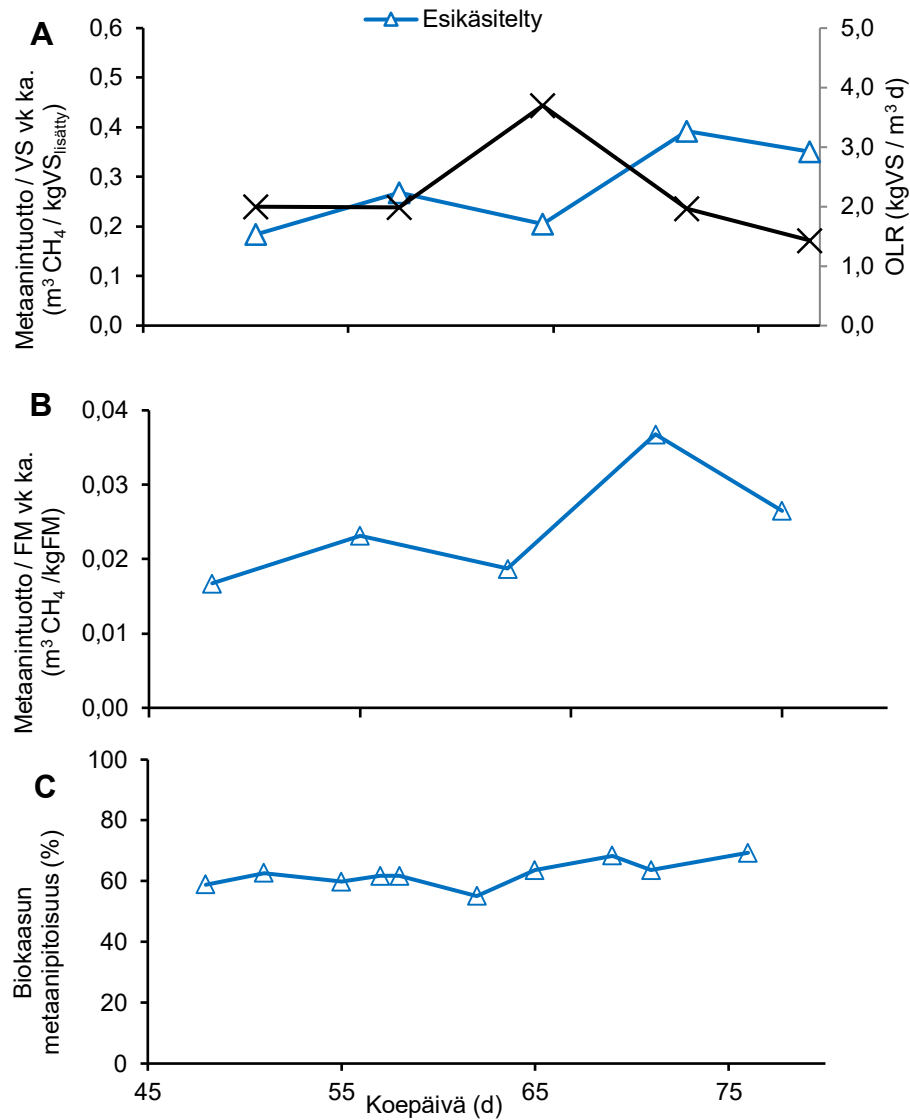
Tuotetun biokaasun metaanipitoisuus oli jakson aikana pääsääntöisesti 55–59 % (kuva 7 C). Nollakuitu-jaksolla prosessin metaanintuotto oli 130–380 l CH₄/kg VS_{lisätty} (viikkokeskiarvot) (kuva 7 A). Koko jakson metaanintuoton keskiarvo oli 250 l CH₄/kg VS_{lisätty} (taulukko 4). Metaanintuotto suhteessa syötteen massaan oli vastaavasti 4–11 l CH₄/kg_{syöte} (kuva 7 B) ja koko jaksolta 7,7 l CH₄/kg_{syöte} (taulukko 4).

5.1.2 Esikäsittely-jakso

Esikäsittely-jaksolla reaktorin OLR oli pääsääntöisesti 1,4–2,0 kgVS/m³d (viikkokeskiarvot, taulukko 4). Korkeimmillaan OLR oli jakson keskellä (3,7 kgVS/m³d) Jakson OLR:n keskiarvo oli 2,2 kgVS/m³d. OLR:ään vaikuttivat esikäsitellyn nollakuidun syöttönopeus sekä syötteen ominaisuuksien vaihtelu. Syöte oli peräisin kolmesta eri esikäsitteleyerästä. Syötteen VS-pitoisuus vaihteli jakson aikana välillä 6,9–9,8 % (taulukko 3).

Prosessin metaanintuotto oli 200–390 l CH₄/kgVS (taulukko 4). Koko jakson metaanintuoton keskiarvo oli 280 l CH₄/kgVS. Metaanintuotto suhteessa syötteen massaan oli vastaavasti 19–37 l CH₄/ kg_{syöte} (taulukko 4) ja koko jaksolta 25 l CH₄/ kg_{syöte}.

OLR:n vaihtelu vaikutti metaanintuottoon. Jakson kolmannella viikolla OLR oli korkeimmillaan (kuva 8 A). Seuraavalla viikolla OLR oli matalampi, mutta prosessiin edellisellä viikolla syötetty orgaaninen aines hajosi vielä nostaten metaanintuoton jakson korkeimpaan arvoon 390 l CH₄/kgVS (kuva 8 A ja B). Biokaasun metaanipitoisuus oli jaksolla pääsääntöisesti 60–69 %, luukuunottamatta jakson keskellä ollutta tulosta 55 %, joka ajoittuu korkean OLR:n aikaan (kuva 8 A ja C).



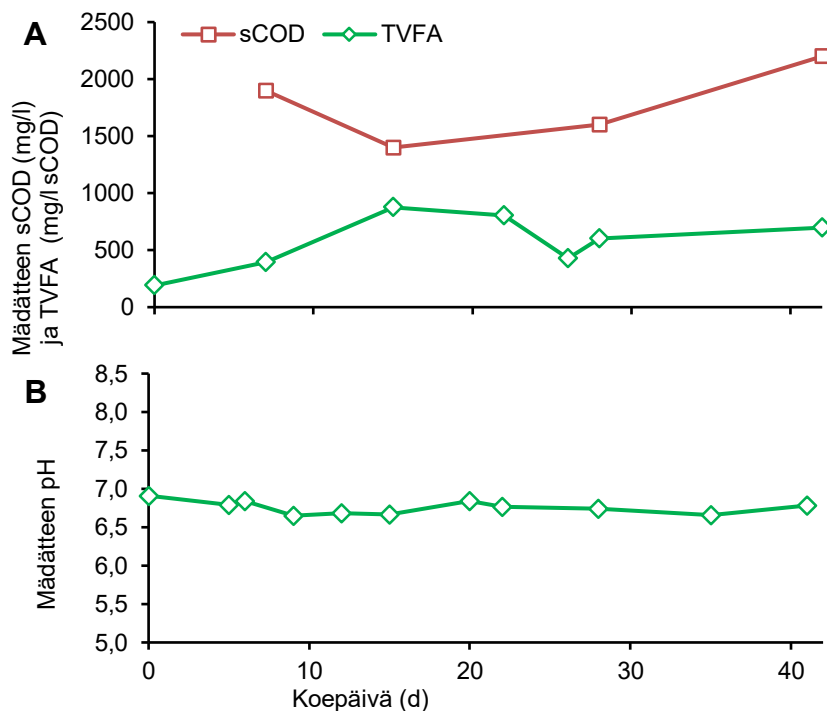
Kuva 8. Esikäsitely-jaksolla A) metaanintuotto ($\text{l CH}_4/\text{kg VS}_{\text{lisätty}}$) ja reaktorin OLR ($\text{kgVS}/\text{m}^3\text{d}$) viikkokeskiarvoina, B) metaanintuoton ($\text{l CH}_4/\text{kg}_{\text{syöte}}$) viikkokeskiarvo ja C) biokaasun metaanipitoisuus prosentteina. Esikäsitely-jaksolla syötteen TS:n keskiarvo oli 12,2 %, vaihteluväli 11,1–13,2 %. Syötteen pH oli 4,1–6,8.

Taulukko 4. Reaktorikoeajon nollakuitu-jakson ja esikäsitelty-jakson orgaaninen kuormitus (OLR), syötteen viipymä (HRT), metaanintuotto suhteessa syötteen orgaaniseen aineeseen ($VS_{\text{lisätty}}$) ja syötteen massaan ($kg_{\text{syöte}}$) sekä muodostuneen biokaasun metaanipitoisuus. Arvot on ilmoitettu keskiarvoina ja vaihteluväli suluissa. Nollakuitujakson tulokset ovat päiviltä 0–41 ja esikäsiteltyjakson tulokset 49–75.

Syöte	Nollakuitu	Esikäsitelty
OLR ($kg\ VS_{\text{lisätty}}/m^3\ d$)	0,5 (0,3–0,9)	2,2 (1,4–3,7)
HRT (d)	59 (53–98)	39 (29–53)
Metaanintuotto ($l\ CH_4/ kg\ VS_{\text{lisätty}}$)	250 (130–380)	280 (200–390)
Metaanintuotto ($l\ CH_4/ kg_{\text{syöte}}$)	7,7 (4–11)	25 (19–37)
Biokaasun metaanipitoisuus (%)	55 (47–59)	63 (55–69)

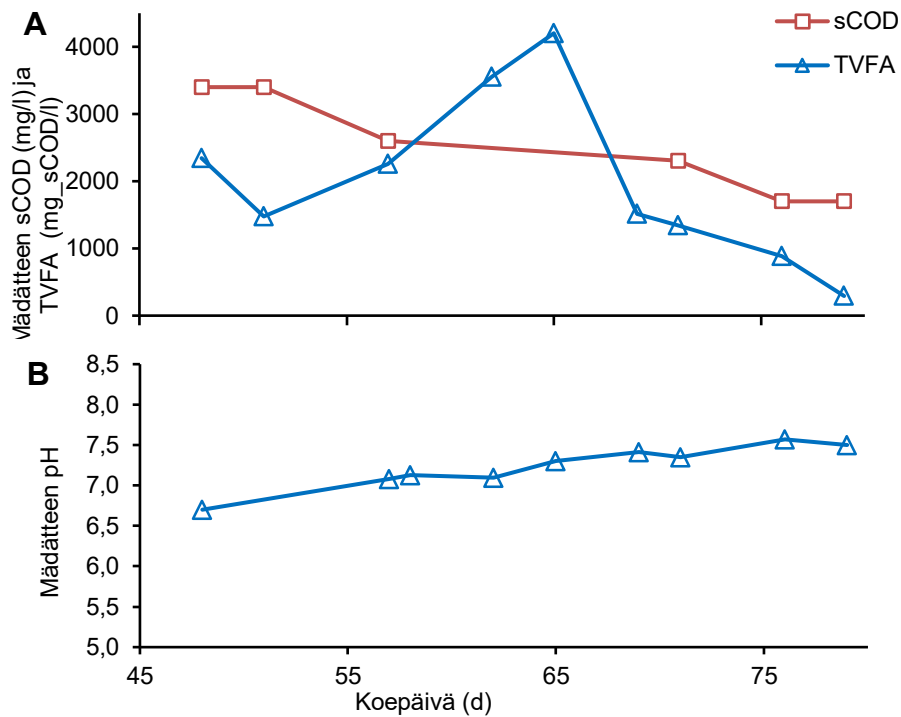
5.1.3 Mädäte

Nollakuitu-jaksolla mädätteen sCOD-pitoisuus vaihteli välillä 1400–2200 mg/l (kuva 9 A). Mädätteen TVFA-pitoisuus nousi kahden ensimmäisen viikon aikana 190:stä 875:en mg sCOD/l (taulukko 5). Loppujaksolla TVFA-pitoisuus oli pääsääntöisesti välillä 600–800 sCOD/l (kuva 9 B). Mädätteen pH oli nollakuitu-jaksolla välillä 6,7–6,9.



Kuva 9. Nollakuitu-jakson mädätteen (A) sCOD- ja TVFACOD-pitoisuus sekä (B) pH.

Esikäsitteily-jaksolla mädätteen sCOD- ja TVFA-pitoisuudet nousivat aluksi OLR:n noston myötä ja laskivat kun OLR pieneni. Jakson sCOD-pitoisuus oli välillä 1700–3400 mg/l ja TVFA-pitoisuus 290–4200 mg sCOD/l (kuva 10 A). Mädätteen pH nousi jakson aikana 6,7:stä 7,6:en reaktorin sisällön korvautuessa uudella syötteellä (kuva 10 B).



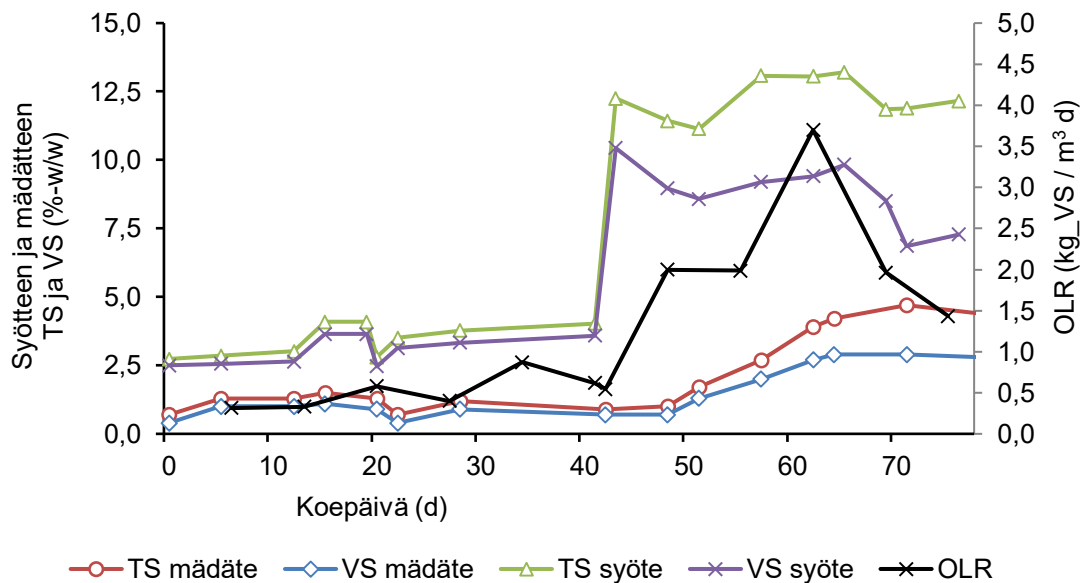
Kuva 10. Esikäsitteily-jakson mädätteen (A) sCOD- ja TVFACOD-pitoisuus sekä (B) pH.

Reaktoriin syötetyn materiaalin ominaisuudet muuttuivat prosessissa (kuva 11). Syötteen valmistuksessa sedimentoituun nollakuituun lisätty mädäte mahdollisti syötteen pumppaamisen. Anaerobisessa hajotusprosessissa sedimentoituneen nollakuidun huopamainen rakenne hajosi ja materiaali muuttui juoksevammaksi.



Kuva 11. Käsitellyn materiaalin rakenne prosessin erivaiheissa: Sedimentoitunut nollakuitu (vasemmalla), nollakuitu-jakson syöte (keskellä) ja nollakuitu-jakson mädäte (oikealla).

Nollakuitu-jaksolla mädätteen TS vaihteluväli oli 0,7–1,5 % ja VS 0,4–1,1 % (taulukko 5). Orgaanisen aineen osuus kuiva-aineesta, VS/TS-suhte, vaihteli välillä 63–75 %. Esikäsitely-jaksolla mädätteen TS- ja VS-pitoisuudet nousivat syötteen vastaavien ominaisuuksien ja reaktorin OLR:n nousemisen myötä (kuva 12). Jakson alussa mädätteen TS oli 1,0 % ja VS 0,7 % (taulukko 5). Jakson lopussa TS oli 4,7 % ja VS 2,9 %. Jakson aikana mädätteen VS/TS-suhteen vaihteluväli oli 62–74 %. Vaihtelu seurasi pääsääntöisesti syötteen VS/TS-suhteen muutoksia.



Kuva 12. Syötteen TS ja VS, reaktorin OLR ja muodostuneen mädätteen TS ja VS koko reaktorikoeajan ajalta. Jaksolla 0–41 syötteenä oli TS säädetty nollakuitu. Toisella jaksolla syötteenä oli esikäsitelty nollakuitu (päivät 42–75).

Taulukko 5. Reaktorikoeajon mädätteen ominaisuudet Nollakuitu- ja Esikäsitteily-jaksoilla.

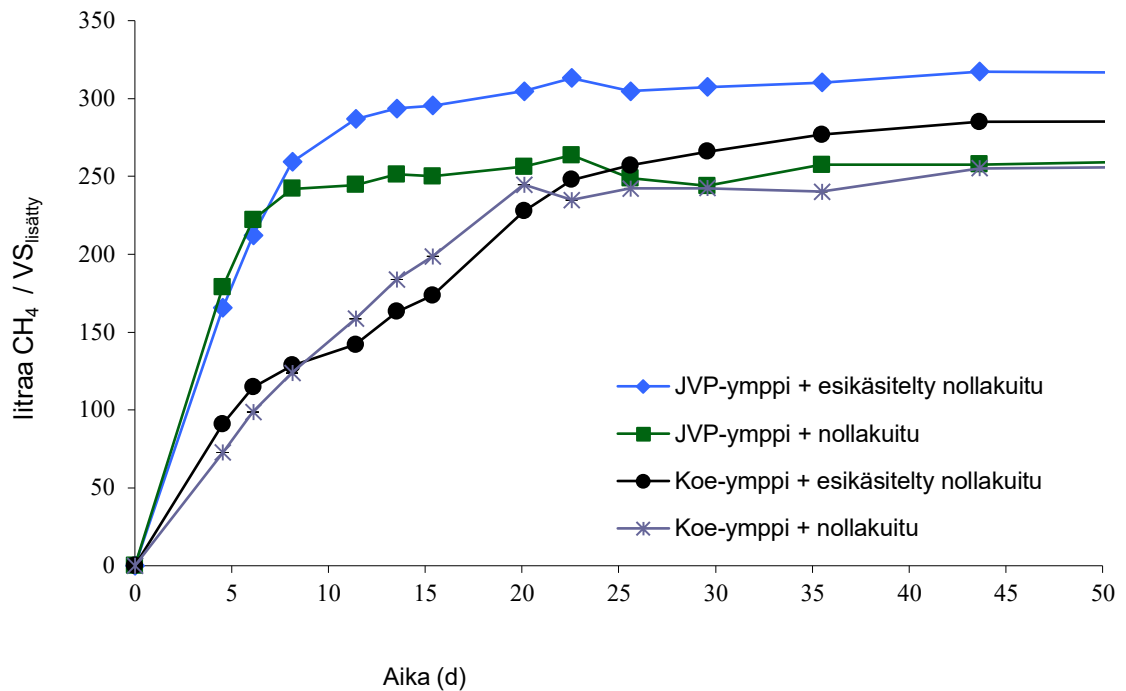
Mädäte	Nollakuitu	Esikäsitteily
TS (%)	0,7–1,5	1,0–4,7
VS (%)	0,4–1,1	0,7–2,9
VS/TS (%)	63–75	62–74
sCOD (g/l)	1,4–2,2	1,7–3,4
TVFA (g sCOD/l)	0,4–0,87	2,9–4,2
pH	6,7–6,9	6,7–7,6

Mädätteen ammonium-pitoisuus vaihteli koko reaktorikokeen aikana välillä 0,14–0,72 mg/l. Pitoisuus oli korkeimmillaan urealisäysten jälkeen nollakuitujakson lopussa. Esikäsitteily-jaksolla pitoisuus laski, koska mädätteen nestejätettä ei enää kierrätetty syötteen.

5.2 BMP-koe

BMP-kokeessa tutkittiin sedimentoituneen nollakuidun ja esikäsitellyn nollakuidun metaanintuottoa kahdella eri ympillä. Toisena ympinä oli tässä tutkimuksessa käytetyn koereaktorin mädäte (Koe-ympä) ja vertailuympinä kunnallisen JVP:n biokaasureaktorin mädäte (JVP- ympä). Kokeen kesto oli 69 vuorokautta.

JVP-ympillisten panosten metaanintuotto oli runsasta heti kokeen alussa (kuva 13). Ne muodostivat ensimmäisen 8 vuorokauden aikana noin 80–90 % koko kokeen aikana tuottamastaan metaanista. Koe-ympilliset panokset tuottivat kaasua hitaammin. Ne saavuttivat vastaavan 80–90 % kumulatiivisesta metaanintuotosta noin 20 päivässä. Päivänä 20 Koe-ympillä tuotettu sedimentoituneen nollakuidun metaaninsaanto oli yhtä suuri JVP-ympin metaaninsaannon kanssa. Kokeen loppuajan niiden tuotto on yhtä suurta.



Kuva 13. Nollakuidun ja esikäsitellyn nollakuidun kumulatiivinen metaanintuotto kahdella ympillä. Ympien metaanintuotot on vähennetty tuloksista. Viinikanlahden jätevedenpuhdistamon biokaasureaktorin mädäte (JVP-ympäri) ja tämän tutkimuksen biokaasureaktorin mädäte (Koe-ympäri).

Metaanintuotto esikäsitelystä nollakuidusta oli 320 ± 10 l CH₄/kg VS_{lisätty} (JVP-ympäri) ja 290 ± 20 l CH₄/kg VS_{lisätty} (Koe-ympäri) (taulukko 6) ja yhdistettynä 300 ± 30 l CH₄/kg VS_{lisätty}. Sedimentoituneen nollakuidun kumulatiivinen metaanintuotto oli JVP-ympillä 260 ± 20 l CH₄/kg VS_{lisätty} ja Koe-ympillä 260 ± 30 l CH₄/kg VS_{lisätty} (taulukko 6). Sedimentoituneella nollakuidulla panosten sCOD-pitoisuudet olivat kokeen päättyessä 0,7–0,8 g/l. Esikäsitellyllä nollakuidulla panosten sCOD pitoisuudet olivat 0,6 g/l (JVP-ympäri) ja 1,0 g/l (Koe-ympäri). Näytteissä ei ollut TVFA:ta.

Taulukko 6. BMP-kokeen kumulatiivinen metaanintuotto ja jäännöksen sCOD-pitoisuus.

Panos	JVP-ympäri +esikäs. 0-kuitu	JVP-ympäri + 0-kuitu	Koe-ympäri +esikäs. 0-kuitu	Koe-ympäri + 0-kuitu
l CH ₄ /kg VS	320 ± 10	260 ± 20	290 ± 20	260 ± 30
l CH ₄ /kg _{syöte}	38	45	35	44
jäännös-sCOD (g/l)	0,6	0,7	1,0	0,8

6. TULOSTEN TARKASTELU

6.1 Sedimentoituneen nollakuidun metaanintuottopotentiaali

Reaktorikoeajon nollakuitu-jakson metaanintuoton keskiarvo (250 l CH₄/kgVS, taulukko 4) on linjassa aiempien sedimentoituneella nollakuidulla tehtyjen laboratorioskokeiden tulosten kanssa. Lahtinen (2017) raportoi laboratorio kokoluokan reaktorikoeajojen nollakuidun metaanintuotoksi 150–210 l CH₄/kgVS (taulukko 7). Kokko et al. (2018) ilmoittivat nollakuidun panoskokeiden perusteella nollakuidun metaanintuotoksi 250±80 l CH₄/kgVS ja nollakuidun kiinteän jakeen metaanintuotoksi 270±40 l CH₄/kgVS. Tämän tutkimuksen panoskokeen perusteella määritetty metaanipotentiaali sedimentoituneelle nollakuidulle (260 l CH₄/kgVS, taulukko 7) on varsin yhtenevä näiden tulosten kanssa.

Esikäsittely tehosti hieman sedimentoituneen nollakuidun hajoamista biokaasuprosessissa. Tässä tutkimuksessa käytetyn entsyymaattis-kemiallisesti esikäsitellyn nollakuidun metaanintuoton keskiarvo oli reaktorikoeajossa 280 l CH₄/kgVS (panoskokeessa 290 ja 320 l CH₄/kgVS). Ne ovat 11–20 % korkeammat kuin esikäsittelemättömän nollakuidun tuotto tulokset.

Sedimentoituneen nollakuidun metaanintuotto on saman suuruinen kuin sellu- ja paperiteollisuuden primäärilietteen metaanintuotto 190–240 l CH₄/kgVS (taulukko 7) ja hieman korkeampi kuin sellu- ja paperitehtaan primääri- ja biolietteiden yhteiskäsittelyn metaanintuotto 150–170 l CH₄/kgVS laboratorio mittakaavan reaktorikokeissa (Bayr & Rintala 2012; Ekstrand et al. 2016). Sedimentoituneen nollakuidun metaanintuotto on hieman alempi kuin yhdyskuntalietteiden metaanintuotto (300–370 l CH₄/kgVS; Cabbai et al. 2013) ja erilliskerätyn biojätteen metaanintuotto (300–400 l CH₄/kgVS) (Davidsson et al. 2007)

Taulukko 7. *Biokaasututkimuksia sedimentoituneella nollakuidulla ja sellu- ja paperiteollisuuden lietteillä.*

Syöte	Koetyyppi, lämpötila (°C)	HRT (d)	OLR (kg VS/m ³ d)	VS-vähenemä (%)	Metaanintuotto (l CH ₄ /kg VS)	Lähde
Sedimentoitunut nollakuitu	CSTR, 35	59 (53–98)	0,3–0,9	-	250 (130–380)	Tämä tutkimus
Esikäsitelty nollakuitu	CSTR, 35	39 (29–53)	1,4–3,7	-	280 (200–390)	Tämä tutkimus
Sedimentoitunut nollakuitu	Panos, 35	-	-	-	260±30	Tämä tutkimus
Esikäsitelty nollakuitu	Panos, 35	-	-	-	300±30	Tämä tutkimus
Sedimentoitunut nollakuitu	CSTR, 37	30–60	1,5–2,5	52–61	150–210	Lahtinen (2017)
Sedimentoitunut nollakuitu	Panos, 35	-	-	61–65	250±80	Kokko et al. (2018)
Sedimentoitunut nollakuitu, kiinteä jae	Panos, 35	-	-	36–78	270±40	Kokko et al. (2018)
Sellu- ja paperitehtaan primääriete	CSTR, 55	16–32	1,0–1,4	25–40	190–240	Bayr & Rintala (2012)
Sellu- ja paperitehtaan primääri- ja bioliete	CSTR, 55	25–31	1,0	25–40	150–170	Bayr & Rintala (2012)
Sellutehtaan primääri- ja bioliete	CSTR, 37	4	3,0–4,0	59	230	Ekstrand et al. (2016)

BMP-kokeen perusteella sedimentoituneen nollakuidun esikäsitely on lisännyt jonkin verran metaanintuottopotentiaalia, jota ei saada käsittelemättömällä nollakuidulla edes hajotusaikaa pidentämällä (kuva 13). Esikäsitelyn vaikutusta metaanin tuottonopeuteen

ei ole tuloksista havaittavissa panoskokeiden perusteella. Nollakuidusta ja esikäsitellystä nollakuidusta tuotettiin metaania yhtä nopeasti. Metaanintuottonopeudessa oli ymppien välillä selkeä ero. Kunnallisen jätevedenpuhdistamon biokaasuprosessin mädätteellä ympättyjen (JVP-ymppi) panosten metaanintuotto oli molemmilla syötteillä nopeampaa, kuin reaktorikoeajon mädätteellä ympätyillä verrokkipanoksilla (Koe-ymppi) (kuva 13).

Mahdollisesti tämän tutkimuksen koereaktorin mikrobikonsortion adaptoituminen nollakuitupohjaisiin syötteisiin oli vielä kesken, vaikka Koe-ympin keräyshetkellä reaktoria oli syötetty nollakuituun perustuvilla syötteillä vajaan 6 kuukauden ajan. JVP-mädätteen nopeasta metaanintuotosta BMP-kokeessa verrattuna muihin ymppeihin on raportoinut myös Koch et al. (2017). Tutkimuksessa verrattiin neljän eri syötteen metaanintuoton määrää ja nopeutta kolmella eri ympillä. He havaitsivat, että kunkin ympin metaanintuotto oli nopeaa syötteellä, johon kyseisen ympin mikrobit olivat adaptoituneet. Tutkimuksessa tehtiin myös johtopäätös, että ympin alkuperällä tai adaptoitumisella ei ole merkitystä, jos kokeella pyritään määrittämään vain kumulatiivinen metaanintuotto ilman tuottonopeutta.

Tätä taustaa vasten on mielenkiintoista, että Koe-mädätteellä ympätyn esikäsitelty nollakuitu -panoksen kumulatiivinen metaanintuotto ei tavoita vastaavan JVP-mädätteellä ympätyn panoksen tuottoa kokeen aikana jääden noin 10 % pienemmäksi. Käsittelemättömällä nollakuidulla kumulatiivinen metaanintuotto on molemmilla ymppeillä käytännössä yhtä suuri.

6.2 Prosessin kuormitus ja viipymä

Nollakuitu-jaksolla reaktorin OLR:n keskiarvo ($0,5 \text{ VS/m}^3\text{d}$) oli selvästi matalampi kuin aiempien laboratoriomittakaavan reaktorikoeajojen OLR, joka oli $1,5\text{--}2,5 \text{ VS/m}^3\text{d}$ (Lahtinen 2017). Korkein viikkokeskiarvokin ($0,9 \text{ VS/m}^3\text{d}$) oli noin puolet laboratoriotutkimuksen OLR:stä. Nollakuitu-jakson HRT 59 d oli huomattavasti pidempi kuin biokaasuprosessien tyypillinen HRT $10\text{--}30 \text{ d}$ (Schnürer & Jarvis 2009). Syötteen pumppaukseen liittyvät vaikeudet vaikuttivat kokeen prosessiparametreihin. Esikäsitely-jaksolla OLR oli korkeampi ja HRT lyhyempi johtuen syötteen paremmasta pumpattavuudesta, sujuvammasta puun palasten poistosta ja korkeammasta VS-pitoisuudesta. Jakson HRT 39 d on hieman biokaasuprosessien tyypillisiä viipymiä pidempi. Jakson OLR:n keskiarvo ($2,2 \text{ VS/m}^3\text{d}$) vastaa hyvin sedimentoituneen nollakuidun laboratoriotutkimusten OLR:ää ja korkein viikkokeskiarvo ($3,7 \text{ VS/m}^3\text{d}$) ylittää ne selkeästi. Biokaasuprosessin mikrobit on mahdollista totuttaa vaativampiin prosessiparametreihin pienin askelin. Ekstrand et al. (2016) raportoivat pitkäkestoisesta (800 d) reaktorikoeajosta sellutehtaan primääri- ja

biolietteellä. Prosessin HRT saatiin vaiheittain lyhennettyä 8:sta 4:än vuorokauteen ja OLR nostettua 0,5:stä 4,0:än kg VS/ m³ d (taulukko 7). Erittäin lyhyen HRT:n mahdollisti mädätteen kiinteän jakeen erottaminen ja takaisin kierrättäminen, jolloin kiintoaineen viivymä reaktorissa (SRT) oli 10 vuorokautta.

6.3 Mädätteen ominaisuudet

Nollakuitu-jakson mädätteen sCOD-pitoisuus (1400–2200 mg/l, taulukko 5) on hieman korkeampi kuin sedimentoituneen nollakuidun laboratoriomittakaavan reaktorikoeajojen mädätteen sCOD-pitoisuus, joka oli välillä 700–1100 mg/l (Lahtinen 2017). Vastaavan tyypisistä kokeista sellu- ja paperitehtaan primäärilietteellä on mädätteen sCOD-pitoisuksiksi raportoitu 2100–3000 mg/l (Bayr & Rintala 2012). Esikäsittely-jakson vastaava pitoisuus, 1700–3400 mg/l on hieman näitä kirjallisuusarvoja korkeampi. Esikäsittely-jakson keskellä sCOD-pitoisuus on ilmeisesti ollut korkeampikin kuin 3400 mg/l, koska samaan aikaan TVFA-pitoisuus on ollut 4200 mg sCOD/l.

Nollakuitu-jaksolla reaktorin TVFA-pitoisuus, mädätteestä analysoituna (600–900 mg sCOD/l) oli selvästi alle kirjallisuudessa raportoitujen stabiilien biokaasuprosessien maksimi TVFA-pitoisuuksien 3,3–3,7 g COD/l (Cook et al. 2017; Ferrer et al. 2010). Samoin esikäsittely-jaksolla prosessi oli TVFA-pitoisuuden (900–2300 mg sCOD/l) perusteella pääsääntöisesti stabiili. Jakson keskellä pitoisuus nousi (3500–4200 mg sCOD/l), johon OLR:n nopeasta noususta. Ilmeisesti biokaasuprosessin hitaimman biokemiallisen vaiheen eli metanogeneesin mikrobipopulaatio ei ole kasvanut riittävän nopeasti, jotta prosessin vaiheiden välinen tasapaino olisi säilynyt.

Prosessin pH (6,7–6,9) nollakuitu-jaksolla oli Al Seadi et al. (2008) määrittelemällä hyvällä alueella pH 6,5–8. Samoin esikäsittely-jakson mädätteen pH, joka oli pääsääntöisesti 7,1–7,6. Tämä viittaa hyvin toimivaan metanogeneesiin, joka poistaa prosessiin muodostunutta VFA:ta ja tuottaa alkaliniteettia mahdollistaen pH:n nousun (Appels et al. 2008).

Pidemmällä, useamman HRT:n mittaisella, koejaksolla olisi ollut mahdollista selvittää TS- ja VS-vähenemää prosessissa sekä mädätteen TS- ja VS-pitoisuuksien tasoa korkeammalla kuormituksella esimerkiksi OLR 3,5–4,0 kg VS / m³ d.

6.4 Täydenmittakaavan biokaasuprosessi sedimentoituneen nollakuidun käsittelyssä

Biokaasuprosessin käyttöä sedimentoituneen nollakuidun käsittelyssä täydenmittakaavan menetelmänä selvitettiin laskemalla eri mitoitussvaihtoehtoja. Tämän ja aiempien sedimentoituneen nollakuidun tutkimusten perusteella määriteltiin nollakuidun oletusominaisuudet.

Tarkastelussa sedimentoituneen nollakuidun TS arvioitiin olevan 12 %, VS 11 % ja VS/TS 92 % (taulukko 8). Sedimentoituneen nollakuidun tiheydelle käytettiin oletusarvoa 1000 kg/m³. Nollakuidun kokonaistypen pitoisuus 0,5 g/l on arvioitu Autiolan & Holopaisen (2016) kokonaistyyppi pitoisuuden 3627 mg/kgTS perusteella. Samoin kokonaisfosforin pitoisuus 0,04 g/l on laskettu arvon 273 mg/kgTS pohjalta. Sedimentoituneen nollakuidun TS-pitoisuudeksi oletettiin 12 %

Taulukko 8. *Biokaasuprosessin skaalauksessa käytetyt sedimentoituneen nollakuidun ominaisuudet.*

Suure	Referenssiarvo	Kirjallisuusarvot	Lähteet
Kokonaismäärä (m ³)	1500000	1500000	PiMA-päätös Hiedanranta 2018
Tiheys (kg/m ³)	1000	1174	Lahtinen 2017
TS %	12	12,4;13,3; 14,4	Kokko et al. 2018; Lahtinen 2017; Karppinen 2018
VS %	11	11,7; 12,6; 12,9	Kokko et al. 2018; Lahtinen 2017; Karppinen 2018
VS/TS %	92	90; 94; 95	Karppinen 2018; Kokko et al. 2018; Lahtinen 2017
sCOD (mg/l)	3600	3580	Lahtinen 2017
Typpi (g/l)	0,44	0,435; 0,03 m-%	Autiola & Holopainen 2016; Lahtinen 2017
Fosfori (g/l)	0,04	0,04	Autiola & Holopainen 2016
BMP (l CH ₄ / kg VS)	200–300	180–210; 250±80; 250–260	Lahtinen 2017; Kokko et al. 2018; Tämä tutkimus

6.4.1 Mitoitusvaihtoehdot

Mitoitusvaihtoehtojen muuttuvina tekijöinä olivat käsiteltävän massan kokonaismäärä, reaktoritilavuus sekä reaktorin OLR (taulukko 9). Jokaiselle käsittelyvaihtoehdolle laskettiin sedimentoituneen nollakuidun tarvitsema käsittelyaika (taulukko 9) sekä tuotetun metaanin määrä ja sen sisältämä energia (taulukko 10). Käsiteltävän massan maksimimäärä oli 1,5 miljoonaa m³. Laskelmat tehtiin myös osittaisilla käsittelyvaihtoehdoilla 50

%, 30 % ja 10 % kokonaismäärästä. Reaktoritilavuuden vertailuarvoina olivat 2800 m³ (Rahola), 7 000 m³ (Viinikanlahti) (Länsi-Suomen ympäristölupavirasto 2006; 2007) ja 12600 m³ (Pirkanmaan Keskuspuhdistamo Oy) (Heinonen 2018). Reaktorin OLR-vaihtoehtoina olivat 3, 6 ja 9 kgVS/m³/d. Näistä matalin arvo edustaa selkeimmin CSTR-prosessille soveltuvaa OLR:ää ja vastaavasti taas korkein arvo kuivämädätysprosessin OLR:ää. Kuivämädätys saattaa olla märkämädätystä toteuttamiskelpoisempi prosessivaihtoehto, koska kuivämädätyksessä reaktorisäilytystä ei liikuteta pumppaamalla. Tästä johtuen syötteen sisältämät puun palaset ja muut partikkelit eivät häiritse prosessia niin herkästi kuin märkämädätyksessä. Syötteen tiivistäminen mahdollistaa prosessin korkeamman OLR:n ja pienemmän reaktori käyttämisen sedimentoituneen nollakuidun käsittelyssä.

Suurella reaktorilla (noin 12600 m³) voidaan käsitellä 10 % sedimentistä noin puolessa vuodessa ja keskisuurella reaktorilla (noin 7000 m³) noin vuodessa, kun OLR on 6–9 kgVS/m³/d (taulukko 9). Pieni reaktori (noin 2800 m³) pystyy käsittelemään noin 10 % sedimentistä hieman yli 5 vuodessa, kun OLR on vähän yli 3 kgVS/m³/d. Jos sedimentoituneesta nollakuidusta käsitellään noin puolet biokaasuprosessissa, niin 5 vuoden käsittelyaikaan on mahdollista päästä keskikokoisella reaktorilla (noin 7000 m³), kun OLR on yli 6 kgVS/m³/d. Suurella reaktorilla (noin 12600 m³) 5 vuoden käsittelyaika puolelle sedimentoituneesta nollakuidusta on mahdollista, kun OLR on vähän 3 kgVS/m³/d. Käsiteltäessä koko sedimentoinut nollakuitu, on alle 5 vuoden käsittelyaika mahdollista suurella reaktorilla (noin 12600 m³) ja korkealla kuormituksella (OLR 6–9 kgVS/m³/d).

Taulukko 9. Sedimentoituneen nollakuidun käsittelyaika (a) eri käsittelymäärä-, reaktoritilavuus- ja OLR-vaihtoehdoilla, kun sedimentoituneen nollakuidun VS on 11 %.

Käsiteltävä määrä		Käsiteltävä orgaaninen aine (tonnia)	Reaktori-tilavuus (m ³)	Käsittely aika (a), kun OLR 3, 6 tai 9 (kgVS/m ³ /d)		
%	(milj. tonnia)			3	6	9
10	0,15	16500	12600	1,2	0,6	0,4
			7000	2,2	1,1	0,7
			2800	5,4	2,7	1,8
30	0,45	49500	12600	3,6	1,8	1,2
			7000	6,5	3,2	2,2
			2800	16,1	8,1	5,4
50	0,75	82500	12600	6,0	3,0	2,0
			7000	10,8	5,4	3,6
			2800	26,9	13,5	9,0
100	1,5	165000	12600	12,0	6,0	4,0
			7000	21,5	10,8	7,2
			2800	53,8	26,9	17,9

Sedimentoituneen nollakuidun käsitteleminen kokonaan biokaasuprosessissa alle 10 vuodessa on mahdollista suurella reaktorilla (noin 12600 m³), jolla voidaan operoida OLR 3–6 kgVS/m³/d kuormituksella tai keskikokoisella (noin 7000 m³) reaktorilla, kun OLR on 6–9 kgVS/m³/d. Pienellä reaktorilla (noin 2800 m³) voidaan käsitellä 30 %:a sedimentoituneen nollakuidun kokonaismäärästä noin 8 vuodessa, kun OLR on 6 kgVS/m³/d ja 50 %:a kokonaismäärästä noin 9 vuodessa, kun OLR on 9 kgVS/m³/d.

6.4.2 Prosessikaavio

Sedimentoitunutta nollakuitua käsittelevän jatkuvatoimisen märkäprosessia käyttävän biokaasulaitoksen toiminnot voidaan jakaa kolmeen osaan: 1) Nollakuidun varastointi sekä syötteen valmistus ja varastointi; 2) Syötteen käsitteleminen biokaasureaktorissa; 3) Reaktorissa muodostuvan biokaasun ja mädätteen käsitteleminen (kuva 14).

Puskurivarasto mahdollistaa laitoksen jatkuvan toiminnan. Kauharuoppauksessa sedimentoituneen nollakuidun rakenne säilyy pidättäen vettä, jolloin syötteen valmistuksessa tarvitaan rakenteen rikkovaa esikäsittelyä. Syötteen kiintoainepitoisuus säädetään kierättämällä mädätteen nestejakeetta syötteen valmistukseen. Rakenteen rikkominen ja kiintoainepitoisuuden säätäminen parantavat syötteen pumpattavuutta ja edesauttaa suurempien partikkelien siivilöintiä syötteestä. Mahdolliset pH:n säätötoimet ja ravinteiden lisäys voidaan tehdä syöttösäiliössä. Mädätteen nestejakeen mukana tulevat mikrobit ja

hydrolyysientsyymit voivat edistää syötteen hydrolyysiä jo syötesäiliössä. Reaktori on tässä esimerkissä jatkuvatoiminen ja täyssekoitteinen eli CSTR-tyyppinen reaktori. Sopiva reaktoritilavuus määräytyy biokaasuprosessissa käsiteltävän nollakuitusedimentin määrän, reaktorin OLR:n ja käsittelyn tavoiteajan mukaan. Reaktorista poistettavasta mädätteestä erotellaan neste- ja lietejäte. Osa nestejakeesta kiertää laitoksen syötteen valmistukseen ja osa ohjataan jatkovaiheeseen esimerkiksi jäteveden puhdistamolle. Lietejäte kuivataan mekaanisesti ja jatkojalostetaan esimerkiksi maanparannustuotteiksi.

6.4.3 Metaanin määrä ja arvo

Käsittelyvaihtoehtojen kokonaisenergiapotentialit (taulukko 10) laskettiin sedimentoituneen nollakuidun metaanintuottopotentialille 200–300 l CH₄/kgVS ja maakaasun tehollisen lämpöarvon 10,0 kWh/m³n mukaan (Suomen Kaasuyhdistys 2014). Tuotetun metaanienergian arvo laskettiin maakaasun verottoman teollisuusasiakashinnan kymmenen vuoden (2009–2019) keskiarvon 25 €/MWh perusteella (Energiavirasto 2019). Metaanienergian arvo liikennepolttoaineena laskettiin maakaasun tiheyden 0,73 kg/m³ ja metaanin hinnan 1,32 €/kg mukaan (Gasum Oy 2017; 2019a).

Taulukko 10. *Sedimentoituneesta nollakuidusta tuotetun metaanin ja energian määrä sekä energian arvo teollisuuskäytössä ja liikennepolttoaineena eri sedimentin käsittelymäärille arvioituna. Teollisuusasiakkaan hinta ei sisällä veroa.*

Käsiteltävä kokonaismassa		Tuotettu metaani	Energia	Energian arvo teollisuusasiakas	Energian arvo liikennepolttoaineena
(%)	(milj. tonnia)	(milj. m ³)	(GWh)	(milj. €)	(milj. €)
100	1,5	33–50	330–495	8,3–12,4	31,8–47,7
50	0,75	17–25	165–248	4,1–6,2	15,9–23,8
30	0,45	10–15	99–149	2,5–3,7	9,5–14,3
10	0,15	3–5	33–50	0,8–1,2	3,2–4,8

Jos koko kohdealueen sedimentoitunut nollakuitu käsitellään biokaasuprosessissa, voidaan tuottaa noin 33–50 milj. m³ metaania (taulukko 10). Biokaasu on hyödynnettävissä puhdistettuna esimerkiksi sähkön- ja lämmöntuotannossa. Poistamalla biokaasusta hiilidioksidia, se voidaan jalostaa maakaasua vastaavaksi kaasuksi ja syöttää maakaasuverkkoon tai käyttää liikennepolttoaineena. (Motiva Oy 2013) Liikennepolttoaineena metaania voidaan käyttää henkilöautoissa ja raskaissa ajoneuvoissa. Kuorma-autolla (12 t)

kaasun kulutus voi olla esimerkiksi 33 kg/100 km tai (26 t) 70 kg/100 km (Nylund et al. 2006). Tuotettu metaani riittäisi noin 73–110 milj. km ajoon 12 t kuorma-autolla ja 34–52 milj. km ajoon 26 t kuorma-autolla. Vuonna 2017 kuorma-auton keskimääräinen vuosittainen ajosuorite Suomessa oli 30000 km (Tilastokeskus 2018). Sedimentoituneen nollakuidun metaanintuottopotentiaali vastaa siis noin 1200–3700 kuorma-auton vuosittaista polttoaineentarvetta. Tavallisen henkilöauton kaasun kulutus on noin 4,3 kg/100 km (VW Golf Variant TGI) (Gasum Oy 2019b). Henkilöautokäytössä tuotettu metaani riittäisi 560–840 milj. km ajoon. Se vastaa noin 40000–60000 henkilöauton vuosittaista ajosuoritetta, kun yhdellä autolla ajetaan 14000 km vuodessa (Tilastokeskus 2018). Tuotetun metaanin energia sisältö olisi 330–495 GWh. Pienen lämpölaitoksen tai teollisuusasiakkaan maakaasun vuosikulutusta on noin 50 GWh, joten tuotetulla metaanilla kattaa pienen teollisenmittakaavan asiakkaan energiantarpeen 6–10 vuotta (Energiavirasto 2019).

6.4.4 Määdte ja sen jatkokäsittely

Mädätettä arvioitiin muodostuvan prosessissa tilavuudeltaan yhtä paljon kuin sedimentoitunutta nollakuitua käsitellään. Määdätteen kuormitusominaisuuksia (kiintoaine SS, COD, typpi, fosfori) verrattiin rakenteilla olevan Pirkanmaan Keskuspuhdistamon jätevedenpuhdistusprosessin kuormitukseen (taulukko 12). Vertailussa määdätteelle käytettiin kahta eri arvoa jokaiselle parametrille. SS-kuormitusta verrattiin määdätteen TS-pitoisuuksilla 2 % ja 5 %. Määdätteen SS/TS-suhteeksi arvioitiin 0,7 (Drosg et al. 2015). COD kuormaa tutkittiin pitoisuuksilla 10 ja 50 g/l. Kokonaistypen tarkastelupitoisuudet olivat 0,5 ja 4 g/l ja kokonaisfosforin 0,27 ja 1 g/l (taulukko 12). Typen ja fosforin matalammat arvot ovat sedimentoituneen nollakuidun ominaisuuksien mukaiset (Autiola & Holopainen 2016). Vertailussa yhdyskuntajäteveden BOD/COD-suhde arviotiin olevan 0,3–0,8 (Tchobanoglous 2014) (taulukko 11). Vertailussa käytettiin rakenteilla olevan Pirkanmaan Keskuspuhdistamon mitoituskuormituksen arvoja vuodelle 2020. Laitoksen asukasvastineluku (avl) on noin 300000 (Pöyry Finland Oy 2010).

Taulukko 11. *Pirkanmaan Keskuspuhdistamon kuormitusennuste vuodelle 2020.*

Pirkanmaan Keskuspuhdistamon kuormitus 2020			
	kg/d	tonnia/a	lähteet
SS ka.	33990	12406	Pöyry Finland Oy 2010
BOD ₇ ka.	21150	7720	Pöyry Finland Oy 2010
COD ka. (arvio)		9650–25700	Tchobanoglous 2014 (perusteella)
N _{kok} ka.	4350	1588	Pöyry Finland Oy 2010
P _{kok} ka.	758	277	Pöyry Finland Oy 2010

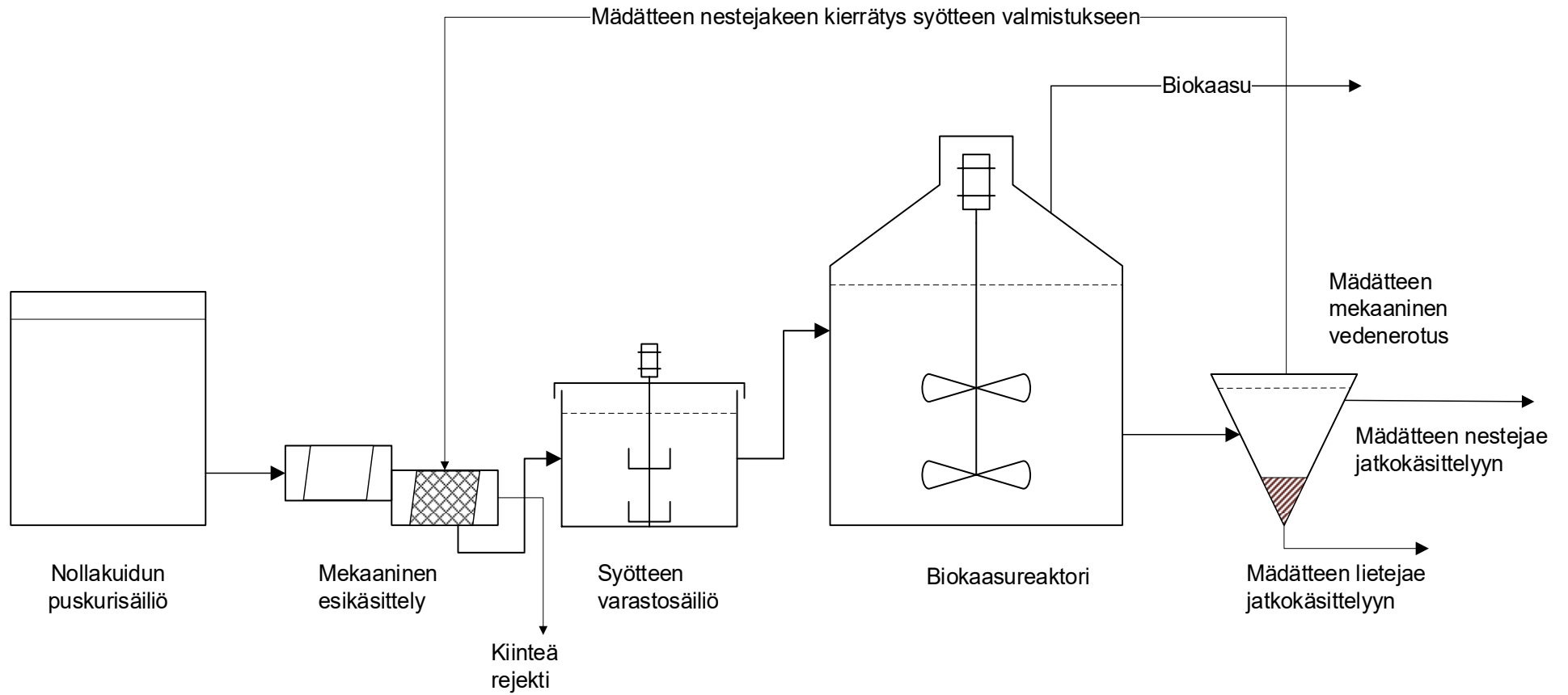
Koko sedimentoituneen nollakuidunkäsittelyssä syntyvän mädätteen sisältämä kuormitus on hapenkulutuksen sekä typen ja fosforin osalta alle 1 % Pirkanmaan Keskuspuhdistamon vuosikuormasta (taulukko 11). Mädätteen SS-kuorma voisi olla 170–420 % Keskuspuhdistamon vuosikuormasta. Vaikka sedimentin käsittelystä tuleva SS-kuormitus jakaantuisi esimerkiksi viidelle vuodelle, niin se voisi tuoda noin 30–80 % lisäyksen Keskuspuhdistamon vuosittaiseen kuormitukseen.

Taulukko 12. *Koko kohdealueen sedimentoituneesta nollakuidusta biokaasuprosessissa muodostuvan mädätteen sisältämän kuormituksen vertailu Pirkanmaan Keskuspuhdistamon vuoden 2020 mitoitusvuosikuormaan.*

Mädätteen ominaisuudet	Mädätteen (V= 1,5 milj. m ³) sisältämä kuorma (t) ja sen osuus Pirkanmaan Keskuspuhdistamon vuosikuormasta (%)		
		(t)	(%)
SS (g/l)	14	21000	170
	35	52500	420
COD (g/l)	10	15	0,06–0,16
	50	75	0,3–0,8
N _{kok} (g/l)	0,5	1	0,05
	4	6	0,4
P _{kok} (g/l)	0,04	0,06	0,02
	1	2	0,5

Mädätteen SS-kuormaa voi pienentää poistamalla mädätteestä kiintoainetta esimerkiksi laskeuttamalla ja linkoamalla tai puristamalla. Muodostuvan nestejakeen tulisi olla ravinne- ja SS-pitoisuutensa puolesta johdettavissa jätevedenpuhdistamolle.

Mädätteen kuivajaetta voisi mahdollisesti käyttää maanparannusaineena joko sellaisenaan, poltettuna biotuhkana tai kaasutuksen jälkeen biohiilenä. Entsymaattisesti modifioitua selluteollisuuden kuitulietettä on tutkittu maanparannusaineena. Sitä voidaan käyttää hiilen sitomiseen maaperään. Kuitulietteen sisältämä ligniini hajoaa hitaasti maaperässä muodostaen humusta. (Tuomisto et al. 2016) Kilpimaa et al. (2013) mukaan esimerkiksi puupohjaisia polttoaineita käyttävien voimaloiden biotuhkaa on mahdollista käyttää metsälannoitteena. Biohiililtä saadaan käsittelemällä biomassaa termisesti vähähappisissa olosuhteissa (Tuomisto et al. 2016). Biohiilellä on useita mahdollisia käyttökohteita. Näistä merkityksellisimpiä ovat maanparannukseen, vesien suodattamiseen ja hiilensidontaan liittyvät ratkaisut. (Suomen Biohiiliyhdistys SBY ry. 2019). Hiedanranan sedimentoitunut nollakuitu sisältää kuiva-ainetta arviolta 180000 t, kun massaa on 1,5 milj. tonnia ja TS on 12 %. Biokaasuprosessissa muodostuva mädäte voisi sisältää noin 70000–100000 t TS:ää, kun biokaasuprosessin TS-vähennemäksi arvioidaan 40–60 %. Mädätteen kuivajaetta muodostuu mekaanisessa vedenerotuksessa noin 200000–500000 t, kun kuivajakeen TS on 20–40 %. Mädätteen jatkokäyttöä suunniteltaessa tulee huomioida mädätteeseen jääneet sedimentoituneen nollakuidun sisältämät haitta-ainesten mahdollisesti aiheuttamat rajoitteet.



Kuva 14. Sedimentoitunutta nollakuitua käsittelevän märkäprosessilla toimivan biokaasulaitoksen yksinkertaistettu prosessikaavio.

7. JOHTOPÄÄTÖKSET

Suoritetun pilot-mittakaavan CSTR-reaktorikoeajon ja BMP-laboratoriokokeen perusteella biokaasuprosessi soveltuu sedimentoituneen nollakuidun käsittelyyn. Sen metaanintuottopotentiaali (250–260 l CH₄/kgVS) oli lähes yhtä suuri kuin yhdyskuntalietteiden metaanintuottopotentiaali (300–370 l CH₄/kgVS). Reaktorikoeajo ja BMP-koe suoritettiin myös entsyymaattis-kemiallisesti esikäsitellyllä sedimentoituneella nollakuidulla. Esikäsitely nosti metaanipotentialiaalia 11–20 % (290–320:en l CH₄/kgVS), mutta ei lisännyt metaanin tuottonopeutta. Metaanintuoton lisäämistä tai nopeuttamista varten tehtävän esikäsitelyn taloudellinen kannattavuus on syytä tarkastella huolellisesti.

CSTR-prosessia varten sedimentoitu nollakuitu tarvitsee käsitellä pumpattavuuden parantamiseksi. Nollakuidun vedenpidätyskyky sekä sen sisältämät puun kappaleet asettavat teknisiä haasteita, vaikka partikkelit eivät oletettavasti häiritse täyden mittakaavan laitoksen laitteita samalla tavalla kuin pilot-mittakaavan laitteita. Sedimentoitunutta nollakuitua käsittelevän biokaasulaitoksen prosessityypin valintaa varten olisi hyvä tehdä reaktorikoeajoja myös kuivamädätystekniikalla.

Tehdyn mitoituksen perusteella sedimentoitunutta nollakuitua (VS 11%) voidaan käsitellä keskisuurella (noin 7000 m³) reaktorilla noin 150000 t/a, kun OLR on korkea 6–9 kgVS/m³/d. Koko kohdealueen sedimentoitunut nollakuitu (1,5 milj. m³) on mahdollista käsitellä noin viidessä vuodessa suurella reaktorilla esimerkiksi 12000–13000 m³ ja OLR 6–9 kgVS/m³/d.

Jos sedimentoitunutta nollakuitua käsittelevän CSTR-prosessin mädäte johdetaan kunnalliselle jätevedenpuhdistamolle, tarvitsee se jatkokäsittelyinä neste- ja kiintojakeen erottamisen. Mikäli koko kohdealueen sedimentoitunut nollakuitu käsitellään viidessä vuodessa, niin mädätteen SS-kuormitus saattaa muodostaa kymmenien prosenttien vuosittaisen lisäkuormituksen verrattuna suuren jätevedenpuhdistamon vuosikuormitukseen (avl noin 300000). Mädätteen sisältämä COD-kuorma sekä kokonaistyyppi- ja kokonaisfosforikuormat jäävät alle 1%:iin jätevedenpuhdistamon vuosikuormasta. Nestejakeen soveltuvuus jätevedenpuhdistamolle johtamiseen tulee varmistaa muun muassa haitta-aineiden osalta.

LÄHTEET

Abbasi, T., Tauseef, S.M. & Abbasi, S.A. (2012). *Biogas Energy*. Springer. 169 p.

Al Seadi, T., Finsterwalder, T., Janssen, R., Köttner, M., Prassl, H., Rutz, D. & Volk, S. (2008). *Biogas Handbook*. University of Southern Denmark. 126 p. Saatavissa (viitattu 24.2.2019): <http://www.lemvigbiogas.com/BiogasHandbook.pdf>

Amin, F. R., Khalid, H., Zhang, H., Rahman, S. U., Zhang, R., Liu, G. & Chen, C. (2017). Pretreatment methods of lignocellulosic biomass for anaerobic digestion. *AMB Express*. Vol. 7. pp. 1–12.

Appels, L., Baeyens, J., Degreve, J. & Dewil, R. (2008). Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. *Progress in Energy Combustion Science*. Vol. 34. pp. 755–781.

Ashrafi, O., Yerushalmi, L. & Haghghat, F. (2015). Wastewater treatment in the pulp-and-paper industry: A review of treatment processes and the associated greenhouse gas emission. *Journal of Environmental Management*. Vol. 158. pp. 146–157.

Autiola, M. & Holopainen, M. (2016). *0-kuidun pilaantuneisuustutkimus*, Tampereen kaupunki, Hiedanranta, Tampere: Ramboll Finland Ltd.

Bayr, S. & Rintala, J. (2012). Thermophilic anaerobic digestion of pulp and paper mill primary sludge and co-digestion of primary and secondary sludge. *Water Research*. Vol 46. pp. 4713–4720.

Braun, R., Weiland, P. & Wellinger, A. (2010) *Biogas from Energy Crop Digestion*. IEA Bioenergy. International Energy Agency. Paris, France. p. 20

Brodeur, G., Yau, E., Badal, K., Collier, J., Ramachandran, K. B. & Ramakrishnan, S. (2011). Chemical and physicochemical pretreatment of lignocellulosic biomass: A review. *Enzyme Research*. Vol. 2011. pp. 787532–17.

Cabbai, V., Ballico, M., Aneggi, E. & Goi, D. (2013). BMP tests of source selected OF-MSW to evaluate anaerobic codigestion with sewage sludge. *Waste Management*. Vol. 33. pp. 1626–1632.

- Chen, Y., Cheng, J.J. & Creamer, K.S. (2008). Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresource Technology*. Vol 99. pp. 4044–4064.
- Cook, S. M., Skerlos, S. J., Raskin, L. & Love, N. G. (2017). A stability assessment tool for anaerobic codigestion. *Water Research*. Vol 112. pp. 19–28.
- Davidsson, Å., Gruvberger, C., Christensen, T. H., Hansen, T. L., Jansen, J. I. C. (2007). Methane yield in source-sorted organic fraction of municipal solid waste. *Waste Management*. Vol. 27. pp. 406–414.
- Drosg, B., Fuchs, W., Al Seadi, T., Madsen, M. & Linke, B. (2015). *Nutrient Recovery by Biogas Digestate Processing*. IEA Bioenergy. International Energy Agency. Paris, France. p. 40
- Ekman, J., Hakula, A., Lankia, S., Moisala, A., Ruutikainen, T., Ylä-Anttila, K., Lehtomaa, J., Salli, R., Vesanen, L., Vänskä, M. & Suolahti, J., (2016). Lielahden rannan kehittämisvisio, Kantakaupungin yleiskaava 2040, Maankäytöltään muuttuvien alueiden selvitykset, Tampere. Saatavissa (viitattu 27.3.2019): https://www.tampere.fi/liitteet//rbuH5OEY0/Lielahdi_valikoko.pdf.
- Ekstrand, E.-M., Karlsson, M., Truong, X.-B., Björn, A., Karlsson, A., Svensson, B. H. & Ejlertsson, J. (2016). High-rate anaerobic co-digestion of kraft mill fibre sludge and activated sludge by CSTRs with sludge recirculation. *Waste Management*. Vol 56. pp. 166–172.
- Elinkeino-, liikenne- ja ympäristökeskus. (2018). PiMa-päätös Hiedanranta Tampere. PIRELY/1328/2018. Saatavissa (viitattu 6.3.2019): <https://www.ymparisto.fi/download/noname/%7B560DECAA-72F1-4C97-9E22-5B9F1E276FA9%7D/137453>
- Elliott, A. & Mahmood, T. (2007). Pretreatment technologies for advancing anaerobic digestion of pulp and paper biotreatment residues. *Water Research*. Vol. 41. pp. 4273-4286.
- Energiavirasto. (2019) Tukkumaakaasutilasto. Energiavirasto. Helsinki. Saatavissa (viitattu 28.3.2019): <https://www.energiavirasto.fi/documents/10179/0/Tukkumaakaasutilasto.xlsx/8c3cd1ee-77cf-4f64-978f-42202d105d57>

Fagbohunge, M. O., Dodd, I. C., Herbert, B. M. J., Li, H., Ricketts, L. & Semple, K. T. (2015). High solid anaerobic digestion: Operational challenges and possibilities. *Environmental Technology & Innovation*. Vol 4. pp. 268-284.

Ferrer, I., Vazquez, F. & Font, X. (2010). Long term operation of a thermophilic anaerobic reactor: process stability and efficiency at decreasing sludge retention time. *Biore-source Technology*. Vol 101. pp. 2972–2980.

Gasum Oy. (2017). Käyttöturvallisuustiedote: Maakaasu, biokaasu. Gasum Oy. Espoo. Saatavissa (viitattu 4.4.2019): <https://www.gasum.com/globalassets/pdf-files/maakaasu.pdf>

Gasum Oy. (2019a). Maa- ja biokaasun hinnat tankkausasemilla. Gasum Oy. Espoo. Saatavissa (viitattu 4.4.2019): <https://www.gasum.com/yksityisille/tankkaa-kaasua/tankkaushinnat/>

Gasum Oy. (2019b). Volkswagen-kaasuautot. Gasum Oy. Espoo. Saatavissa (viitattu 9.4.2019): <https://www.gasum.com/yksityisille/valitse-kaasuauto/kaasuautomallit/volkswagen-yhteenveto/>

Gerardi, M.H. (2003). *Microbiology of Anaerobic Digesters*. John Wiley & Sons, Inc. Hoboken. New Jersey. 177 p.

Heinonen, T. (2018). Keskuspuhdistamo ja biokaasulaitos. Tampereen Seudun Keskuspuhdistamo Oy. Esitelmä Biobisnes-innovaatioita Pirkanmaalla 11.6.2018-seminaarissa. Saatavissa (viitattu 6.3.2019): <http://biobisnesta.fi/biobisnes-innovaatioita-pirkanmaalla-11-6-2018/>

Hendriks, A. T. W. M. & Zeeman, G. (2009). Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology*. Vol. 100. pp. 10–18.

Holopainen, M. (2015). Stabiloidun 0-kuidun geotekniset ominaisuudet ja pitkäaikaiskestävyys. Diplomityö. Tampereen teknillinen yliopisto. 126 s. Saatavissa (viitattu 23.4.2019): <http://dspace.cc.tut.fi/dpub/handle/123456789/23774>

Ince, O., (1998). Performance of a two-phase anaerobic digestion system when treating dairy wastewater. *Water Research*. Vol 32. pp. 2707–2713.

Jaakkonen, S. (2011). Sisävesien pilaantuneet sedimentit. Suomen ympäristökeskuksen raportteja 11/2011. s. 53. Saatavissa: <http://hdl.handle.net/10138/39751>

Jain, S., Jain, S., Wolf, I.G., Lee, J. & Tong, Y. W. (2015). A comprehensive review on operating parameters and different pretreatment methodologies for anaerobic digestion of municipal solid waste. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Vol. 52. pp. 142–154.

Kamali, M., Gameiro, T., Costa, M. & Capela, I. (2016). Anaerobic digestion of pulp and paper mill wastes - An overview of the developments and improvement opportunities. *Chemical Engineering Journal*. Vol. 298. pp. 162–182.

Karppinen, T. K. M. (2018). Anaerobic digestion of sedimented fiber from pulp industry for hydrolysis and biogas production. Master of Science Thesis. Tampere University of Technology.

Katko, T.S., Luonsi, A.A.O. & Juuti, P.S. (2005). Water pollution control and strategies in Finnish pulp and paper industries in the 20th century. *International Journal of Environment and Pollution*. Vol. 23. pp. 368–387.

Kilpimaa, S., Kuokkanen, T. & Lassi, U. (2013). Characterisation and utilisation potential of wood ash from combustion process and carbon residue from gasification process. *Bioresources*. Vol 8. pp. 1011–1027.

Koch, K., Lippert, T. & Drewes, J.E. (2017). The role of inoculum's origin on the methane yield of different substrates in biochemical methane potential (BMP) tests, *Biore-source Technology*. Vol. 243. pp. 457–463.

Kokko, M., Koskue, V. & Rintala, J. (2018). Anaerobic digestion of 30-100-year-old boreal lake sedimented fibre from the pulp industry: Extrapolating methane production potential to practical scale. *Water Research*. Vol. 133. pp. 218–226.

Kothari, R., Pandey, A. K., Kumar, S., Tyagi, V. V. & Tyagi, S. K. (2014). Different aspects of dry anaerobic digestion for bio-energy: An overview. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Vol. 39. pp. 174–195.

Kymäläinen, M. & Pakarinen, O. (toim.). (2015). *Biokaasuteknologia Raaka-aineet, prosessointi ja lopputuotteiden hyödyntäminen*. Suomen biokaasuyhdistys ry. Hämeen ammattikorkeakoulu. 204 s. Saatavissa (24.2.2019): <http://urn.fi/URN:ISBN:978-951-784-771-1>

Lahtinen, L. (2017). Selluteollisuuden nollakuitusedimentin hyödyntäminen biokaasuprosessissa. Diplomityö. Tampereen teknillinen yliopisto. s. 67

Laurila, J., Mäkinen, E. & Vuorimaa, H. (1968). Metsäteollisuus itsenäisessä Suomessa: Suomen Puunjalostusteollisuuden Keskusliitto 1918–1968. Hki: Suomen paperi- ja puutavaralehti Oy.

Länsi-Suomen ympäristölupavirasto. (2006). Lupapäätös: Raholan jätevedenpuhdistamon ympäristölupahakemus, Tampere. LSY-2007-Y-252. <https://www.ymparisto.fi/download/noname/%7B5F9042FD-66FC-4F5C-A27A-1FE674C7ECA8%7D/83881>

Länsi-Suomen ympäristölupavirasto. (2007). Lupapäätös: Viinikanlahden jätevedenpuhdistamon ympäristölupahakemus, Tampere. LSY-2006-Y-383. <https://www.ymparisto.fi/download/noname/%7B0E752030-4F7A-480E-859D-2D528AB3C976%7D/83880>

Madsen, M., Holm-Nielsen, J.B. & Esbensen, K.H. (2011). Monitoring of anaerobic digestion processes: A review perspective. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Vol. 15. pp. 3141–3155.

Metsäteollisuus ry. (2013) Terva oli ensimmäinen metsästä saatu menestystuote. Metsäteollisuus ry. Helsinki Saatavissa (viitattu 23.4): <https://www.metsateollisuus.fi/uutiset/terva-oli-ensimmainen-metsasta-saatu-menestystuote/>

Metsäteollisuus ry. (2018) Päästöt veteen. Metsäteollisuus ry. Helsinki Saatavissa (viitattu 15.4): <https://www.metsateollisuus.fi/tilastot/ymparisto/>

Meyer, T. & Edwards, E., A. (2014). Anaerobic digestion of pulp and paper mill wastewater and sludge. *Water Research*. Vol. 65. pp. 321–349.

Motiva Oy. (2013). Biokaasun tuotanto maatilalla. Motiva Oy. Helsinki. 28 s. Saatavissa (viitattu 10.4.2019): https://www.motiva.fi/files/6958/Biokaasun_tuotanto_maatilalla.pdf

Neumann, P., Pesante, S., Venegas, M. & Vidal, G. (2016). Developments in pre-treatment methods to improve anaerobic digestion of sewage sludge. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*. Vol. 15, no. 2. pp. 173–211.

Nielsen, H.B. & Angelidaki, I. (2008). Strategies for optimizing recovery of the biogas process following ammonia inhibition. *Bioresource Technology*. Vol. 99. pp.7995–8001.

Nylund, N.-O., Lajunen, A., Sipilä, E. & Mäkelä, K. (2006). Vähäpäästöiset ajoneuvot Helsingissä: Selvitystyö kaasun ja muiden vähäpäästöistekniikoiden käyttömahdollisuuksista – Tiivistelmäraportti. Helsingin kaupungin ympäristökeskus. Helsinki. p. 66. Saatavissa (Viitattu 9.4.): <https://www.hel.fi/static/ymk/julkaisut/julkaisu-09-06.pdf>

Ojanen, P. (2001). Sellu- ja paperitehtaiden lietteiden käsittely ja hyötykäyttö sekä niitä rajoittavat tekijät. Kaakkois-Suomen Ympäristökeskus. Alueelliset ympäristöjulkaisut 223. 67 s.

PIMA-asetus. (2007). Valtioneuvoston asetus maaperän pilaantuneisuuden ja puhdistustarpeen arvioinnista. 214/2007. Ympäristöministeriö. Saatavissa (viitattu 28.4.2019): <https://www.finlex.fi/fi/laki/smur/2007/20070214>

Pokhrel, D. & Viraraghavan, T. (2004). Treatment of pulp and paper mill wastewater—a review. *Science of the Total Environment*. Vol. 333. pp. 37–58.

Pyykkö, L. & Lehtovaara, O., 2011. Lielahden kemihierretehtaan alue – Yhteenveto ympäristöselvityksistä, Tampere: Ramboll Finland Oy.

Pöyry Finland Oy. (2010). Tampereen Vesi, Pirkanmaan keskuspuhdistamon yleissuunnitelma, sijoituspaikkana Sulkavuori Liite 1: Mitoitusperusteet. Pöyry Finland Oy. Saatavissa (viitattu 23.3.2019): http://www.keskuspuhdistamo.fi/wp-content/uploads/2015/10/Liite_1_kuormitus_Sulkavuori_PiPu.pdf

Pöyry Finland Oy. (2013). Kajaanin paperitehtaan lopettamisen jälkeiset vesistövaikutukset Kajaaninjoessa ja Oulujärvessä. Raportti 16X170542. Pöyry Finland Oy. Saatavissa (viitattu 23.4.2019): https://tietopalvelu.ahtp.fi/Lupa/Avaa-Liite.aspx?Liite_ID=2383253

Rittmann, B.E. & McCarty, P.L. (2001). *Environmental biotechnology: principles and applications*. McGraw-Hill. Boston (MA). p. 754.

Salmela, M. & Kymäläinen, M. (2014). Lietemädättämöselvitys Suomen lietemädättämöjen kuormitustarkastelu. Bioliike. Hämeen ammattikorkeakoulu. 29 s. Saatavissa (viitattu 15.3.2019): <https://www.hamk.fi/wp-content/uploads/2018/07/Suomen-lietem%C3%A4d%C3%A4tt%C3%A4m%C3%B6iden-kuormitustarkastelu.pdf>.

Scarlat, N., Dallemand, J.-F. & Fahl, F. (2018). Biogas: Developments and perspectives in Europe. *Renewable Energy*. Vol. 129 A. pp. 457–472.

Schnürer, A. & Jarvis, Å. (2009). Microbiological Handbook for Biogas Plants. Swedish Waste Management U2009:03. Swedish Gas Centre Report 207. p. 138. Saatavissa (viitattu 18.3.2019): www.sgc.se/ckfinder/userfiles/files/SGC207.pdf

Sierra-Alvarez, R., Field, J.A., Kortekaas, S. & Lettinga, G. (1994). Overview of the Anaerobic Toxicity Caused by Organic Forest Industry Wastewater Pollutants. *Water Science and Technology*. Vol 29, pp. 353–363.

Smook, G. A. (1992). *Handbook for pulp & paper technologists* (2nd ed.). Vancouver: Angus Wilde Publications. p. 419.

Suomen Biohiiliyhdistys SBY ry. (2019) Biohiilen asialla – käyttö. Internetsivu. Suomen Biohiiliyhdistys SBY ry. Saatavissa (viitattu 10.4.2019): <https://www.suomenbiohiili.fi/>

Suomen Kaasuyhdistys ry. (2014) Maakaasukäsikirja. Verkkodokumentti. Saatavissa (viitattu 6.3.2019): <https://www.kaasuyhdistys.fi/julkaisut/maakaasun-kasikirja/>

Suomen Metsäteollisuuden Keskusliitto. (1992). Avain Suomen metsäteollisuuteen. Suomen Metsäteollisuuden Keskusliitto. Helsinki. s. 94

Tchobanoglous, G. (2014). *Wastewater engineering: Treatment and resource recovery* (5. ed.). New York, NY: McGraw-Hill Education. p. 2018.

Tilastokeskus. (2018). Henkilöautoilla ajettiin edellisvuosien lailla – maanteiden tavarankuljetukset tehostuivat. Tieto & trendit -sivusto. Tilastokeskus. Helsinki. Saatavissa (viitattu 9.4.2019): <http://www.stat.fi/tietotrendit/artikkelit/2018/henkiloautoilla-ajettiin-edellisvuosien-lailla-maanteiden-tavarankuljetukset-tehostuivat/>

Tuomisto, J., Virtanen, E., Sipilä, A., Simojoki, A., Karppinen, A., Kuokkanen, T., Kuokkanen, M. & Kuokkanen, V. (2016). Maan rakenne osana perunamaan tuottavuutta ja ympäristönhoitoa. Loppuraportti. Perunantutkimuslaitos, PETLA. Ylistaro. s. 71.

Veluchamy, C. & Kalamdhad, A. S. (2017). Influence of pretreatment techniques on anaerobic digestion of pulp and paper mill sludge: A review. *Bioresource Technology*. Vol. 245. pp. 1206–1219.

Wellinger, A., Murphy, J. & Baxter, D. (2013). *The biogas handbook: Science, production and applications*. Oxford: Woodhead Publishing. p. 476.

Yen, H.-W. & Brune, D., E. (2007). Anaerobic co-digestion of algal sludge and waste paper to produce methane. *Bioresource Technology*. Vol. 98. pp. 130–134.

Zhang, Y. & Angelidaki, I. (2015) Counteracting ammonia inhibition during anaerobic digestion by recovery using submersible microbial desalination cell. *Biotechnology and Bioengineering*. Vol. 112. pp. 1478–1482.

Zheng, Y., Zhao, J., Xu, F. & Li, Y. (2014). Pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biogas production. *Progress in Energy and Combustion Science*. Vol. 42. pp. 35–53.