



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO
TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

ANNI YLÄ-OUTINEN
METSÄTEOLLISUUDEN LIETTEIDEN METAANINTUOTTO JA SEN
TEHOSTAMINEN

Diplomityö

Tarkastajat: professori Jukka Rintala,
professori Robert Franzén
Tarkastajat ja aihe hyväksytyt
Luonnontieteiden tiedekunnan
tiedekuntaneuvoston kokouksessa
13.8.2014

TIIVISTELMÄ

TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

Biotekniikan koulutusohjelma

YLÄ-OUTINEN, ANNI: Metsäteollisuuden lietteiden metaanintuotto ja sen tehostaminen

Diplomityö, 54 sivua, 3 liitesivua

Lokakuu 2014

Pääaine: Ympäristöbiotekniikka, kemia

Tarkastajat: professori Jukka Rintala, professori Robert Franzén

Avainsanat: Anaerobinen hajoaminen, metsäteollisuuden lietteet, metaanintuotto, lignoselluloosa, esikäsittely

Työssä tutkittiin paperiteollisuuden jätevedenpuhdistamon lietteiden metaanintuottoa anaerobisessa hajoamisessa. Sellu- ja paperiteollisuuden jätevedenpuhdistamon lietteitä päätyy Suomessa kaatopaikoille vuosittain tuhansia tonneja. Kaatopaikkalainsäädännön tiukentuminen ja mahdollisuus jätteissä olevan potentiaalin hyödyntämiseen ovat lisänneet kiinnostusta lietteiden käyttöön energiantuotannossa. Biokaasuntuottoa pidetään kannattavana vaihtoehtona energian tuottamiseen metsäteollisuuden lietteistä niiden alhaisen kuiva-ainepitoisuuden vuoksi.

Paperiteollisuuden biolietettä sekä bio- ja primäärilietteen seosta tutkittiin puoli-jatkuvatoimisissa reaktoreissa 260 päivää kestäneissä reaktorikoeajoissa mesofiillisissä olosuhteissa. Bio- ja primäärilietteiden metaanipotentialit myös määritettiin panoskokeissa. Lisäksi tutkittiin ultraäänikäsittelyn sekä hydrotermisen esikäsittelyn vaikutusta biolietteen metaanisaantoon.

Panoskokeissa biolietteen metaanipotentiali oli 96 l CH₄/kg VS ja primäärilietteen 127 l CH₄/kg VS. Reaktorikokeissa biolietteen metaanisaanto viipymääjalla (HRT) 20 d ja kuormituksella (OLR) 0,5–1,6 kg VS/l d oli 73 l CH₄/kg VS ja bio- ja primäärilietteen seoksen (HRT 20 d, OLR 1,2–1,7 kg VS/l d) hieman korkeampi, 87 l CH₄/kg VS. Käytetyillä kuormituksilla ja viipymääjalla prosessi toimi tasapainoisesti. Esikäsittelymenetelmistä hydrotermisen esikäsittely oli tehokkaampi nostamalla metaanisaantoa jopa 73 %. Ultraäänikäsittely nosti metaanisaantoa 46 %.

Bio- ja primäärilietteiden määritetyt metaanisaannot ovat alhaisia, johtuen raaka-aineen lignoselluloosapitoisuudesta ja lignoselluloosan huonosta hajoamisesta prosessissa. Esikäsittelymenetelmillä voidaan kuitenkin nostaa lietteiden metaanisaantoja.

ABSTRACT

TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Master's Degree Programme in Biotechnology

YLÄ-OUTINEN, ANNI: Methane production from forestry industry waste sludges and enhancing the production

Master of Science Thesis, 54 pages, 3 Appendix pages

October 2014

Major: Environmental biotechnology, Chemistry

Examiner: Professor Jukka Rintala and professor Robert Franzén

Keywords: Anaerobic digestion, paper mill sludge, methane production, lignocellulose, pretreatment

In this work the methane production of paper mill wastewater sludges was studied in anaerobic digestion. Thousands of tons of waste sludges from pulp and paper mills are landfilled every year in Finland. Due to legislation and possibility to take advantage of the potential of the waste sludges, interest towards energy production from waste sludges has arisen. Production of biogas is one of the promising ways to produce energy from waste sludges because of their low dry matter content.

Biosludge and co-digestion of bio and primary sludges from paper mill were studied in semi-continuous reactors for 260 days in mesophilic conditions. Methane potential of bio and primary sludges were also measured in batch experiments. In addition the effect of ultrasound and hydrothermal pretreatment on methane yields were studied for biosludge.

In batch experiments the methane potential of 96 l CH₄/kg VS was obtained for biosludge and 127 l CH₄/kg VS for primary sludge. In reactor experiments the methane yield of biosludge with hydraulic retention time (HRT) of 20 days and organic loading rate (OLR) of 0,5–1,6 kg VS/l d was 73 l CH₄/kg VS. For co-digestion (HRT 20 d, OLR 1,2–1,7 kg VS/l d) of primary and bio sludge methane yield of 87 l CH₄/kg VS was obtained. Anaerobic digestion was shown to be feasible for the studied sludges with used loading rates and retention times. Hydrothermal pretreatment was more effective of the pretreatment methods resulting in 73 % increase in methane yield. Ultrasound pretreatment increased the methane yield with 46 %.

Due to low biodegradability of lignocellulose in anaerobic digestion the obtained methane yields were relatively low for bio and primary sludge. The methane yields for sludges with high lignocellulose content can be increased by different pretreatment methods.

ALKUSANAT

Tämä työ on tehty Tampereen teknillisen yliopiston Kemian ja biotekniikan laitoksella Bio Refine Tech –hankkeen rahoittamana. Työn tarkastajina toimivat professori Jukka Rintala ja professori Robert Franzén. Tarkastajia haluan kiittää kommentteista työn kielen ja sisällön hiomisessa. UPM:lle kuuluu kiitos raaka-ainelietteiden toimittamisesta käytettäväksi tutkimuksessa. Yhteistyöstä projektin aikana haluan kiittää myös Cursor Oy:n Jari Järvistä sekä Turun yliopiston molekulaarisen kasvibiologian linjan Esa Tyystjärveä ja Dimitar Valevia.

Professori Jukka Rintalaa haluaisin lisäksi kiittää avusta työn aihepiirin rajauksessa, sisällön hahmottamisessa sekä kannustavasta asenteesta työn etenemistä kohtaan. Erityiskiitoksen ansaitsee työn ohjaaja Viljami Kinnunen, joka asiantuntevasti suunnitteli kansani koejärjestelyjä, neuvoi mittalaitteiden käyttämisessä sekä jaksoi ystävällisesti ja kannustavasti vastata satoihin kysymyksiin liittyen sitten laboratoriotyöskentelyyn tai työn sisältöön.

Lisäksi haluan kiittää perhettäni tuesta ja kannustuksesta koko opiskeluaikanani sekä tämän työn tekemisessä.

Tampereella 23.9.2014

Anni Ylä-Outinen



SISÄLLYS

1	Johdanto	1
2	Metsäteollisuuden lietteet	3
	2.1 Primääriliete	5
	2.2 Bioliete	6
	2.3 Metsäteollisuuden lietteiden käsittely	7
3	Lignoselluloosa	9
	3.1.1 Selluloosa.....	10
	3.1.2 Hemiselluloosa.....	12
	3.1.3 Ligniini.....	13
	3.2 Lignoselluloosan hajoaminen.....	15
	3.3 Esikäsittely	17
	3.3.1 Ultraäänikäsittely	17
	3.3.2 Hydroterminen käsittely	19
4	Anaerobinen hajoaminen	20
	4.1 Asidogeneesi	20
	4.2 Asetogeneesi	21
	4.3 Metanogeneesi.....	23
	4.4 Prosessin olosuhteet ja inhibitio.....	24
	4.4.1 Lämpötila	24
	4.4.2 pH.....	25
	4.4.3 Hiilen ja typen suhde raaka-aineessa (C/N-suhde).....	25
	4.4.4 Viipymäaika (HRT, SRT) ja kuormitus (OLR).....	25
	4.4.5 Inhibitio.....	27
5	Metsäteollisuuden lietteiden anaerobinen käsittely	31
	5.1 Metsäteollisuuden jätevesilietteiden biokaasuntuotannon energiapotentiaali	31
	5.2 Metsäteollisuuden jätevesilietteiden metaanintuotto	31
	5.2.1 Esikäsittelyn vaikutuksia	33
	5.2.2 Yhteiskäsittely	34
6	Materiaalit ja menetelmät.....	37
	6.1 Bio- ja primääriliete	37
	6.2 Lietteiden laskeutuskokeet.....	37
	6.3 Lietteiden esikäsittely.....	38
	6.4 Metaanipotentiaali- ja jälkikaasutuskokeet	38
	6.5 Reaktorikoeajot	38
	6.6 Analyysit ja laskelmat	39
7	Tulokset.....	41
	7.1 Lietteiden ominaisuudet	41
	7.2 Reaktorikoeajot	44
	7.3 Esikäsittelykokeet	45
8	Tulosten tarkastelu	48

8.1	Lietteiden ominaisuudet	48
8.2	Reaktorikoeajot	49
8.3	Esikäsittelykokeet	51
9	Johtopäätökset.....	54
	Lähteet.....	55

TERMIT JA NIIDEN MÄÄRITELMÄT

BOD	Biological oxygen demand, biologinen hapenkulutus
C/N-suhde	Hiilen ja typen suhde
COD	Chemical Oxygen Demand, kemiallinen hapenkulutus
DM	Dry Matter, kuiva-aine
HRT	Hydraulic Retention Time, nesteen viipymäaika
LCC	Lignin-carbohydrate complex, ligniinihiilihydraattikompleksi
LCFA	Long Chain Fatty Acids, pitkäketjuiset rasvahapot
NH ₄ -N	Ammoniumtyppi
OLR	Organic Loading Rate, orgaanisen kuorman määrä
OM	Organic Matter, orgaaninen aine
ORP	Oxidation Reduction Potential, hapetus-pelkistyspotentiaali
PAH	Polyaromaattiset hiilivedyt
PCA	Polychlorinated aromatic, polykloorattu aromaattinen yhdiste
<i>pH</i> ₂	Vedyn osapaine
SCOD	Soluble Chemical Oxygen demand, liukoinen kemiallinen hapenkulutus
SRT	Sludge Retention Time, lietteen viipymäaika
TCOD	Total Chemical Oxygen Demand, kemiallisen hapenkulutuksen kokonaismäärä
TKN	Total Kjeldahl Nitrogen, kokonaistyyppi
TOC	Total Organic Carbon, orgaanisen hiilen pitoisuus

TS	Total Solids, kokonaiskiintoaineen pitoisuus, kuiva-ainepitoisuus
VFA	Volatile Fatty Acids, haihtuvat rasvahapot
VS	Volatile Solids, hehikutushäviö, orgaanisen kiintoaineen pitoisuus
VSS	Volatile Suspended solids, liuenneen orgaanisen kiintoaineen pitoisuus
ww	Wet Weight, märkämpäino
ΔG°	Gibbsin energian muutos

1 JOHDANTO

Uusiutuvien energiamuotojen kehittäminen fossiilisten polttoaineiden tilalle sekä pyrkimykset vähentää kaatopaikkajätteen määrää ovat lisänneet kiinnostusta biokaasun tuottamiseen anaerobisessa hajoamisessa. Prosessissa mikro-organismit tuottavat biokaasua hajottamalla biomassaa hapettomissa olosuhteissa (Mata-Alvarez 2003). Muodostuvasta biokaasusta 50–70 % on metaania (CH_4) ja loput 30–50 % hiilidioksidia (CO_2). Lisäksi biokaasussa saattaa olla erilaisia määriä rikkivetyä (H_2S) ja muita yhdisteitä raaka-aineesta riippuen. (Murphy & Thamsiroj 2013, Nizami et al. 2013)

Peltokasveja kuten maissia sekä niiden viljelyssä syntyvää jätettä käytetään paljon biokaasuntuotannossa. Peltokasvit kuitenkin aiheuttavat eettisen ristiriidan ruuan- ja energiantuotannon välille. (Neureiter 2013) Kestävän kehityksen mukaisen biokaasuntuotannon kannalta kiinnostavia raaka-aineita ovatkin esimerkiksi kotitalouksien biojätteet ja yhdyskuntajätevedenpuhdistamoiden lietteet (Sosnowski et al. 2003), maatalouden jätteet (lanta, jätevesi) (Mussoline et al. 2013), sekä erilaiset teollisuuden jätevedet esimerkiksi panimoista (Ortner et al. 2013) ja metsäteollisuudesta (Ekstrand et al. 2013, Bayr & Rintala 2012). Monet kasviperäiset jätevirrat ovat lignoselluloosapitoisia, mikä hankaloittaa raaka-aineen tehokasta hajoamista biokaasuprosessissa. Jätevirtojen käytön etuna on, että ne eivät kilpaile ruuantuotannon kanssa viljelyalasta tai vie karjan laidunmaita. (Ortner et al. 2013)

Suomessa tuotettiin vuonna 2012 biokaasua 150,4 milj. m^3 , josta noin 90 milj. m^3 kerättiin talteen kaatopaikkalaitoksilta, hieman yli 20 milj. m^3 yhdyskuntajätevedenpuhdistamoilta ja yhteismädätyslaitoksilta (biojätteen käsittelylaitokset) sekä pieniä määriä teollisuuden jätevedenpuhdistamoilta ja maataloudesta. Energiamääränä tuotettu biokaasu (568,4 GWh) oli 1% uusiutuvan energian tuotannosta Suomessa. (Huttunen & Kuittinen 2013)

Sellu- ja paperitehtaiden jätteiden käyttöä biokaasuntuotannon raaka-aineena on viime aikoina tutkittu muiden lignoselluloosapitoisten raaka-aineiden lisäksi. Sellu- ja paperitehtaiden lietteet päätyvät suurimmaksi osaksi kaatopaikoille tai polttoon, mikä ei ole energiatehokasta etenkin jätevedenpuhdistamon biolietteille (Lohiniva et al. 2001). Biokaasuntuotannon lisäämisen on arvioitu olevan tulevaisuudessa myös taloudellisesti kannattava vaihtoehto ajatellen bioenergiantuotannon yhdistämistä sellu- ja paperitehtaisiin (Machani et al. 2014). Ekstrand et al. (2013) arvioivat Ruotsin sellu- ja paperitehtaiden

jätevirtojen biokaasuntuoton energiapotentiaaliksi 700 GWh. Myös Suomen metsäteollisuuden jätevirtoja hyödyntämällä biokaasuntuotantoa voitaisiin kasvattaa, vaikkakin on huomioitava tuotantoprosesseista riippuvat jätevesien ominaisuudet biokaasuntuotantoon soveltumisen kannalta.

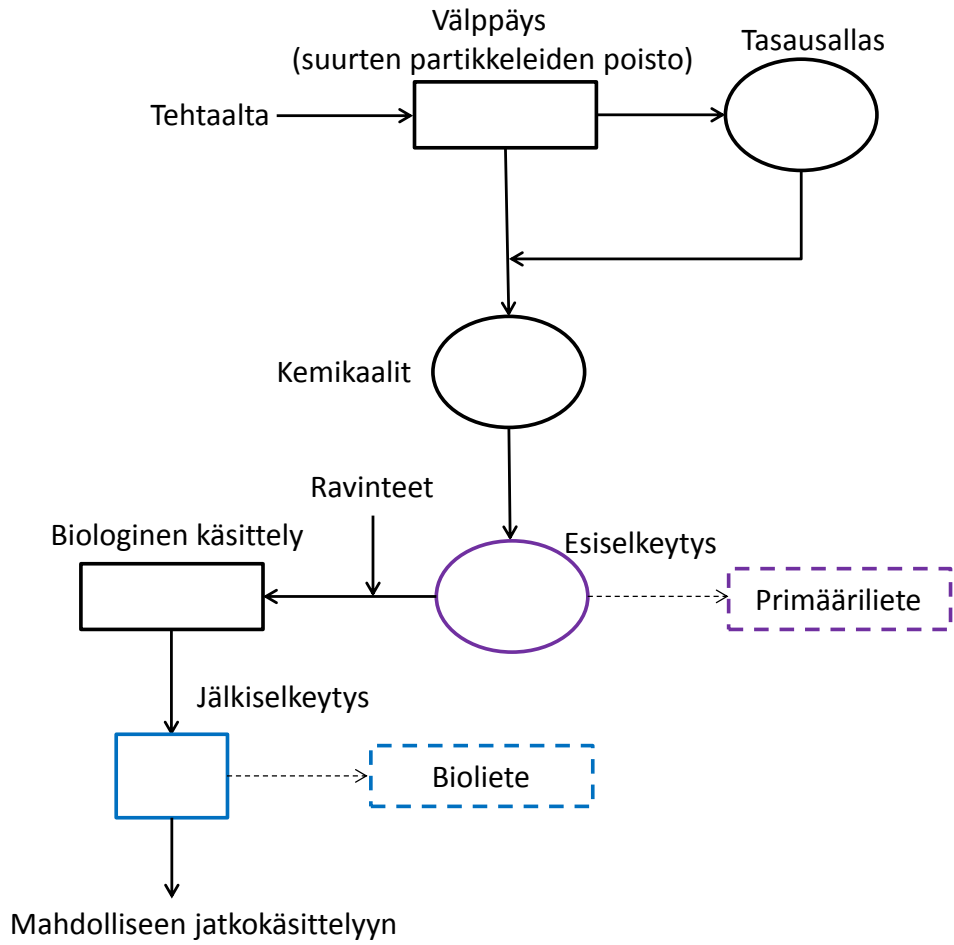
Tässä työssä tutkittiin sellu- ja paperitehtaan jätevedenpuhdistamon primääri- ja biolietteen soveltumista metaanintuotantoon. Primääri- ja biolietteiden metaanipotentialit määritettiin panoskokeissa, ja reaktorikokeissa biokaasuprosessin toimivuutta ja biolietteen sekä bio- ja primäärilietteen seoksen metaanintuottoa tutkittiin mesofiilissä olosuhteissa. Lisäksi tutkittiin ultraäänikäsittelyn ja hydrotermisen esikäsittelyn vaikutusta biolietteen metaanintuottoon anaerobisessa prosessissa.

2 METSÄTEOLLISUUDEN LIETTEET

Sellu- ja paperiteollisuuden jätevirrat ovat kiintoainetta sisältäviä jätevesiä ja lietteitä, joissa on mukana puuta, kierrätyspaperin kuituja, orgaanisia klooriyhdisteitä, patogeeneja ja hieman raskasmetalleja. Paperitehtaiden merkittävimmät jätevirrat ovat jäteveden käsittelyssä syntyvät primääri- ja bio-/sekundääriliete sekä kiinteät epäpuhtaudet ja siistausmassa. Selluteollisuudessa syntyy lisäksi viherlipeää (soodasakkaa), kalkkiliejua ja kemiallisen jätevedenkäsittelyn sakkaa sekä lietettä. (Monte et al. 2009) Suomessa on 1990-luvulla lisätty metsäteollisuuden jätevesien biologista käsittelyä, mikä on huomattavasti lisännyt bio- ja primäärilietteiden määriä. Tyypillisesti metsäteollisuuden jätevedenpuhdistuksen lietteet ovat liian märkiä jatkokäsittelyyn ilman kuivausta ja stabilointia. (Lohiniva et al. 2001)

Metsäteollisuuden jätteet ovat ominaisuuksiltaan hyvin erilaisia ja mukana on kiinteää materiaalia käsittelyssä erotetuista epäpuhtauksista, erilaisia jätelietteitä sekä tuhkaa tehtailta, joilla on jätteenpolttolaitos. Jätteen määrä ja laatu yksittäisellä tehtaalla riippuvat käytettävästä prosessista, raaka-aineesta ja tuotteen tavoitelluista ominaisuuksista. Jätettä syntyy huomattavasti enemmän, mikäli valmistuksessa käytetään kierrätettyä materiaalia eikä tuoretta sellua. (Monte et al. 2009) Taulukossa 1 on kuvattu jätevirtojen ominaisuuksia.

Tuotettaessa paperia kierrättämättömästä raaka-aineesta suurimman jätevirran muodostavat jätevedenpuhdistuksen lietteet eli primääri- ja bioliete. Lietteet sisältävät paljon orgaanista ainetta sekä kuituja, hienoaainesta ja prosessissa käytettäviä, valmistettavasta paperilaadusta riippuvia, epäorgaanisia täyteaineita. (Monte et al. 2009) Yleisesti paperiteollisuuden lietteet sisältävät enemmän kuituja, kun taas sulfaattisellutehtaiden lietteet enemmän rikkiyhdisteitä. Siistaustehtaiden lietteet sisältävät käytetyn kierrätyspaperin laadusta riippuen paljon tuhkaa (5–30 %). (Scott et al. 1995) Primäärilietteen ja biolietteen määrät sekä niiden suhde riippuvat kyseessä olevasta tehtaasta ja käytössä olevasta prosessista. Sellutehtaan jätevedenpuhdistamon lietteistä voi 2/3 kuiva-aineesta olla biolietettä ja 1/3 primäärilietettä, kun taas kiertokuitua käyttävällä tehtaalla lietteitä syntyy yhtä paljon. Mekaanista massaa käyttävällä tehtaalla biolietettä syntyy 1/3 ja primäärilietettä 2/3 kuiva-aineesta. (Lohiniva et al. 2001) Kuvassa 1 on esitetty sellu- ja paperitehtaan jätevedenkäsittelyprosessi pääpiirteittäin. Lisäksi kuvaan on merkitty kohdat, joissa primääri- ja biolietettä muodostuu.



Kuva 1: Sellu- ja paperitehtaan jätevedenkäsittelyprosessi pääpiirteittäin (Mukailtu lähteistä Thompson et al. 2001, Kostamo & Kukkonen 2003)

Taulukko 1: Sellu- ja paperiteollisuuden merkittävimmät jätevirrat ja niiden ominaisuuksia. (Monte et al. 2009, Lohiniva et al. 2001, Scott et al. 1995)

	Jätevirta	Ominaisuuksia ja käsittely
Paperi- ja selluteollisuus	Kiinteät epäpuhtaudet	<ul style="list-style-type: none"> - Epäpuhtauksia, kuten lumppu, metalli, lasi, hiekka, täyteaineet ja muut kemikaalit - Korkea lämpöarvo - Kohtuullisen alhainen vesipitoisuus - Usein poltetaan tai toimitetaan kaatopaikalle
	Primääriliete	<ul style="list-style-type: none"> - Jätevedenkäsittelyn esiselkeytyksen jälkeinen jätevirta - Sisältää kuituja ja jätteaineita riippuen tuotetusta paperista ja prosessista - Kierrätetään esim. kartonginvalmistusprosessiin, poltetaan tai sijoitetaan kaatopaikalle
	Bio-/sekundääriliete	<ul style="list-style-type: none"> - Muodostuu biologisen jätevedenkäsittelyprosessin jälkiselkeytyksessä - Kierrätetään kartonginvalmistusprosessiin, kuivatetaan ja poltetaan tai sijoitetaan kaatopaikalle
Selluteollisuus	Vihherlipeä eli soodasakka	<ul style="list-style-type: none"> - Epäorgaanisia lietteitä kemikaalien talteenottosyklistä - Pääkomponenttina kalsiumkarbonaatti - Sijoitetaan tavallisesti kaatopaikalle kuivattamisen jälkeen
	Kemiallinen liete	<ul style="list-style-type: none"> - Peräisin kemiallisesta jätevedenkäsittelyprosessista, jossa jätevettä saostetaan kemikaaleilla - Sisältää paljon epäorgaanista materiaalia ja vettä - Sijoitetaan tavallisesti kaatopaikalle tai poltetaan
Paperiteollisuus	Siistausliete	<ul style="list-style-type: none"> - Kierrätyspaperin käsittelyssä syntynyt jätevirta - Sisältää jät-paperista poistettuja lyhyitä kuituja, mustejäämiä, päällysteitä, täyteaineita ja siistauslisäaineita - Heikko lämpöarvo - Hyötykäytetään muussa teollisuudessa (keramiikka) tai poltetaan

2.1 Primääriliete

Primääriliete eli kuituliete on jäteveden esiselkeytyksen jälkeinen jätevirta, joka sisältää tuotetusta paperista ja käytetystä prosessista riippuen kuorta, kuituja ja jätteaineita (Monte et al. 2009, Nurmesniemi et al. 2009, Lohiniva et al. 2001). Primäärilietettä muodostuu mekaanisessa jätevedenpuhdistuksessa, kun esiselkeytyksessä jäteveden kiintoaine erotetaan laskeuttamalla (Nurmesniemi et al. 2004). Syntyvän primäärilietteen määrä paperi-

ja sellutehtaissa on noin 2 % tuotannon määrästä kuiva-aineena laskettuna. Tuhkapitoisuus vaihtelee huomattavasti sellutehtaiden primäärilietteen (3–20 %) ja hienopaperitehtaiden primäärilietteen (50–60 %) välillä. (Lohiniva et al. 2001)

Puukuitujen ja kuoren lisäksi primäärilietteessä on epäorgaanisia paperinvalmistuksen täyteaineita, kuten kaoliinia ja kalsiumkarbonaattia (CaCO_3), hartsia, inerttiä kemiallisessa prosessissa poistettua kiintoainetta ja tuhkaa. Primäärilietteen muodostuminen vaihtelee sen mukaan, paljonko lietettä kierrätetään takaisin prosessiin. (Ochoa de Alda 2008) Primäärilietteen metaanipotentiaali on suurempi kuin biolietteen, sillä bioliete on jo osittain hajonnut aktiivilieteprosessissa. (Bayr & Rintala 2012) Suuren ligniinipitoisuutensa vuoksi primääriliete on kuitenkin huonosti hajoavaa ilman esikäsittelyä esimerkiksi hapoilla tai entsyymeillä (Moring 2013).

2.2 Bioliete

Bio- eli sekundäärilietettä muodostuu jätevedenpuhdistuksen biologisen käsittelyn (aktiivilieteprosessi) jälkeen jälkiselkeytyksessä (Monte et al. 2009). Jätevedenpuhdistuksen alussa esiselkeytyksessä yli 80 % kiintoaineesta erottuu ja jää primäärilietteeseen (Thompson et al. 2001). Aktiivilieteprosessissa käsitelty bioliete koostuu lähinnä mikrobimassasta, joka on jäteveden ravintoaineiden mahdollistamaa mikrobikasvustoa (Lohiniva et al. 2001). Mukana on myös pieniä määriä ravinteita, kuten typpeä, fosforia ja kaliumia, sekä hivenaineita, kuten rautaa, sinkkiä ja muita metalleja (Nurmesniemi et al. 2004). Typpeä lisätään jäteveteen ennen biologista käsittelyä, ja biolietteessä typen suhde hiileen voi olla jopa kymmenkertainen primäärilietteeseen verrattuna (Scott et al. 1995). Biolietteen kuiva-ainepitoisuus ennen jatkokäsittelyyn toimittamista on noin 2 % ja tuhkapitoisuus yleisesti alle 20 % (Lohiniva et al. 2001).

Aktiivilieteprosessissa suuri osa orgaanisesta aineesta hajoaa, mikä näkyy lietteen COD (Chemical Oxygen Demand)-arvon ja kokonaishiilen pitoisuuden (Total Organic Carbon, TOC) laskuna (60–70 %) (Leiviskä et al. 2008). Myös biologinen hapenkulutus (Biological Oxygen Demand, BOD) sekä liukoisen orgaanisen hiilen määrä (Dissolved Organic Carbon, DOC) alenevat huomattavasti. Aktiivilieteprosessissa poistuu ja hajoaa iso osa ympäristölle ja eliöille myrkyllisistä hartsihapoista ja steroleista, joita paperi- ja selluteollisuuden jätevirtoihin jää paperin ja sellun valmistuksessa. (Kostamo & Kukkonen 2003) Lisäksi aktiivilieteprosessin on havaittu poistavan jätevesien kloorifenoleita ja muita orgaanisia klooriyhdisteitä (Pokhrel & Viraraghavan 2004). Myrkylliset aineet vähentävät metaanintuottoa anaerobisessa hajoamisprosessissa, mikäli prosessiin osallistuvat mikrobit inhiboituvat haitallisista aineista (Ekstrand et al. 2013). Toisaalta taas biolietteen metaanipotentiaali laskee orgaanisen aineksen hajotessa jo aktiivilieteprosessissa (Bayr & Rintala 2012).

Taulukkoon 2 on kerätty eri tutkimuksissa käytettyjen bio- ja primäärilietteiden ominaisuuksia. Tutkimuksissa ei ole eritelty lietteille tehtaalla tehtyjä esikäsitteilyjä. Näin ollen lietteiden kuiva-aineiden suora vertailu ei ole mahdollista. Osassa tapauksista lietteet on käsitelty mekaanisesti esimerkiksi sentrifugoimalla, osaa ei luultavasti ole käsitelty lainkaan ja joidenkin kuiva-ainepitoisuutta on mahdollisesti nostettu tiivistämällä.

Taulukko 2: Kirjallisuudessa esitettyjä metaanintuoton tutkimuksissa käytettyjen paperi- ja sellutehtaiden primääri- ja biolietteiden ominaisuuksia.

Liete	TS (%)	VS (%)	pH	SCOD (g/l)	TKN (g/l)	Hiihihydraatit (g/l)	Ligniini (g/kg VS)	Lähde
Sellutehtaan bioliete	1,6	1,2	e.i.	e.i.	e.i.	e.i.	e.i.	Hagelqvist 2013
Bioliete (sulfiittitehdas)	1,11	e.i.	e.i.	1,4	e.i.	0,06 ^{liukoinen}	e.i.	Wood et al. 2009
Bioliete (sulfaattitehdas)	2,44	e.i.	e.i.	0,3	e.i.	0,01 ^{liukoinen}	e.i.	Wood et al. 2009
Sulfaattisellu- ja (aikakausleti)paperiteollisuuden primääriliete	3,3	2,8	6,6	1,6	0,1	e.i.	e.i.	Bayr & Rintala 2012
Sellutehtaan primääriliete ^a	25	47	e.i.	e.i.	0,04	763 ^c	88	Ribeiro et al. 2010
Sulfaattisellu- ja (aikakausleti)paperiteollisuuden bioliete	3,8	3,1	7,7	0,6	2,0	e.i.	e.i.	Bayr & Rintala 2012
Sulfaattisellu- ja (aikakausleti)paperiteollisuuden bioliete	4,7	3,9	e.i.	1,0	e.i.	380 ^c	190	Bayr et al. 2013
Sellutehtaan bioliete ^a	10	11	e.i.	e.i.	2,6	e.i.	e.i.	Ribeiro et al. 2010
Sellutehtaan bioliete	2,5	1,9	6,7	1,6	e.i.	0,3 ^{kokonais} 0,02 ^{liukoinen}	e.i.	Saha et al. 2011
Sellutehtaan sekaliete	2,2	1,8	6,2	3,6	e.i.	1,2 ^{kokonais} 0,03 ^{liukoinen}	e.i.	Saha et al. 2011
Sellu- ja paperitehtaan sekaliete	23	14	e.i.	e.i.	28 ^b	e.i.	e.i.	Mussoline et al. 2013

a kuivattu sentrifugoimalla

e.i. ei ilmoitettu

b g/kg TS

c g/kg VS

2.3 Metsäteollisuuden lietteiden käsittely

Metsäteollisuuden lietteistä osa voidaan kierrättää uudelleen kartonginvalmistusprosessissa hyödynnettäväksi, sijoittaa kaatopaikalle tai polttaa (Monte et al. 2009). Lietteiden lannoitekäytössä biolietteen typpipitoisuudesta on hyötyä, sillä typpivaje saattaa rajoittaa kasvien kasvua. Typpipitoisuutensa vuoksi bioliete soveltuu lannoitekäyttöön primäärilietettä paremmin. Suomessa 1990-luvun lopussa metsäteollisuuden jätevedenpuhdistuksen lietteiden käsittelyssä noin 45 % lietteistä sijoitettiin kaatopaikalle ja 50 % poltettiin. Muiden käsittelytapojen osuus oli noin 5 %. Poltossa syntynyttä tuhkaa hyödynnetään

maanrakennuksessa ja lannoitteissa. Myös Suomessa lietteitä käytetään jonkin verran viherrakentamisessa ja maanparannusaineena. (Metsäteollisuuden ympäristötilastot 2013, Lohiniva et al. 2001)

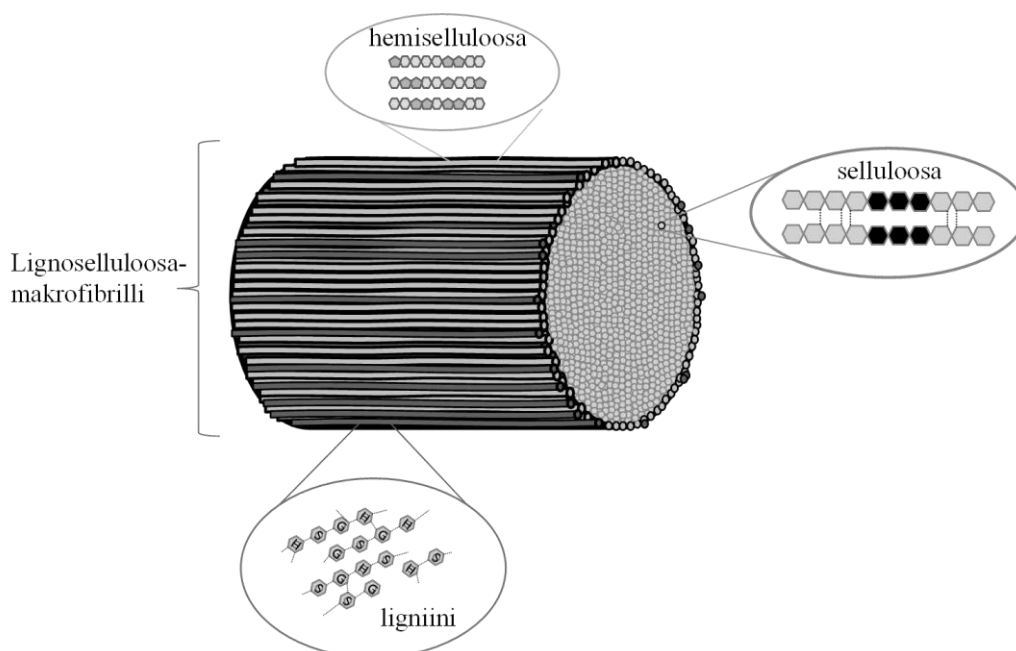
Jätevedenpuhdistuksen lietteet on kuivattava ennen polttoa tai kaatopaikkasijoitusta 20–40 %:n kuiva-ainepitoisuuteen. Kuivauksessa voidaan käyttää ensin tiivistysesikäsitteilyä, jolla lietteen kuiva-ainepitoisuus saadaan nostettua 2–3 kertaiseksi (4–5 %). Suurempaan kuiva-ainepitoisuuteen päästään käyttämällä ruuvi- ja suotonauhapuristimia. Primäärilietteen kuitupitoisuus helpottaa kuivaamista. Bioliete sisältää paljon solunsisäistä nestettä mikrobimassan vuoksi, mikä vaikeuttaa mekaanista kuivaamista. (Lohiniva et al. 2001) Kuivauksessa bioliete ja primääriliete usein yhdistetään käsittelyn helpottamiseksi (Monte et al. 2009, Lohiniva et al. 2001). Jätelainsäädännön tiukentuessa sekä yhtiöiden tavoitellessa ympäristöystävällistä imagoa lietteen jatkokäsittelyminen muilla tavoilla kaatopaikkasijoituksen sijaan painottuu. Kohonneet kaatopaikkamaksut aiheuttavat kustannuksia lietteiden käsittelyyn, mikä lisää kiinnostusta lietteiden käyttöön esimerkiksi bioenergiantuotannossa. Suurin osa lietteistä toimitetaan nykyään polttoon yhdessä kuorijätteen kanssa. Biolietteen polttaminen ei ole energiatehokasta sen alhaisen energiasisällön vuoksi. (Lohiniva et al. 2001)

Euroopassa sellu- ja paperiteollisuuden jätettä syntyy 11 miljoonaa tonnia vuodessa (Monte et al. 2009). Suomen massa- ja paperiteollisuuden kaatopaikkajätteistä (114 000 t) vuonna 2013 oli 2 % jätevedenpuhdistamon lietteitä, joihin primääri- ja biolietteet kuuluvat. Kaatopaikkajätteen kokonaismäärästä tämä tarkoittaisi 2400 kuiva-ainetonna lietettä käytettäväksi mahdollisesti biokaasun tuotantoon. (Metsäteollisuuden ympäristötilastot 2013) Syntyvien jätteiden määrä sellu- ja paperitehtailla vaihtelee huomattavasti vuosittain (Nurmesniemi et al. 2004, Metsäteollisuuden tilastot 2012, Metsäteollisuuden ympäristötilastot 2013). Vuonna 2011 jätevedenpuhdistamolietteiden osuus kaatopaikkajätteistä (142 000 t) oli 24 %, mikä tarkoittaisi noin 34 000 kuiva-ainetonna lietettä metaanintuottoon (Metsäteollisuuden ympäristötilastot 2013). Kaatopaikkajätteen määrä on prosessin materiaalitehokkuuden lisäämisellä saatu vähenemään 80–90 % vuosien 1990–2010 välillä (Metsäteollisuuden ympäristötilastot 2013, Nurmesniemi et al. 2004).

3 LIGNOSELLULOOSA

Puu ja kasvit, sekä maatalouden ja metsäteollisuuden sivuvirrat ovat lignoselluloosapohjaista biomassaa. Lignoselluloosassa on paljon potentiaalia hyödynnettäväksi bioenergiantuotannossa. Tehokkuus on kuitenkin suhteellisen alhaista raaka-aineen vaikean hajoamisen vuoksi. Lignoselluloosapitoisten materiaalien hajoamista hankaloittavia ominaisuuksia ovat muun muassa ligniinin rakenne, hemiselluloosa sekä selluloosan kiderakenne. (Hu & Ragauskas 2012, Rubin 2008)

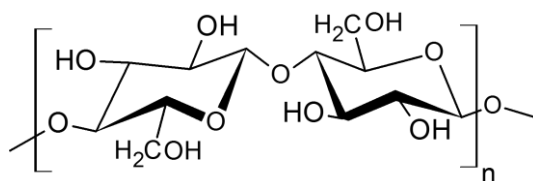
Lignoselluloosa koostuu ligniinistä (10–25 %), hemiselluloosasta (23–32 %) ja selluloosasta (38–50 %), jotka ovat tiukasti järjestyneet toistensa suhteen (kuva 2) (Ragauskas et al. 2006). Lignoselluloosan tarkka rakenne on monimutkainen, eikä sitä kaikilta yksityiskohdilta vielä tunneta. Se kuitenkin perustuu moniin kovalenttisiin ja ei-kovalenttisiin sidoksiin eri rakenneyksiköiden välillä. Rakenteessa selluloosa muodostaa hyvin kestäviä komplekseja ligniinin ja hemiselluloosan kanssa, mikä vaikeuttaa lignoselluloosan hydrolyysiä. Selluloosan mikrofibrillit pysyvät koossa vahvan molekyylien sisäisen ja -välisen vetysitoutumisen ansiosta. Hemiselluloosa rakentuu erilaisista pentooseista sekä heksooseista ja ympäröi selluloosaa sitoutuen siihen kovalenttisesti sekä vetysidoksin. (Rubin 2008, Malherbe & Cloete 2002) Ligniini, hemiselluloosa ja selluloosa muodostavat yhdessä kompleksin, jota kutsutaan makrofibrilliksi (Rubin 2008). Ligniini ja hemiselluloosa muodostavat ligniinihiilihydraattikomplekseja (LCC), joissa arvellaan olevan pääasiassa kolmenlaisia kovalenttisiä sidoksia: bentsyylietteri-, ester- ja fenyyliglykosididoksia (Lawoko 2013). Esterisidokset katkeavat helposti emäksen avulla, mutta eetterisidokset ovat huomattavasti kestävämpiä. Bentsyylialkoholi voi sitoutua esterisidoksella ksyylaaniin esimerkiksi 4-O-metyyliglukuronihapon kautta tai eetterisidoksella arabinosyyksikköön. Eetterisidoksia muodostuu myös mannaanien glukomannaaniyksikön kanssa. (Sjöström 1993)



Kuva 2: Lignoselluloosan rakenne. Lignoselluloosamakrofibrillissä tummemman harmaalla on kuvattu ligniiniä, vaaleamman harmaalla hemiselluloosaa ja keskiosan vaalealla harmaalla selluloosaa. Selluloosan rakenteessa mustalla on kuvattu selluloosan amorfista aluetta. Ligniinin rakenneyksiköitä kumaryyli-, sinapyyli- ja koniferyylialkoholia on merkitty tunnuksilla H, S ja G. (Mukailtu lähteistä Kumar & Murthy 2013, Rubin 2008)

3.1.1 Selluloosa

Puun kuiva-aineesta noin 40–50 % on selluloosaa (Lawoko 2005). Selluloosa on lineaarinen polymeeri, joka koostuu β -D-glukopyranoosiyksiköistä (Hadden et al. 2013, Hu & Ragauskas 2012). Selluloosa on ominaisuuksiltaan kuitumaista, vahvaa ja joustavaa. Se ei myöskään liukene veteen. (Stone 2005) Selluloosan toistuvan yksikön, sellobioosin kemiallinen rakennekaava on kuvassa 3.

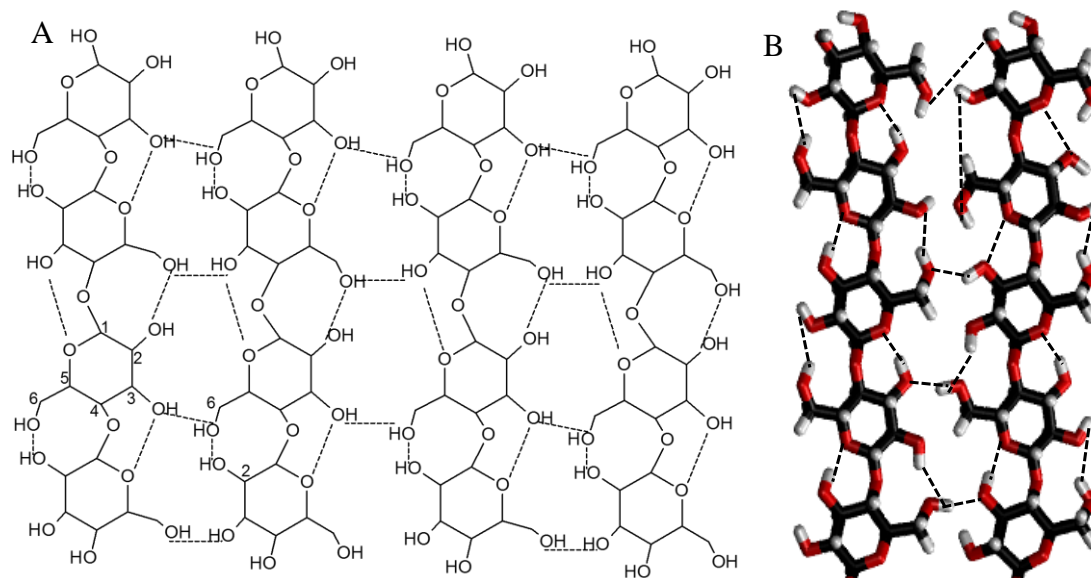


Kuva 3: Selluloosapolymerin toistuva yksikkö sellobioosi. (Mukailtu lähteestä O'Sullivan 1996)

Glukoosiyksiköt ovat sitoutuneet toisiinsa 1→4-glykosididoksin, jolloin ketjun toistuvaksi yksiköksi muodostuu kahden glukoosiyksikön muodostama sellobioosi (kuva 3) (Hu & Ragauskas 2012). Selluloosan polymerisoitumisaste puussa on 9000–10000 (Peterssen 1984).

Selluloosan natiivimuotoa, jossa ketjut ovat asettuneet yhdensuuntaisesti, kutsutaan nimellä selluloosa I. Se koostuu mikrofibrilleistä, joissa rakenneyksikköinä ovat yhden-

suuntaiset nauhamaiset ja kiertyneet polymeeriketjut. (Hadden et al. 2013) Ketjussa heliksin kierre muodostuu aina kahdesta glukoosiyksiköstä (Stone 2005). Polymeeriketjujen hydroksyyli- ja metyylihydroksyyli-ryhmien välillä on vetysitoutumista (Hadden et al. 2013) Vetysidokset selluloosa I:lle muodostuvat glukoosiyksiköiden välillä 6-hiilen OH-ryhmästä 2-hiilen OH-ryhmään, sekä 3-hiilen OH-ryhmästä renkaassa olevaan happeen. Lisäksi ketjujen välille syntyy vetysidos 6-hiilen OH-ryhmästä 3-hiilen OH-ryhmään. (Stone 2005, O'Sullivan 1996) Selluloosaketjujen sisäiset ja väliset vetysidokset pitävät ketjujen muodostamat levyt koossa. Vetysidokset aiheuttavat selluloosapolymeerien aggregoitumisen ja kiderakenteen syntymisen. (Stone 2005) Rakenteen vetysitoutumista on havainnollistettu kuvassa 4. Myös Van der Waalsin voimat lisäävät selluloosan rakenteen kestävyttä (O'Sullivan 1996). Selluloosan kiteisten alueiden välissä on amorfisia alueita. Amorfiset alueet ovat vähemmän järjestyneitä ja lisäävät selluloosamolekyylin joustavuutta. Amorfisten ja järjestyneiden alueiden suhteellinen osuus selluloosassa vaihtelee alkuperästä riippuen. Joissakin tapauksissa kiteisen selluloosan osuus on yli 90 %, kun taas toisissa vain noin 50 %. Amorfisen selluloosan on myös ajateltu sijaitsevan pinnan selluloosaketjuissa. Esimerkiksi primäärisoluseinissä mikrofibrillit ovat hyvin pieniä ja pinnassa olevien ketjujen osuus suuri, jolloin amorfista selluloosaa on arvioitu olevan jopa 80 %. (O'Sullivan 1996)



Kuva 4: Selluloosa I:n selluloosaketjujen sisäisten ja välisten vetysidosten muodostuminen A) rakennekaavalle ja B) molekyylimallille. (Muokattu O'Sullivan 1996)

Selluloosa I:n kaksi suballomorfista muotoa ovat I_{α} (trikliininen kiderakenne) ja I_{β} (monokliininen kiderakenne). (Stone 2005) Puissa ja muissa kehittyneemmissä kasveissa esiintyy enemmän selluloosan muotoa I_{β} , kun taas alkukantaisemmissä eliöissä, kuten leivissä ja bakteerien selluloosassa yleisempi esiintymismuoto on I_{α} (Hu & Ragauskas 2012).

Selluloosa I:n lisäksi tunnetaan kolme muuta selluloosan allomorfasta muotoa: selluloosa II, III ja IV. Selluloosa II on allomorfeista pysyvin, sillä tasojen välinen vetysitoutuminen on vahvaa. Erona selluloosa I:en on, että ketjut ovat asettuneet vastakkaissuuntaisesti, eivätkä samansuuntaisesti. Selluloosa II:n on esitetty muodostuvan selluloosa I:stä emäksisissä olosuhteissa. Selluloosa III puolestaan muodostuu selluloosa I:stä ammoniakki- ja selluloosa IV lämpökäsittelyllä. Selluloosa IV:ä on löydetty kasvien soluseinistä, mutta se saattaa olla myös järjestymättömämpi versio selluloosa I:stä. (Stone 2005, O'Sullivan 1996)

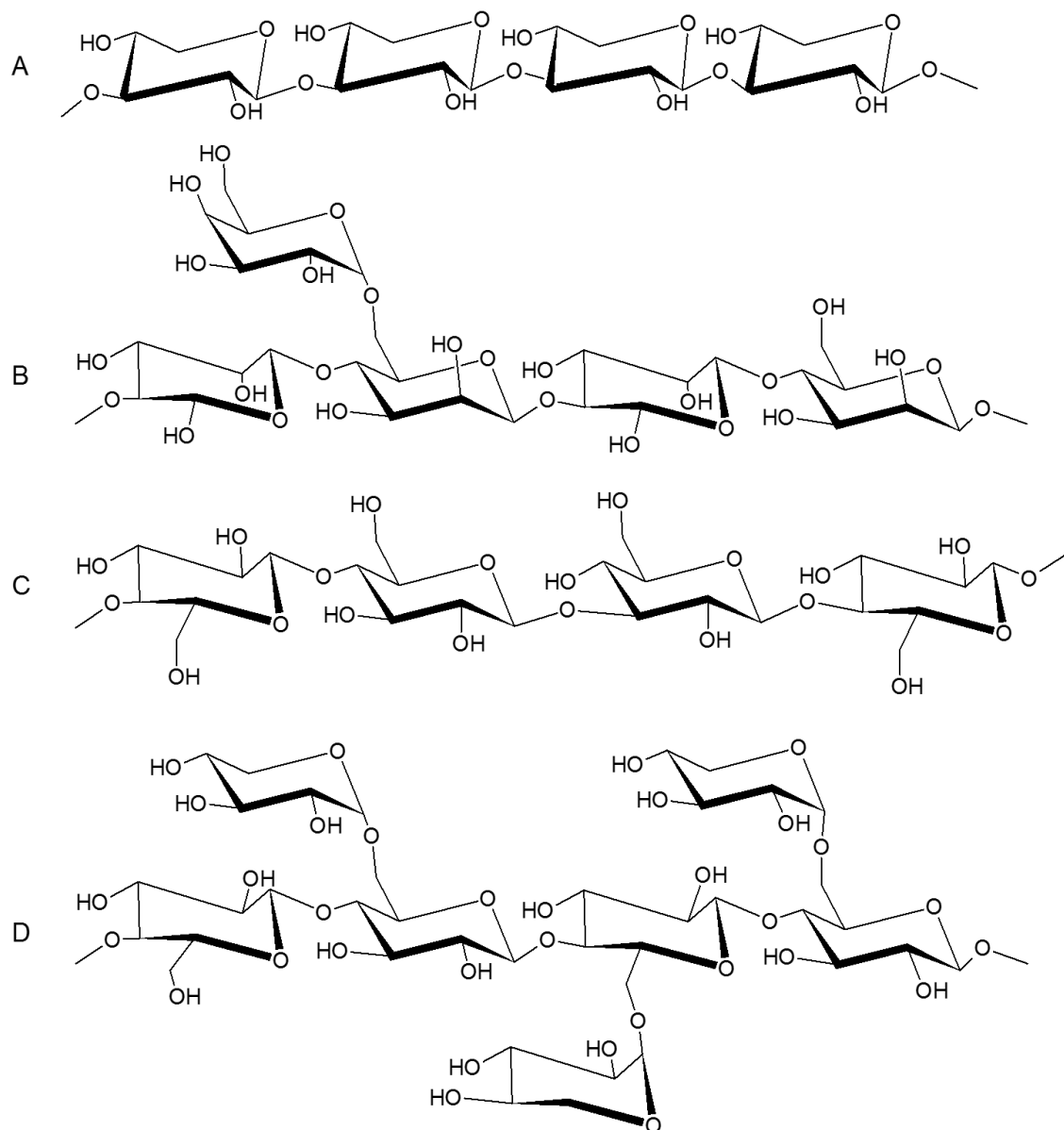
3.1.2 Hemiselluloosa

Hemiselluloosa on selluloosan jälkeen toiseksi tärkein lignoselluloosan rakenneosia. Se on haarautunut polymeeri, joka koostuu erilaisista polysakkarideista. Hemiselluloosan polysakkaridit puolestaan koostuvat 5-hiilisistä monosakkarideista, kuten arabinoosi, galaktoosi ja ksyloosi, sekä 6-hiilisistä monosakkarideista, kuten glukoosi ja mannoosi. Hemiselluloosa on asetyloitunutta, ja sillä on sivuketjuihin liittyneinä erilaisia ryhmiä, kuten uronihappoa ja 4-O-metyyliestereitä. Hemiselluloosa on hydrofiilistä ja rakenteeltaan amorfista. (Hu & Ragauskas 2012) Lisäksi se liukenee emäkseen ja hydrolysoituu helposti hapon vaikutuksesta (Petterssen 1984). Hemiselluloosan polymeroitumisaste on huomattavasti selluloosaa alhaisempi, yleisimmin noin 200 (Sjöström 1993). Hemiselluloosa vahvistaa lignoselluloosan rakennetta tukemalla selluloosan mikrofibrillejä sekä sitoutumalla ligniiniin. (Hu & Ragauskas 2012, Rubin 2008) Eri alkuperää olevat hemiselluloosat ovat erilaisia rakenteeltaan. Havu- ja lehtipuissa esiintyy eri hemiselluloosia (Lawoko 2005, Sjöström 1993).

Hemiselluloosat voidaan jakaa neljään rakenteellisesti eroavaan soluseinän polysakkaridiryhmään: ksylaanit, mannaanit, β -glukaanit ja ksyloglukaanit. Niistä esiintyy sivuryhmiltään ja glykosididisidoksiltaan eroavia muotoja. (Ebringerova et al. 2005) Noin 15–30 % lehtipuiden ja 5–10 % havupuiden biomassasta on ksylaanityypin polysakkarideja (Sjöström 1993). Ksylaaneja on paljon muun muassa metsä-, paperi- ja selluteollisuuden sivutuotteissa. Maakasvien ksylaanien rakenne koostuu β -(1 \rightarrow 4)-D-ksylopyranoosi-pääketjusta (kuva 5), josta haarautuu lyhyitä hiilivetyketjuja. Haarautuvina ketjuina voi olla esimerkiksi D-glukuronihappo tai sen 4-O-metyylieetteri sekä arabinoosi tai erilaiset ksyloosista, arabinoosista, glukoosista ja galaktoosista koostuvat oligosakkaridit. Ksylaanit voidaan edelleen jakaa hetero- ja homoksylaaneihin. (Ebringerova et al. 2005)

Mannaanit voidaan jakaa galaktomannaaneihin ja glukomannaaneihin. Galaktomannaanit rakentuvat β -(1 \rightarrow 4)-D-sitoutuneista mannopyranoosiyksiköistä (kuva 5). Glukomannaanien pääketjussa on puolestaan sekä β -(1 \rightarrow 4)-D-mannopyranoosiyksiköitä että β -(1 \rightarrow 4)-D-glukopyranoosiyksiköitä. Molempiin mannaanityyppeihin sitoutuu sivuketjuina D-galaktopyranoosiyksiköitä. (Ebringerova et al. 2005) Havupuissa suurin osa hemiselluloosasta (20 %) on galaktoglukomannaaneja (Sjöström 1993).

Ksyloglukaaneissa on (1→4)-β-D-glukopyranoosiketju, jossa on sivuryhminä glukopyranoosiyksiköiden 6-hiileen liittyneenä ksylopyranoosiyksiköitä (kuva 5). Suuri osa ksyloglukaaneista on tiukasti vetysitoutuneita selluloosan mikrofibrilleihin. β-D-glukaanit puolestaan ovat haarautumattomia polymeerejä, joiden hiilivetyketju koostuu D-glukopyranoosiyksiköistä (kuva 5). D-glukopyranoosiyksiköistä 70 % on (1→4)- ja 30 % (1→3)-sitoutuneita. (Ebringerova et al. 2005)

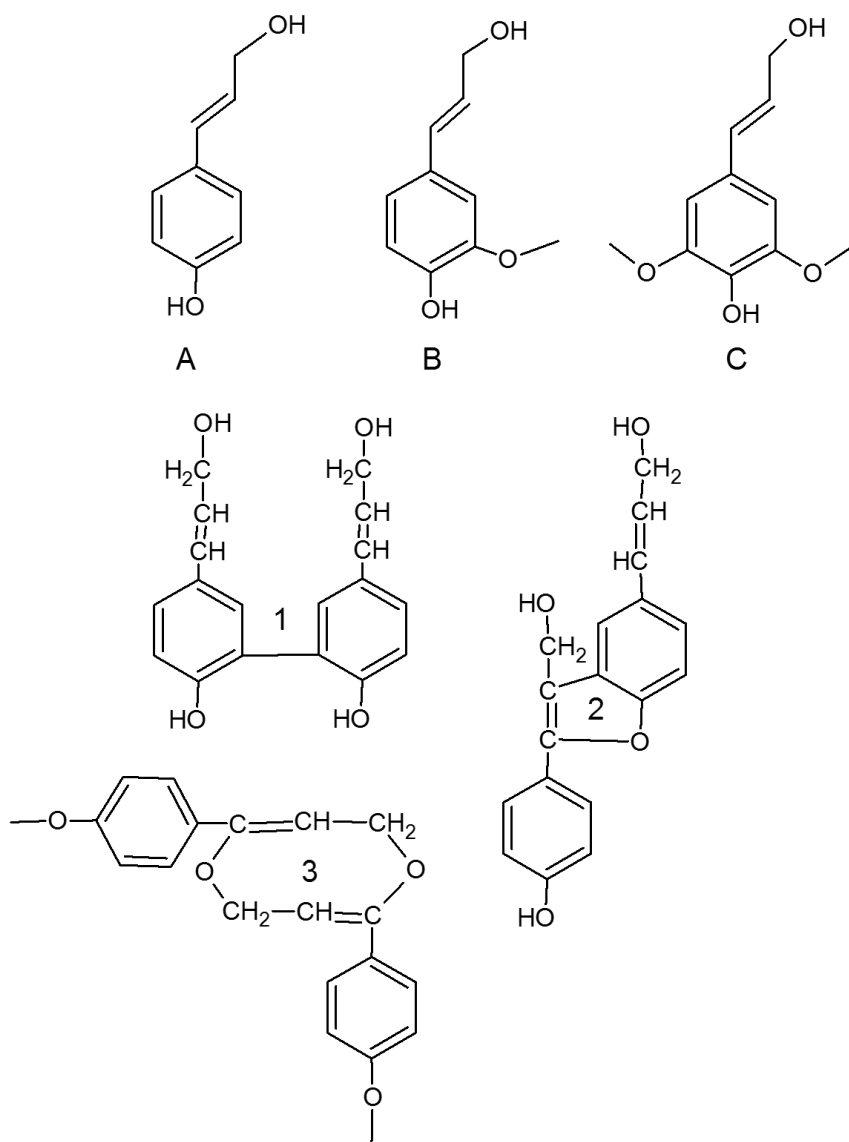


Kuva 5: Primäärirakenteet A) ksylaanille, B) galaktomannaanille, C) β-glukaanille ja D) ksyloglukaanille. (Mukailtu lähteestä Ebringerova et al. 2005)

3.1.3 Ligniini

Puun kuiva-aineesta lähes 30 % on ligniiniä. Ligniini on kolmiulotteinen polymeeri, joka koostuu koniferyyli-, sinapyyli- ja kumaryylialkoholeista. Ligniinin rakenne on vahvasti

silloittunutta ja haaroittunutta eli rakenneyksiköt ovat sitoutuneet toisiinsa eri tavoin muodostaen verkkomaisen rakenteen. Fenyylipropanoidimonomeerit voivat sitoutua toisiinsa hyvin monella eri tavalla, vaikkakin toiset sidokset ovat termodynaamisesti suotuisampia kuin toiset. (Rubin 2008, Lawoko 2005) Aromaatitiset rakenneyksiköt muodostavat hiilihiilisiidoksia (C–C) ja eetterisiidoksia (C–O–C) renkaiden välille, sivuryhmien välille sekä renkaiden ja sivuryhmien välille (Menon & Rao 2012). Noin kaksi kolmasosaa sidoksista on eetterisiidoksia (Sjöström 1993). Ligniinin rakenneyksiköt ja mahdollisia sidoksia yksiköiden välillä on esitetty kuvassa 6.



Kuva 6: Ligniinin rakenneyksiköt A) p-kumaryylialkoholi, B) koniferyylialkoholi ja C) sinapyylialkoholi, sekä ligniinin rakenteessa esintyviä sidoksia 1) renkaiden välinen sidos, 2) sivuketjun ja renkaan välinen sidos, sekä 3) sivuketjujen välinen sidos. (Mukailtu lähteistä Sjöström 1993, Menon & Rao 2012)

Lehtipuiden ligniini on rakenteeltaan erilaista kuin havupuiden ligniini. Havupuissa ligniinin rakenneyksikkönä on pääosin koniferyylialkoholi, jota on noin 95 %. Seuraavaksi

eniten rakenteessa on liittyneenä kumaryylialkoholiyksiköitä ja vain pieniä määriä sinapylylialkoholia. Lehtipuiden ligniini puolestaan koostuu pääasiassa koniferyyli- ja sinapylylialkoholijohdannaisista eri suhteissa. (Petterssen 1984, Pandey 1998)

Ligniini täyttää soluseinässä hemiselluloosan ja selluloosan väliin jäänyttä tilaa. Kovalenttisesti hemiselluloosaan sitoutuneena ligniini lisää kasvien soluseinän kestävyttä. (Hu & Ragauskas 2012)

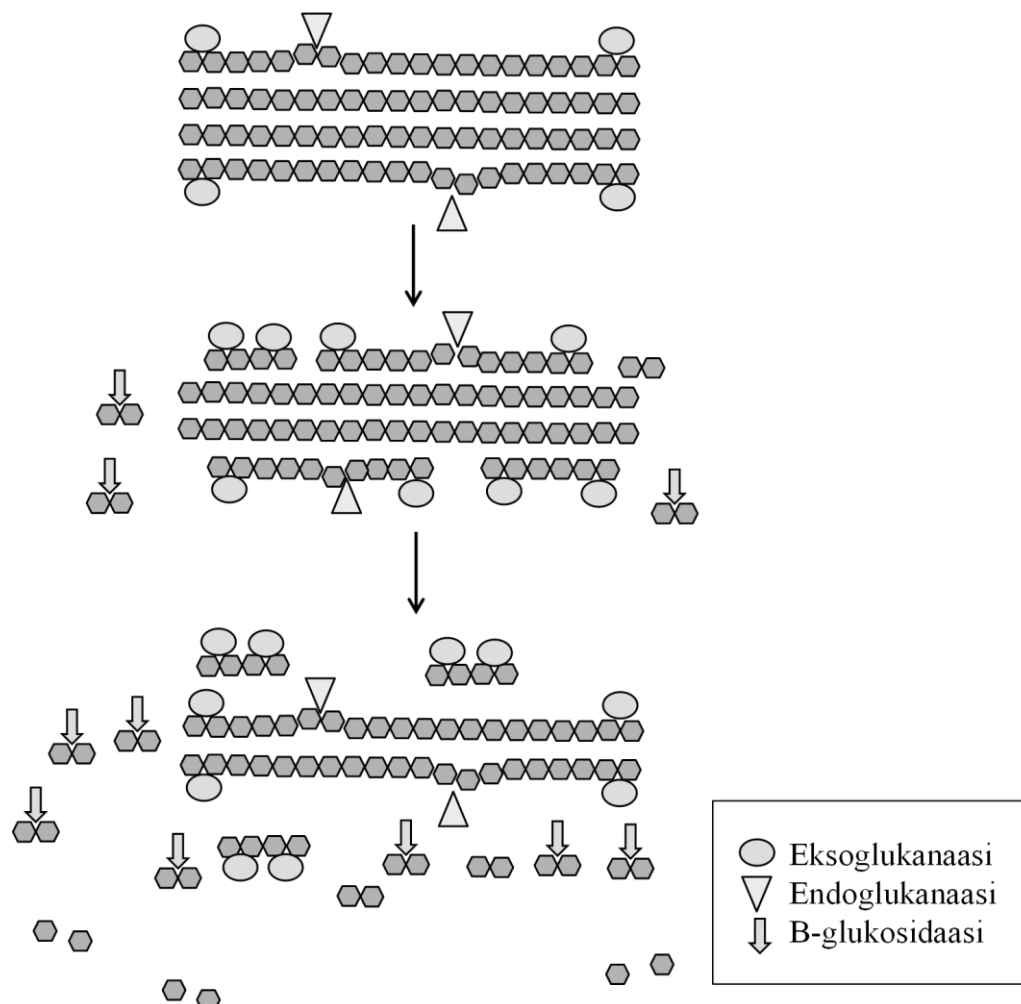
3.2 Lignoselluloosan hajoaminen

Lignoselluloosan biologinen hajoaminen on monimutkainen tapahtuma, jossa tarvitaan useiden eri entsyymien yhteistoimintaa. Hajoamisprosessissa ligniinin, hemiselluloosan ja ligniinin muodostama kompleksi on saatava hajoamaan, jotta selluloosaa hajottavat entsyymit pääsevät tehokkaammin käsiksi selluloosaan. (Malherbe & Cloete 2002)

Ligniini estää tehokkaasti lignoselluloosan entsyymaattista hajoamista. Erityisesti ligniinin silloittumisen hiilihydraattien kanssa sekä ligniinin tertiäärirakenteen ajatellaan merkittävästi vaikeuttavan lignoselluloosan hajoamista, vaikka tarkkaa mekanismia ei tunneta. (Hu & Ragauskas 2012) Ligniinissä ei ole polymeereille ominaisia selkeitä toistuvien yksikköjen ketjuja, mikä tekee ligniinin hydrolysoitumisesta monimutkaista. (Malherbe & Cloete 2012) Entsyymien on myös havaittu sitoutuvan hydrofobisesti kiinni ligniiniin, jolloin ne menettävät aktiivisuutensa ja hajoamiseen tarvitaan huomattava ylimäärä hajottavaa entsyymiä. Myös hemiselluloosan on todettu estävän entsyymien toimintaa muun muassa ligniinin kanssa muodostamiensa sidosten kautta (Hu & Ragauskas 2012) ja toimimalla fyysisenä esteenä entsyymien ja selluloosan välissä (Meng & Ragauskas 2014). Ylimääräisen hemiselluloosaa hajottavan entsyymien, kuten ksylanaasin lisäys voi parantaa entsyymien pääsyä selluloosaan lisätessään ksylaanin hydrolysoitumista. Myös sivuketjuissa olevien asetyyliryhmien on havaittu estävän entsyymien sitoutumista selluloosaan kasvattamalla selluloosaketjun läpimittaa ja muuttamalla hydrofobisuutta. (Meng & Ragauskas 2014)

Selluloosan hajoamiseen tarvitaan ainakin kolmenlaisia entsyymejä: endoglukanaaseja, eksoglukanaaseja ja β -glukosidaaseja. Endoglukanaasit hajottavat sattumanvaraisesti selluloosaketjujen väleissä olevia monomeerien välisiä sidoksia. Eksoglukanaasit puolestaan poistavat ketjujen päissä olevia monomeereja ja dimeereja. β -glukosidaasit hydrolysoivat glukoosidimeereja glukoosimonomeereiksi, jotka voidaan käyttää energiantuottoon metaboliareaktioissa. Endoglukanaasit tunkeutuvat ketjujen väleihin muodostaen uusia ketjunpäitä, joihin myös eksoglukanaasit voivat hyökätä. Endoglukanaasien toiminta on usein selluloosan hajoamisnopeutta rajoittava tekijä. Selluloosan kiderakenne vaikuttaa entsyymien toimintaan huomattavasti. Entsyymit pääsevät helpommin hajottamaan sidoksia selluloosan amorfisilla, kuin tiukasti kiteisillä alueilla. (Kumar & Murthy 2013, Malherbe & Cloete 2012) Entsyymien toimintaa selluloosaketjun hajottamisessa

on havainnollistettu kuvassa 7. Aerobisille bakteereille ja sienille on tyypillistä erittää selluloosaa hydrolysoivat entsyymit kasvatusliuokseen, kun taas anaerobisilla bakteereilla ja sienillä on sellulaaseja erittäviä sellulosomeja kiinni soluseinämässä. Sellulosomit helpottavat eri entsyymien yhteistoiminnan hallintaa, jolloin anaerobiset bakteerit ovat tehokkaampia hajottamaan selluloosaa. (Malherbe & Cloete 2012)



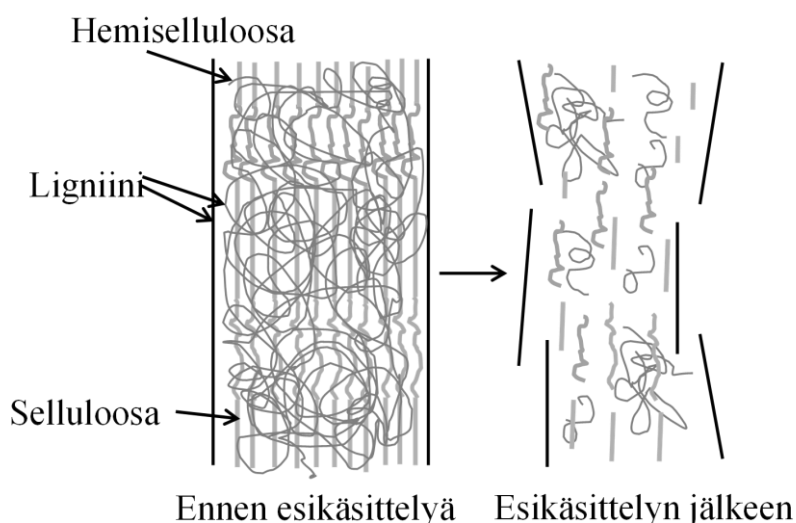
Kuva 7: Selluloosan hajoamisessa eksoglukanaasit irrottavat selluloosaketjujen päistä glukoosidimeereja, joita β -glukosidaasit edelleen hajottavat glukoosimonomeereiksi. Endoglukanaasit hajottavat selluloosaketjua keskeltä muodostaen uusia ketjunpäitä. (Mukailtu lähteestä Malherbe & Cloete 2012)

Hemiselluloosan hajoaa samantyyppisesti kuin selluloosa, mutta erilaisia entsyymejä tarvitaan enemmän, sillä hemiselluloosan rakenne on monipuolisempi verrattuna selluloosan rakenteeseen. (Malherbe & Cloete 2012) Esimerkiksi ksylaanien pääketjun hajoamiseen osallistuvia entsyymejä ovat endo- β -ksylanaasi ja β -ksylosidaasi ja mannaanille vastaavasti β -mannanaasi ja β -mannosidaasi. Endo- β -ksylanaasi hajottaa sidoksia ketjun sisällä ja β -ksylosidaasi ksyloosidimeerien välillä. Sivuryhmien, kuten glukuronihappo ja arabinoosi, hajottamiseen ksylaanilla osallistuvat α -glukuronidaasi ja α -arabinofuranosidaasi. (Kumar et al. 2008)

Monet bakteerit ja sienet pystyvät hajottamaan lignoselluloosaa rakenteen monimutkaisuudesta huolimatta. Silti lignoselluloosakompleksien hajoamisen kannalta erilaiset kemialliset, biologiset, fysikaaliset ja lämpökäsittelyt ovat hyödyllisiä. Ne auttavat mekaanisesti kompleksin hajoamista ja helpottavat mikrobin ja entsyymien pääsyä selluloosaan. (Malherbe & Cloete 2012)

3.3 Esikäsittely

Esikäsittelymenetelmät edistävät lignoselluloosan hajoamista. Esikäsittelyn tarkoituksena on poistaa ja hajottaa lignoselluloosan rakenteesta hemiselluloosaa ja ligniiniä helpottaen näin entsyymien pääsyä käsiksi hydrolysoitavaan selluloosaan. Esikäsittelytekniikat vähentävät raaka-aineen kiteisyyttä, lisäävät liuenneiden sokereiden määrää ja pienentävät raaka-aineen partikkelikokoa kasvattaen samalla entsyymeille saatavilla olevaa pinta-alaa. (Rehman et al. 2013, Harmsen et al. 2010, Hendriks & Zeeman 2009) Kuvassa 8 on havainnollistettu esikäsittelyssä tavoitteena olevaa lignoselluloosan rakenteen hajoamista.



Kuva 8: Lignoselluloosan rakenteen hajoaminen esikäsittelyssä (Mukailtu lähteistä Luo et al. 2014, Harmsen et al. 2010)

Esikäsittelymenetelmiä on sekä fysikaalisia, että kemiallisia. Fysikaalisiin esikäsittelymenetelmiin kuuluvat mekaaninen, mikroaalto-, ultraääni- ja hydroterminen käsittely. Kemiallisia esikäsittelymenetelmiä ovat happo-, emäs-, hapetus-, ja liuotinkäsittelyt. Lisäksi materiaalia voidaan esikäsitellä biologisesti esimerkiksi entsyymeillä. (Zheng et al. 2014, Taherzadeh & Karimi 2008) Esikäsittelyä voidaan myös pyrkiä tehostamaan yhdistelemällä menetelmiä, kuten esimerkiksi entsyymattainen ja hydroterminen esikäsittely (Bayr et al. 2013) tai emäksinen ultraäänikäsittely (Park et al. 2012).

3.3.1 Ultraäänikäsittely

Ultraääniaallot aiheuttavat käsiteltävässä liuoksessa, kuten jätevesilietteessä, paine-eroja. Paine-eron vaikutuksesta muodostuu mikrokuplia (halkaisija 4–300 µm) (Luo et al.

2014). Ultraäänen aiheuttamat painevaihtelut saavat kuplan pienenemään ja suurenemaan sykleittäin, kunnes se lopulta puhkeaa, mikä voi aiheuttaa nesteessä paikallisesti jopa 5000 K lämpötilan ja 1000 atm paineen (Bussemaker & Zhang 2013). Kuplien puhkeamisen aiheuttama energia nesteen ja kiintoaineen rajapinnalla saa aikaan kiintoaineen hajoamista hienojakoisemmaksi aineeksi, kolloidityyppiseksi liuokseksi, jolloin partikkelien pinta-ala kasvaa koon pienentyessä. Pinta-alan kasvaminen lisää entsyymien toiminta-alaa. (Luo et al. 2014, Rehman et al. 2013, Saha et al. 2011). Selluloosaa hydrolysoivat entsyymit pääsevät paremmin käsiksi selluloosaan heikompien sidosten katkessa ja mikrofibrillien hajotessa osittain. Myös ligniinihiilihydraattikompleksien sidoksia katkeaa ja hemiselluloosaa ja ligniiniä vapautuu. Lisäksi ligniinin aromaattiset renkaat voivat aueta, sekä C–H-sidoksia katketa. (Rehman et al. 2013) Kristallirakenteen rikkoutumisen lisäksi ultraäänikäsittely saa aikaan radikaalien syntymisen reaktioluokseen, mikä edesauttaa lignoselluloosan depolymeroitumista (Luo et al. 2014, Rehman et al. 2013).

Ultraäänikäsittelyn tärkeitä parametreja ovat käsittelyn kesto, taajuus, teho, amplitudi ja lämpötila. Myös käytetty liuotin vaikuttaa ultraäänikäsittelyn tehokkuuteen. Käsittely kestää yleisesti muutamista sekunneista muutamiin tunteihin. Korkeaenergisää taajuuksia (16–100 kHz) käytetään prosesseissa, joissa tavoitteena on rikkoa soluja ja edesauttaa depolymeroitumista (Rehman et al. 2013), eli se soveltuu lignoselluloosan esikäsittelyyn. Korkeammat taajuudet puolestaan suosivat radikaalien syntymistä (Bussemaker & Zhang 2013). Käsittelyssä käytetty teho vaikuttaa prosessin kannattavuuteen. Liian suurta tehoa käytettäessä saattaa myös syntyä ei-toivottuja sivutuotteita. Tehon kasvaessa käsittelyaika lyhenee. Suurempi amplitudi on yleisesti yhdistetty parempaan sokerisaantoon, mutta toisaalta käsittelyn keston on esitetty olevan vaikuttavampi parametri. Esikäsiteltävään liuokseen siirtyvä energia näkyy suoraan lämpötilan nousuna liuoksessa, mikäli lämpötilan nousua ei ole kontrolloitu. (Rehman et al. 2013) Mikäli lämpötilan noususta ei kontrolloida, voi olla vaikea tietää, oliko esikäsitteilyn vaikutus peräisin lämpötilan nousemisesta vai ultraäänen vaikutusta.

Ultraäänikäsittelyn on todettu lisäävän metsäteollisuuden lietteiden kaltaisten lignoselluloosapitoisten materiaalien orgaanisen aineen liukoisuutta ja pienentävän materiaalin partikkelikokoa (Luo et al. 2014, Bussemaker & Zhang 2013, Rehman et al. 2013). Tutkimuksissa on havaittu ultraäänikäsittelyn nostavan liukoisen COD:n pitoisuutta 7–18 % (Fernandez-Cegri et al. 2012a, Saha et al. 2011) ja lisäävän hemiselluloosan ja ligniinin poistumista liukoiseen muotoon substraatin kiintoaineesta 58 ja 67 %, jolloin substraattiin jäljelle jäävän helpommin biohajoavan selluloosan osuus kasvaa (Fernandez-Cegri et al. 2012a).

3.3.2 Hydroterminen käsittely

Lignoselluloosapitoisia raaka-aineita käsitellään hydrotermisesti yleensä lämpötilavälillä 100–260 °C (Zieminski et al. 2014, Fernandez-Cegri et al. 2012b). Korkeissa lämpötiloissa veden autoionisaatio kasvaa, jolloin oksonium-ioneja (H_3O^+) muodostuu. Oksonium-ionit toimivat happokatalyytteinä lignoselluloosaan hydrolysoitumisessa saaden hemiselluloosan eetterisidokset katkeamaan. Eetterisidosten katkeamisessa syntyy oligosakkarideja ja irtoaa asetyyliryhmiä. Asetyyliiryhmien muodostama etikkahappo lisää katalyytteinä toimivien oksonium-ionien määrää liuoksessa. (Garrote et al. 1999) Hydroterminen käsittely lisää erityisesti hemiselluloosan hajoamista, jolloin selluloosan suhteellinen osuus raaka-aineessa kasvaa (Bayr et al. 2013, Garrote et al. 1999). Kiintoaineen hemiselluloosasta on raportoitu poistuvan käsittelyssä jopa 90 % liukoiseen muotoon. (Harmsen et al. 2010, Garrote et al. 1999). Lisäksi hydroterminen esikäsitteily parantaa lignoselluloosan hajoamista kasvattamalla entsyymeille saatavilla olevaa pinta-alaa delignifikaatiolla, sekä hemiselluloosan hajoamisella. Käsittely vähentää myös raaka-aineen kiteisyyttä. (Garrote et al. 1999)

Hydroterminen käsittely voi kestää korkeissa lämpötiloissa vain muutamia sekunteja ja matalammissa lämpötiloissa muutamia tunteja (Garrote et al. 1999). Erityisesti yli 150 °C:n lämpötiloissa hemiselluloosan hydrolysoituminen tehostuu (Fernandez-Cegri et al. 2012b, Hendriks & Zeeman 2009) ja yli 160 °C:ssa alkaa ligniinin liukeneminen (Hendriks & Zeeman 2009). Selluloosan hydrolysoituminen on merkittävää vasta 210–220 °C lämpötiloissa (Garrote et al. 1999). Liian tehokas hydroterminen käsittely saattaa aiheuttaa inhiboivien fenoliyhdisteiden, liukoisten ligniiniyhdisteiden ja furfuraalin muodostumisen reaktioliuokseen (Hendriks & Zeeman 2009). Hydrotermisen käsittelyssä tapahtuvia morfologisia muutoksia ja kemiallisia reaktioita tulisi kuitenkin tuntea yksityiskohdaisemmin optimaalisimpien käsittelyolosuhteiden suunnittelun mahdollistamiseksi (Ibbett et al. 2011).

Hemiselluloosan hajoaminen näkyy liuenneiden hiilihydraattien määrän kasvuna. Tutkimuksissa liuenneiden hiilihydraattien määrän on havaittu nousseen 0,06:sta 0,4:n mg ml^{-1} (Wood et al. 2009) sekä haihtuvan kiintoaineksen ja liuenneen orgaanisen aineksen (VSS) laskevan 87:stä noin 30:n g kg^{-1} (Zieminski et al. 2011) ja 30–65 % (Wood et al. 2009). Hydrotermisen käsittelyn on havaittu lisänneen myös liuenneen COD:n pitoisuutta selluteollisuuden biolietteilille jopa 0,3:sta 14,2:n g l^{-1} (Wood et al. 2009). Myös Bayr et al. 2013 totesivat liuenneen COD:n pitoisuuden nousseen yli 9-kertaiseksi hydrotermisessä esikäsitteilyssä.

4 ANAEROBINEN HAJOAMINEN

Anaerobisessa hajoamisessa mikrobit tuottavat hapettomissa oloissa biokaasua biomassasta. Prosessia käytetään mm. yhdyskuntajätevesilietteiden sekä teollisuuden ja maatalouden jätevirtojen käsittelyssä. (Mata-Alvarez 2003)

Anaerobiseen hajoamiseen kuuluu kolme vaihetta: asidogeneesi, asetogeneesi ja metanogeneesi. Asidogeneesi voidaan edelleen jakaa hydrolyysi- ja fermentointireaktioihin (Murphy & Thamsiroj 2013, Appels et al. 2008), joista hydrolyysi erotetaan usein myös omaksi erilliseksi vaiheeksi (Appels et al. 2008). Asidogeneesissä hydrolysoivat bakteerit pilkkovat ensin suuremmat polymeerit pienemmiksi, jonka jälkeen ne voidaan fermentoida pääasiassa rasvahapoiksi (VFA) ja alkoholeiksi. Asetogeneesissä rasvahapoista tuotetaan asetaattia, joka toimii metanogeenisten mikrobin substraattina metaanintuotannossa. Asetaatinmuodostuksen yhteydessä muodostuu myös vetyä ja hiilidioksidia, joita metanogeenit voivat myös käyttää metaanintuotannossa. (Murphy & Thamsiroj 2013)

Anaerobinen hajoaminen on monimutkainen prosessi, joka tapahtuu erilaisten mikrobin yhteistyönä ehdottomasti anaerobisissa olosuhteissa (ORP (Oxidation Reduction Potential) < -200 mV). Hapettomissa olosuhteissa tarvitaan muita elektroniakseptoreita hapen sijaan. Tällöin orgaanisten yhdisteiden hiiliatomit usein pelkistyvät muiden orgaanisten yhdisteiden hapettuessa hiilidioksidiksi ja haihtuviksi hapoiksi. Lopputuotteena muodostuu metaania. (Appels et al. 2008) Aerobisissa oloissa tapahtuvaan hajoamiseen verrattuna anaerobisessa hajoamisessa syntyy huomattavasti vähemmän mikrobimassaa, mikä on eduksi teollisuuden jätevesien käsittelyssä, sillä anaerobisessa hajoamisessa ylijäämälietteen määrää saadaan vähennettyä. (Thompson et al. 2001)

4.1 Asidogeneesi

Asidogeneesi koostuu hydrolysoivien ja fermentoivien bakteerien toiminnasta. Hydrolyyttiset bakteerit tuottavat entsyymejä, jotka hydrolysoivat sekä liuenneita, että liukeneettomia polymeerejä (proteiinit, polysakkaridit, lipidit) monomeereiksi ja dimeereiksi. Fermentoivat bakteerit fermentoivat hydrolyysissä syntyneet sokerit, aminohapot ja rasvahapot erilaisiksi asidogeneesin lopputuotteiksi. Suurin osa tuotteista on VFA:ta, kuten asetaattia, propionaattia ja butyraattia. Lisäksi asidogeneesissä syntyy hiilidioksidia, vetyä ja alkoholeja, sekä etikkahappoa. Yhtälöissä (1) ja (2) on kuvattu hydrolyysissä ja fermentoinnissa tapahtuvia reaktioita. (Murphy & Thamsiroj 2013, Mata-Alvarez 2003)

Proteiinit, hiilihydraatit, lipidit → sokerit, aminohapot, rasvahapot (1)

Sokerit, aminohapot, rasvahapot → $CO_2 + H_2 + CH_2COOH + VFA$ (2)

Prosessin olosuhteet, kuten pH, lämpötila, hapetus-pelkistys-potentiaali, kuormitus ja viipymäaika vaikuttavat olennaisesti asidogeneesissä syntyvään rasvahappokoostumukseen (Liu et al. 2012, Ucisik & Henze 2008). Butyraattia on havaittu muodostuvan eniten pH:n ollessa yli 6, kun taas pH:n 5,5 tienoilla propionaatinmuodostus on suurinta. (Ren et al. 2007) Asidogeeniset bakteerit jatkavat toimintaansa vielä, kun pH on 4,5-5, mutta metanogeenien kasvu inhiboituu pH:n laskiessa alle kuuden. Puskurointikyky parantaa prosessin rasvahappojensietoa. Kaasufaasissa oleva hiilidioksidi muodostaa liuetessaan bikarbonaatti-ioneita HCO_3^- . Alhaisemmissa lämpötiloissa hiilidioksidia liukenee nesteseen enemmän, jolloin myös puskurointikyky kasvaa. Mesofiilisisissä (30–38 °C) olosuhteissa puskurointikyky on siis parempi verrattuna termofiilisiin (50–57 °C) olosuhteisiin. (Murphy & Thamsiriroj 2013) Asetaatin- ja butyraatinmuodostus tapahtuu ehdottomasti anaerobisissa olosuhteissa, toisin kuin propionaatinmuodostus, jolle riittää korkeampi hapetus-pelkistys-potentiaali (Liu et al. 2012). Käsiteltävän biomassan ominaisuudet vaikuttavat myös olennaisesti siihen, mitä metaboliareittejä prosessin bakteerit käyttävät hydrolyysivaiheen lopputuotteiden hajottamisessa ja mitä rasvahappoja syntyy eniten (Ucisik & Henze 2008). Mitä suurempi kuormitus reaktoreilla on, sitä enemmän bakteereille on tarjolla substraattia, josta VFA:ta muodostuu. Toisaalta taas liiallinen kuormitus saa prosessin epätasapainoon. Kuormituksen ohella hydraulinen viipymäaika vaikuttaa VFA:n syntymiseen. Viipymäajan ollessa liian lyhyt, saattaa osa substraatista jäädä hajoamatta, mikä vähentää VFA-saantoa. (Demirel & Yenigun 2006)

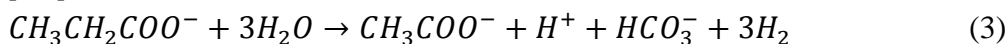
Rasvahappojakauma vaikuttaa edelleen asidogeneesin tuotteen soveltumiseen metaanintuottoon (Ucisik & Henze 2008). Propionaatti ja butyraatti jatkavat asidogeneesistä asetogeneesiin, kun taas asetaatti toimii suoraan substraattina metaanintuotannossa (Appels et al. 2008). Propionaatin kertyminen prosessiin anaerobisessa hajoamisessa on usein merkki huonosti toimivasta prosessista, sillä propionaatin hajoaminen vaatii huomattavasti pienemmän vetypitoisuuden kuin butyraatin (Liu et al. 2012). Mikäli vetyä kuluttavat metanogeenit eivät toimi riittävän aktiivisesti, propionaatti ei pääse hajoamaan vaan kertyy reaktoriin (Murphy & Thamsiriroj 2013). Propionaatin aiheuttama happamuus reaktorissa voi edelleen inaktivoita tai tappaa metaanintuottobakteereita (Ren et al. 2007), mikä johtaa edelleen propionaatin kertymiseen. Näin ollen asidogeneesin ja asetogeneesin välille syntyy epätasapaino (Liu et al. 2012).

4.2 Asetogeneesi

Asetogeneesissä aiemmassa vaiheessa syntyneistä orgaanisista hapoista tuotetaan asetaattia, vetyä, hiilidioksidia ja ammoniakkia, jotka toimivat substraatteina metaanintuotannossa. (Murphy & Thamsiriroj 2013) Yhtälöissä (3) ja (4) on esitetty asidogeneesissä

syntyneiden propionaatin ja butyraatin hajoaminen asetogeneesissä asetaatiksi ja vedyksi (Mata-Alvarez 2003).

propionaatti → asetaatti



butyraatti → asetaatti



Asetogeeniset bakteerit toimivat symbioosissa vetyä käyttävien ja metanogeenisten mikrobien kanssa. Asidogeneesissä syntyneiden tuotteiden (esim. butyraatti ja propionaatti) anaerobinen hapettuminen on termodynaamisesti epäsuotuisa reaktio ($\Delta G^\circ > 0$), joten sen tapahtuminen vaatii reaktion lopputuotteiden tehokasta poistamista reaktioliuoksesta (de Bok et al. 2004). Muodostaessaan asetaattia asetogeenit tuottavat samalla vetyä, eli asetaatinmuodostus voi tapahtua vain alhaisessa vedyn konsentraatiossa. Näin ollen asetogeenit tarvitsevat toisia mikrobeja kuluttamaan oman metaboliensa tuotteena syntynyttä vetyä, jottei asetaatinmuodostus lakkaa. Metanogeenit kuluttavat vetyä tuottaessaan metaania. (Murphy & Thamsiriroj 2013, Appels et al. 2008) Lietereaktoreissa myös homoasetogeeniset bakteerit kuluttavat vetyä yhdessä hiilidioksidin ja monihiilisten yhdisteiden kanssa tuottaen asetaattia. Homoasetogeeniset bakteerit siis edesauttavat myös vedyn konsentraation pysymistä alhaisena, mutta häviävät kilpailussa metanogeneille. (de Bok et al. 2004)

Lämpötilalla on olennainen vaikutus asetogeenisten bakteerien toimintaan. Termodynaamisista syistä korkeammissa lämpötiloissa vedyn osapaine reaktioliuoksessa on pienempi, jolloin esimerkiksi propionaatin hapettuminen asetaatiksi, vedyksi ja hiilidioksidiksi on tehokkaampaa. Toisaalta taas metanogeeniset reaktiot ovat termodynaamisesti epäsuotuisampia korkeassa lämpötilassa. Hyvin toimivassa anaerobisessa hajoamisprosessissa vedyn osapaine on hyvin alhainen (pH_2 luokkaa 10^{-5} , 10^{-4}), jolloin suuri osa orgaanisesta aineesta käytetään asetaatintuotantoon. (Appels et al. 2008)

Anaerobisen hajoamisen asetogeeniseen vaiheeseen osallistuvia bakteereita ovat muun muassa *Syntrophobacter wolinii* ja *Syntrophomonas wolfei*, jotka hapettavat anaerobisesti propionaattia ja n-butyraattia asetaatiksi ja vedyksi tai hiilidioksidiksi ja vedyksi (Appels et al. 2008).

Ensimmäisessä vaiheessa syntyneet vety ja asetaatti siirtyvät suoraan metanogeneesiin.

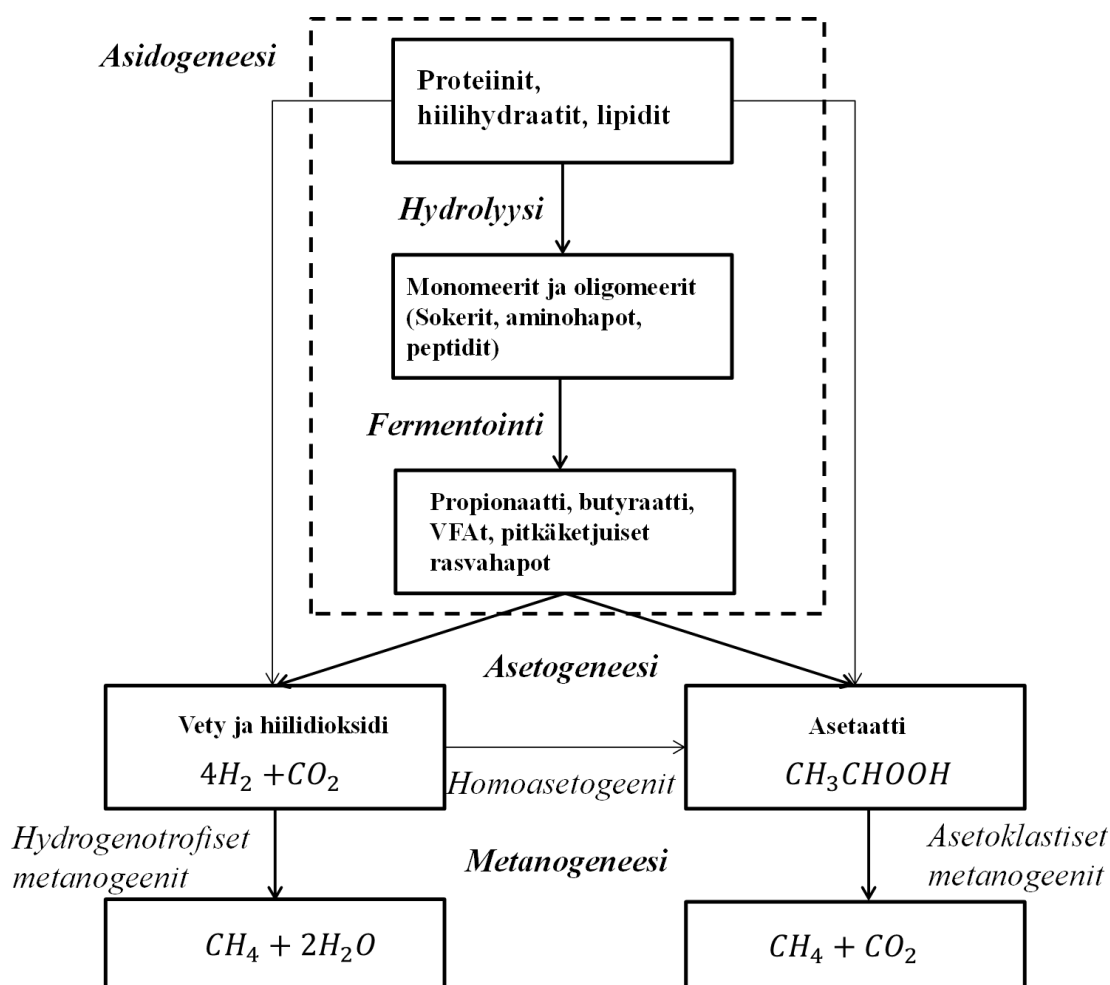
4.3 Metanogeneesi

Metanogeesissä metanogeeniset arkit tuottavat metaania anaerobisen hajoamisen aiempien vaiheiden lopputuotteista eli asetaatista tai vedystä ja hiilidioksidista. Metaania tuottavia mikrobeja ovat asetoklastiset metanogeenit, sekä hydrogenotrofiset metanogeenit. Asetoklastiset metanogeenit tuottavat metaania asetaatista, jolloin syntyy metaanin lisäksi hiilidioksidia (yhtälö (5)). Asetoklastisia metanogeenia ovat *Methanosarcina* ja *Methanotrix*-sukujen mikrobit. Hydrogenotrofiset metanogeenit käyttävät vetyä ja hiilidioksidia metaanintuotantoon, jolloin sivutuotteena syntyy vettä (yhtälö (6)). (Murphy & Thamsiroj 2013, Mata-Alvarez 2003)



Hydrogenotrofiset metanogeenit toimivat yhteistyössä asetogeenisten bakteerien kanssa käyttämällä tehokkaasti asetogeenien tuottamaa vetyä. Näin vedyn pitoisuus pysyy alhaisena ja asetaatintuotto käynnissä. Asetoklastiset metanogeenit tuottavat asetaatista noin 70 % kaikesta tuotetusta metaanista. (Murphy & Thamsiroj 2013) Metanogeenit ovat herkkiä prosessin lämpötilan vaihteluille (Appels et al. 2008) ja erityisesti muutokset termofiilisten ja mesofiilisten olosuhteiden ulkopuolelle voivat aiheuttaa metanogeenien kasvun pysähtymisen (Zinder et al. 1984) ja metaanintuoton laskun (Alvarez & Liden 2008).

Kuvassa 9 on esitetty anaerobisen hajoamisen vaiheet.



Kuva 9: Anaerobisen hajoamisprosessin vaiheet (Mukailtu lähteestä Murphy & Thamsiriroj 2013)

4.4 Prosessin olosuhteet ja inhibitio

Anaerobisen hajoamisprosessin toimivuuden kannalta sopivat olosuhteet eri vaiheissa hajoamista ovat välttämättömät. Suotuisissa olosuhteissa prosessi toimii hyvin ja raaka-aine hajoaa. Anaerobinen hajoamisprosessi voi häiriintyä erilaisten inhiboivien tekijöiden vaikutuksesta. Tällaisia mahdollisia inhibiittoreita ovat muun muassa ammoniumtyyppi, rikki ja raskasmetallit. Myös prosessissa syntyvät rasvahapot saattavat vaikuttaa hajoamisen etenemistä inhiboivasti. Varsinaisten inhibiittoreiden vaikutus riippuu myös olosuhteista, kuten lämpötilasta ja pH:sta. (Murphy & Thamsiriroj 2013, Chen et al. 2008)

4.4.1 Lämpötila

Yleisimmin anaerobisen hajoamisprosessin olosuhteet pidetään mesofiilisinä (30–38 °C) tai termofiilisinä (50–57 °C) (Appels et al. 2008), mutta hajoaminen tapahtuu myös hypertermofiilisinä (yli 60 °C) (Wang et al. 2012, Harada et al. 1996) ja psykfrofiilisinä (alle 25 °C) (Saady & Masse 2013, Lettinga et al. 2001) olosuhteissa ympin ollessa pro-

sessiin soveltuva (Saady & Masse 2013). Korkeammassa lämpötilassa etuina on biokeemiallisten reaktioiden reaktionopeuden kasvaminen ja samalla myös anaerobisen hajoamisen nopeutuminen. (Appels et al 2008) Reaktioiden nopeutuminen johtaa rasvahappojen nopeampaan muodostumiseen, mikä saattaa aiheuttaa myös inhibitiota (Chen et al. 2008). Orgaaninen materiaali liukenee paremmin korkeammassa lämpötiloissa ja kiintoainetta hajooa enemmän. Korkea lämpötila aiheuttaa myös patogeenien kuolemista. Toisaalta termofiilissä olosuhteissa prosessi vaatii huolellisempaa valvomista tasapainoisuuden säilyttämiseksi, sillä termofiiliset bakteerit ovat herkempiä olosuhteiden vaihteluille kuin mesofiiliset. Korkeammassa lämpötilassa myös inhibiittorina toimivan ammoniumtyypen määrä reaktioliuoksessa on korkeampi. Lisäksi mahdollinen lämmitys kasvattaa energiankulutusta ja termofiilisen prosessin hajuhaitat teollisuuden lämpimille jätevesille on havaittu mesofiilistä prosessia suuremmiksi. (Appels et al 2008)

4.4.2 pH

Anaerobisen hajoamisen prosessin eri vaiheissa vaikuttavilla mikrobeilla on oma optimi-pH-alueensa. Metanogeeniset bakteerit ovat tarkimpia pH:n suhteen ja toimivat parhaiten pH-alueella 6,7–7,5, kun taas asidogeneesin ja asetogeneesin fermentoivat bakteerit toimivat laajemmalla pH-alueella ~4–8,5. Pääasialliset tuotettavat VFA:t riippuvat pH-alueesta ja toisaalta taas VFA-konsentraatio prosessissa vaikuttaa pH:n arvoihin Syntyvään rasvahappojakaumaan vaikuttaa pH:n lisäksi käytettävän raaka-aineen ominaisuudet (Appels et al. 2008). Bengtsson et al. (2008) tutkivat reaktorikokeilla pH:n vaikutusta rasvahappojakaumaan paperiteollisuuden jätevirroilla. pH:n noustessa 4,9:stä 6:n rasvahappojakauma (asetaatit:propionaatit:butyraatit) muuttui alun 42:13:18:sta 22:23:33:n. Panoskokeissa pH:n ollessa 6 asetaattia kuitenkin muodostui selkeästi eniten. Alhaisemmassa pH:ssa syntyy pääasiassa asetaattia ja butyraattia, kun taas korkeammassa (pH 8) syntyy eniten asetaattia ja propionaatia (Appels et al. 2008). Erilaisten jätevirtojen anaerobisessa hajoamisessa rasvahapoista eniten muodostuu usein asetaattia, vaikka pH vaihtelisikin ja rasvahappojen suhteelliset osuudet muuttuisivat (Kumar & Lin 2013, Chen et al. 2012, Liu et al. 2012, Bengtsson et al. 2008, Chen et al. 2008).

4.4.3 Hiilen ja typen suhde raaka-aineessa (C/N-suhde)

Hiilen ja typen suhde raaka-aineessa vaikuttaa anaerobisen hajoamisen toimivuuteen. Mikrobit käyttävät huomattavasti enemmän hiiltä kuin typpeä, joten 25–30:1 on havaittu toimivaksi hiilen ja typen suhteeksi (Korres & Nizami 2013) Tutkimuksissa on kuitenkin todettu optimaaliseksi olosuhteiksi metaanintuottoon hiilen ja typen suhteita välillä 16–33:1 raaka-aineesta riippuen (Mata-Alvarez et al. 2014)

4.4.4 Viipymäaika (HRT, SRT) ja kuormitus (OLR)

Viipymäaika on suure, joka vaikuttaa siihen, miten hyvin raaka-aine ehtii hajota prosessissa (Appels et al. 2008). Reaktortyyppistä riippuen on mielekäästä käyttää kiintoaineen viipymäaika (SRT) tai hydraulista viipymäaika (HRT). Hydraulinen viipymäaika

(HRT) kuvaa aikaa, jonka neste on prosessissa. Kiintoaineen viipymäaika (SRT) kuvaa samaa kiinteälle ainekselle. Täyssekoitteisissa reaktoreissa kiintoaine on sekoittuneena nesteeseen, jolloin kiintoaineen ja nesteen viipymäajat ovat yhtä suuret. Lietepatjareaktoreissa puolestaan kiintoaineen viipymäaika saattaa olla huomattavasti suurempi kuin nesteen viipymäaika. (Parkin & Owen 1986) Jatkuviissa prosesseissa reaktoreita syötettäessä poistetaan aina osa reaktorin sisällöstä uuden syötteen tieltä. Tällöin myös osa prosessin bakteereista huuhtoutuu poistettavan lietteen mukana pois. Liian lyhyt viipymäaika (täyssekoitteisille reaktoreille < 5 päivää) saattaa johtaa VFA-konsentraation kasvamiiseen, kun metaanintuottajia on huuhtoutunut liikaa pois prosessista. Täyssekoitteisille reaktoreille yli kymmenen päivän viipymäajoilla lietteen orgaaniset yhdisteet ovat pääasiassa hajonneet ja prosessi on tasapainossa. (Appels et al. 2008) Viipymäajan pituus riippuu olennaisesti käytettävästä reaktorityypistä, sekä käytettävästä raaka-aineesta. (Nizami et al. 2013). Hydraulinen viipymäaika voidaan määrittää prosessissa käytettävälle reaktorille yhtälön (7) mukaan.

$$HRT = \frac{V}{Q}, \text{ jossa} \quad (7)$$

$V = \text{reaktorin tilavuus (m}^3\text{)}$

$Q = \text{syöttönopeus (g m}^{-3}\text{ d}^{-1}\text{)}$

Hydraulisen viipymäajan lisäksi anaerobisen hajoamisprosessin reaktorien kontrollointiin liittyvä olennainen muuttuja on orgaanisen kuorman määrä (OLR). OLR kertoo, kuinka paljon biomassaa reaktoriin syötetään suhteessa reaktorin kokoon tietyssä ajassa. Yleensä biomassan määrä lasketaan kemiallista hapenkulutusta (COD), kuiva-ainetta (TS) tai hehikutushäviötä (VS) kohden. (Neureiter 2013, Ortner et al. 2013) Orgaanisen kuorman määrä on riippuvainen viipymäajasta ja voidaan laskea yhtälöstä (8).

$$OLR = \frac{S}{V \times t} = [kg m^{-3} d^{-1}], \text{ jossa} \quad (8)$$

$S = \text{biomassan määrä (VS, TS tai COD) syötteessä (kg)}$

$V = \text{reaktorin tilavuus (m}^3\text{)}$

$t = \text{aika (d)}$

4.4.5 Inhibitio

Anaerobista prosessia voivat inhiboida monet yhdisteet, kuten ammoniumtyppi, raskasmetallit, rasvahapot sekä raaka-aineen myrkylliset orgaaniset ja epäorgaaniset aineet. Anaerobisen prosessin kannalta on tärkeää tietää raaka-aineen sisältämät prosessia mahdollisesti inhiboivat yhdisteet. (Chen et al. 2008)

Ammoniumtyppi

Typipitoisen orgaanisen aineksen, kuten proteiinien hajoamisen yhteydessä muodostuu ammoniakkia. Ammoniakki reagoi veden kanssa muodostaen ammoniumtyppeä ja hydroksidi-ioneja yhtälön (9) mukaan. (Murphy & Thamsiroj 2013)



Typpi on anaerobisille mikrobeille välttämätön ravinne, joten alhaiset ammoniumtyppipitoisuudet ($< 200 \text{ mg l}^{-1}$) parantavat anaerobisen hajoamisprosessin toimivuutta. Suurempina pitoisuuksina ammoniumtypen on kuitenkin todettu inhiboivan metaanintuottoa. (Chen et al. 2008) Ammoniumtypen ionisoitumatonta muotoa eli ammoniakkia (NH_3) pidetään anaerobiselle prosessille haitallisempaan ammoniumtypen muotona (Murphy & Thamsiroj 2013). Ammoniumtypen toksiselle pitoisuudelle on vaikea löytää selkeää raja-arvoa, sillä se riippuu olennaisesti prosessin pH:sta, lämpötilasta ja metanogeenien sopeutumisesta toksiineihin. Kirjallisuudessa onkin raportoitu metaanintuotannon laskevan merkittävästi ammoniumtypen pitoisuuksilla $1,4\text{--}14 \text{ g } NH_4\text{-N l}^{-1}$. (Chen et al. 2008) Anaerobiseen hajoamiseen osallistuvista bakteereista metanogeenit ovat herkimpiä ammoniumtypen inhiboivalle vaikutukselle (Murphy & Thamsiroj 2013, Chen et al. 2008).

Korkeampi pH johtaa reaktion tasapainon siirtymiseen suurempaan ammoniakkipitoisuuteen, mikä kasvattaa inhiboivaa vaikutusta. Metaanintuoton heikentyminen saa aikaan VFA:n kerääntymisen reaktioliuokseen, jolloin pH vuorostaan laskee, ja NH_3 -pitoisuus laskee. Tällöin prosessi saattaa joutua ikään kuin tasapainoiseen tilaan, jossa metaanintuotto on hyvin alhainen. pH:n pysyminen tasaisena onkin olennaista anaerobisen hajoamisprosessin toimivuuden kannalta. Myös korkea lämpötila lisää toksisuutta, sillä ammoniakkia muodostuu enemmän korkeammassa lämpötiloissa. (Murphy & Thamsiroj 2013) Lisäksi termofiilisen prosessin on todettu muutenkin epästabiliimpana olevan herkempi korkeille ammoniakkipitoisuuksille. Bakteerit voivat sopeutua korkeampiin ammoniakkipitoisuuksiin bakteerien sisäisten ominaisuuksien muuttuessa tai mikrobipopulaation muuttuessa enemmän ammoniakkia sietäväksi. (Chen et al. 2008) Sellu- ja paperiteollisuuden jäteliätteet koostuvat lähinnä selluloosasta, hemiselluloosasta ja ligniinistä (Nurmesniemi et al. 2004), joten proteiinien ja näin ollen myös typhen määrä on alhainen. Sellu- ja paperiteollisuuden primäärilietteen typipitoisuus on huomattavasti alhaisempi kuin bioliette. Biolietteeseen on lisätty typpeä ennen aktiivilieteprosessia. (Scott et al. 1995)

Metallit

Raskasmetallit voivat olla biologisille organismeille välttämättömiä pienissä määrin, ja ne tehostavat anaerobista hajoamista (Yue et al. 2007). Ne eivät kuitenkaan ole biologisesti hajoavia ja voivat näin kertyä prosessiin ollen suurissa pitoisuuksissa organismeille myrkyllisiä riippuen metallien kokonaispitoisuudesta prosessissa sekä metallien esiintymismuodoista ja prosessin olosuhteista (Chen et al. 2008). Suuret pitoisuudet saavat anaerobisen prosessin epätasapainoon häiritsemällä entsyymien toimintaa korvaten niissä luonnollisesti esiintyviä metalleja ja metaanintuotto loppuu (Chen et al. 2008, Yue et al. 2007). Eri bakteeriryhmien herkkyys raskasmetallien toksisuudelle vaihtelee. Yleisesti esitetään, että metanogeenit kestävät asidogeneja huomattavasti enemmän raskasmetallien toksisia vaikutuksia. Vaihtelut toksisissa pitoisuuksissa voivat olla hyvinkin suuria riippuen hajoamisessa käytettävistä prosessiparametreista, bakteerikannoista ja raaka-aineesta (esim. kuiva-ainepitoisuus). Raskasmetallien sietoa lisää niiden sulfidin ja karbonaatin kanssa muodostamat huonosti liukenevat yhdisteet. (Chen et al. 2008) Teollisuuden jätevirrat sisältävät raskasmetalleista eniten sinkkiä, kupari, kadmiumia, nikkeliä, kromia ja lyijyä (Appels et al. 2008).

Myös mikrobien kasvuun ravinteina tarvittavien metallien (K, Mg, Na, Ca, Al) suolat voivat suurissa pitoisuuksissa olla haitallisia anaerobisen prosessin toiminnalle. Esimerkiksi paperiteollisuuden lietteissä esiintyvä kalsiumkarbonaatti saattaa heikentää puskurointikykyä ja metanogeenista aktiivisuutta. (Chen et al. 2008)

Metsäteollisuuden lietteiden inhibiittoreita

Sellun- ja paperinvalmistusprosesseissa syntyvissä jätevesissä esiintyviä anaerobisen prosessin inhibiittoreita ovat sulfidi (sulfiittiprosessi sellunvalmistuksessa), tanniinit, hartsihapot, pitkäketjuiset rasvahapot (LCFA) ja halogenoidut yhdisteet (Chen et al. 2008). Selluteollisuuden jätevesissä raskasmetalli- ja sulfidipitoisuudet ovat korkeampia, kuin paperiteollisuuden jätevesissä johtuen käytetyistä prosesseista. Paperiteollisuuden lietteissä raskasmetallipitoisuudet ovat alhaisia. (Nurmesniemi et al. 2004)

Paperi- ja selluteollisuuden jätevesissä on lisäksi mikrobeille toksisia valkaisuolosuhteista peräisin olevia klooriyhdisteitä, kuten polyaromaattisia hiilivetyjä (PAH), polykloorattuja aromaattisia yhdisteitä (PCA) ja kloorihiilivetyjä (Lohiniva et al. 2001), kuten kloorifenoleita (Pokhrel & Viraraghavan 2003). Halogenoitujen alifaattisten hiilivetyjen on todettu olevan erityisen haitallisia metanogeenille (Chen et al. 2008). Aktiivilieteprosessin on kuitenkin todettu hajottavan sellu- ja paperiteollisuuden jätevesien orgaanisia klooriyhdisteitä ja hartsihappoja (Pokhrel & Viraraghavan 2004, Kostamo & Kukkonen 2003).

Pitkäketjuiset rasvahapot haittaavat anaerobista hajoamisprosessia pääasiassa kahdella mekanismilla. Toisaalta ne sitoutuvat bakteerien solun pinnalle häiriten näin hajoamisprosessia ja toisaalta taas sitoutuvat biomassaan, mikä voi aiheuttaa biomassan huuhtoutumista pois prosessista ja alentaa prosessin tehokkuutta. Molemmat inhibitiomekanismit ovat riippuvaisia LCFA-konsentraatiosta. Pitkäketjuisia rasvahappoja ovat muun muassa öljyhappo, steariinihappo ja palmitiinihappo. (Chen et al. 2008, Hwu et al. 1998)

Selluteollisuuden lietteiden rikkipitoisuus saattaa vaikeuttaa metaanintuottoa primäärisesti tai sekundaarisesti. Primäärisessä inhibitiossa sulfaatti on kilpaileva elektroniakseptori ja hapettaa metanogeenien metaanintuottoon käyttämiä substraatteja, kuten hiilidoksidia, vetyä ja asetaattia. Mikäli metaanintuottoon käytettävässä syötteessä on korkea sulfaattipitoisuus, niin sulfaatinpelkistäjäbakteerit saattavat syrjäyttää metanogeenit. Pelkistyessään sulfaateista muodostuu sulfideja, jotka ovat toksisia monelle bakteeriryhmälle. (Appels et al. 2008, Chen et al. 2008)

Metsäteollisuuden jätevesien sisältämän ligniinin aldehydiryhmiä tai poolittomia substituentteja sisältävien johdannaisien on havaittu olevan hyvin myrkyllisiä metanogeenille (Chen et al. 2008). Liukoisen ligniinin on todettu inhiboivan sellulaasien, ksylanaasien ja glukosidaasien toimintaa lignoselluloosan hajoamisessa (Taherzadeh & Karimi 2008).

VFA

VFA:t ovat anaerobisen hajoamisen välituotteita, kuten aiemmissa osioissa on osoitettu. Kertyessään prosessiin ne kuitenkin toimivat inhibiittoreina, kun metanogeenit eivät pysty poistamaan niitä riittävän nopeasti ja pH laskee. Metanogeenien inhiboituessa pH:n laskiessa (Parkin & Owen 1986) vedyn osapaine prosessissa kasvaa ja myös asidogeneesi ja asetogeneesi inhiboituvat. (Appels et al. 2008) VFA-konsentraation kasvaminen kertoo yleensä häiriöstä prosessin toiminnassa ja saattaa johtua esimerkiksi reaktorien liiallisesta kuormittamisesta. Myrkyllisille VFA-konsentraatioille ei myöskään ole olemassa mitään ehdottomia raja-arvoja, sillä prosessin herkkyys happojen kertymiselle riippuu muun muassa raaka-aineen puskurointikyvystä. (Korres & Nizami 2013)

Taulukkoon 3 on tiivistetty anaerobisen hajoamisen oleelliset prosessiparametrit ja niiden vaikutus prosessin toimintaan.

Taulukko 3: Prosessiparametrien vaikutus anaerobiseen hajoamiseen (Nizami et al. 2013, Appels et al. 2008, Chen et al. 2008)

Prosessiparametri	Vaikutus
<i>Lämpötila</i>	<p>Lämpötilan noustessa</p> <ul style="list-style-type: none"> - Biokemialliset reaktioiden reaktionopeus kasvaa → anaerobinen hajoaminen nopeampaa - Orgaaninen materiaali liukenee paremmin, kiintoainetta hajoaa enemmän - Patogeenit kuolevat tehokkaammin - Energiankulutus suurempi - Termofiiliset mikrobit mesofiilisiä herkempiä olosuhteiden vaihtelulle - Inhibiittorina toimivan ammoniakkin määrä reaktioliuoksessa korkeampi
<i>pH</i>	<p>Eri vaiheissa vaikuttavilla mikrobeilla omat pH-optimalueet</p> <ul style="list-style-type: none"> - Metanogeenit tarkimpia, pH 6,7–7,5 - Asidogeneesin ja asetogeneesin fermentoivat bakteerit pH-alueella 4–8,3 - pH vaikuttaa tuotettaviin rasvahappoihin - Vaikuttavia tekijöitä: VFA-, CO₂- ja NH₃-pitoisuus, substraatin pH ja puskurointikyky
<i>Kuormitus</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Kertoo, paljonko orgaanista ainetta syötetään reaktoriin tietyssä ajassa reaktoritilavuutta kohden - Ilmoitetaan usein yksiköissä: [kg VS m⁻³d⁻¹], [kg TS m⁻³d⁻¹], [kg COD m⁻³d⁻¹] - Riippuen reaktortyyppistä 0,7–15 kg VS m⁻³d⁻¹ - Jatkuvatoimiselle reaktorille 0,7–1,4 kg VS m⁻³d⁻¹
<i>Viipymäaika</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Vaikuttaa materiaalin hajoamiseen ja metaanintuotto-prosessin tasapainon säilymiseen - Riippuen reaktortyyppistä 0,5–60 päivää - Jatkuvatoimiselle reaktorille 20–60 päivää
<i>Yleisimmät inhibiittorit</i>	<ul style="list-style-type: none"> - Ammoniumtyppi - Rikkiyhdisteet (sulfidi, sulfaatti) - Rasvahapot kertyessään prosessiin - Raskasmetallit - Orgaaniset klooriyhdisteet, ligniini

5 METSÄTEOLLISUUDEN LIETTEIDEN ANAEROBINEN KÄSITTELY

Metsäteollisuuden lietteiden on useissa tutkimuksissa havaittu soveltuvan metaanintuottoon anaerobisessa hajoamisessa (Bayr & Rintala 2012, Karlsson et al. 2011, Stoica et al. 2009). Nykyisin suuri osa lietteistä poltetaan, mutta märkyytensä vuoksi erityisesti aktiivilieteprosessin biolietteelle muut vaihtoehdot, kuten metaanintuotto, voisivat olla energiatehokkaampia. Metaanisaannot jätevirroille ovat suhteellisen alhaisia (50–200 l CH₄ kg⁻¹ VS), sillä ne sisältävät huonosti hajoavaa lignoselluloosaa (Bayr & Rintala 2012). Korkeamman metaanipotentiaalin raaka-aineita ovat esimerkiksi kotitalouksien biojätteet (hedelmä- ja kasvisjäte) tai biojätteiden ja yhdyskuntajätevesilietteiden yhdistelmä (n. 400 l CH₄ kg⁻¹ VS) (Bouallagui et al. 2005, Sosnowski et al. 2003).

5.1 Metsäteollisuuden jätevesilietteiden biokaasuntuotannon energiapotentiaali

Ekstrand et al. (2013) tarkastelivat Ruotsin sellu- ja paperiteollisuuden jätevirtojen metaanintuottopotentialia. Kokeissa tutkittiin metaanintuottoa erilaisten tehtaiden prosessien eri kohdista otetuilla jätevirroilla ennen jätevedenkäsittelyä, sekä ennen ja jälkeen esiselkeytyksen. Metaanipotentiaalin arvioksi saatiin 70 MNm³ CH₄ vuodessa. (Ekstrand et al. 2013) Metaanin energiasisältö on noin 10 kWh m⁻³, jolloin vuotuinen energiansaanti metaanintuotosta olisi 0,7 TWh. Tämä vastaa noin 3 % Suomen metsäteollisuuden sähköenergiankulutuksesta (Metsäteollisuus 2012). Suomen sellu- ja paperiteollisuuden tuotantomäärät ovat samaa luokkaa, joten myös metaanipotentiaalin arviota voidaan pitää vastaavana ottaen kuitenkin huomioon prosessien erojen tuomat vaihtelut jätevirtojen koostumukseen ja soveltuvuuteen biokaasuntuottoon. Lorenz et al. (2013) määrittivät Euroopan Unionin maiden biokaasuntuottopotentialia eri jätevirroista mukaan lukien paperiteollisuuden jätevirrat. Suomen paperiteollisuuden jätteiden biokaasupotentiaaliksi saatiin 5 TWh vuodessa. Laskennallisesta energiasta noin 1,4 TWh vuodessa on paperiteollisuuden lietteistä ja loput pääasiassa selluteollisuuden mustalipeästä. Pienen osan energiapotentiaalista muodostavat myös jätevedet. Määrällisesti mustalipeää syntyy enemmän, mutta sen biokaasupotentiaali on lietettä alhaisempi. (Lorenz et al. 2013) Paperiteollisuuden lietteiden laskennallinen energiapotentiaali (1,4 TWh) on 6 % metsäteollisuuden sähköenergian kulutuksesta vuonna 2011 (Metsäteollisuus 2012).

5.2 Metsäteollisuuden jätevesilietteiden metaanintuotto

Sellu- ja paperiteollisuuden lietteiden anaerobisessa käsittelyssä, sen tutkimisessa ja optimoinnissa on otettava huomioon mahdolliset tuotantoprosesseissa käytetyt anaerobista hajoamista inhiboivat yhdisteet (Chen et al. 2008, Vidal & Diaz 2005), sekä jätevirtojen

erilaiset ominaisuudet tehtaasta ja sen käyttämästä prosessista riippuen (Bayr & Rintala 2012, Karlsson et al. 2011). Esimerkiksi sellunvalmistuksessa sulfaatti- ja sulfiittiprosessin jätevirrat voivat erota huomattavasti toisistaan (Wood et al. 2009, Nurmesniemi et al. 2004), mikä näkyy käsiteltäessä lietteitä anaerobisesti metaanintuotossa tai eri esikäsitteilymenetelmillä (Wood et al. 2009). Myös paperitehtailla käytetään prosesseja, joissa käytetyt lisäaineet voivat häiritä anaerobista hajoamista (Ekstrand et al. 2013). Monissa tehtaissa jätevesilietteet sisältävät sekä sellu- että paperiteollisuuden jätevirtoja (Kamali & Khodaparast 2014, Bayr & Rintala 2012, Lin et al. 2009, Nurmesniemi et al. 2004). Myös prosessissa käytettävä puulaatu vaikuttaa jätevirtojen ominaisuuksiin, sillä havupuiden käyttämisen prosessissa on havaittu aiheuttavan enemmän toksisia ominaisuuksia (Vidal & Diez 2005) ja pienempää metaanintuottoa kuin lehtipuiden (Ekstrand et al. 2013). Metsäteollisuuden lietteiden tyypipitoisuus on alhainen suhteessa hiilen pitoisuuteen (Bayr & Rintala 2012, Wood et al. 2009), mikä voi vaikuttaa anaerobisen prosessin toimivuuteen (Mata-Alvarez et al. 2014). Alhainen tyypipitoisuus vähentää ammoniumtypen muodostumista reaktioliuokseen ja näin ollen ammoniuminhibitiota (Murphy & Thamsiroj 2013).

Tutkimuksissa käytettyjen lietteiden vertailu on vaikeaa prosesseista aiheutuvien erilaisien ominaisuuksien vuoksi. Lisäksi osa käytetyistä lietteistä on pidemmältä jätevedenkäsittelyprosessista ja mahdollisesti jo käynyt läpi vedenpoistovaiheita (Lin et al. 2011), kun taas osa lietteistä on lähempää varsinaista prosessia (Ekstrand et al. 2013). Jätevedenkäsittelyn vaiheet vaikuttavat lietteiden ominaisuuksiin ja erityisesti inhiboivien aineiden pitoisuuksiin lietteissä (Pokhrel & Viraraghavan 2004, Kostamo & Kukkonen 2003).

Metsäteollisuuden jätevesilietteitä, primääri- ja sekundaarilietteiden anaerobista hajoamista on tutkittu mesofiilisisä ja termofiilisisä olosuhteissa (Bayr & Rintala 2012, Karlsson et al. 2011, Lin et al. 2011, Wood et al. 2009) Bayr & Rintala (2012) saivat panoskokeilla yhdistetyn sellu- ja paperitehtaan primääri- ja sekundaarilietteen metaanipotentiaaliksi 230 ja 100 m³ CH₄ t⁻¹ VS termofiilisisä olosuhteissa. Puolijatkuvatoimisisä reaktoreissa primaarilietteen metaanipotentiaali oli 190–240 m³ CH₄ t⁻¹ VS sekä yhteiskäsitellyn primaari- ja sekundarilietteen 150–170 m³ CH₄ t⁻¹ VS. Termofiilisisä olosuhteissa metaanisaannot olivat korkeampia, kuin mesofiilisisä. (Bayr & Rintala 2012) Sellu- ja paperitehtaan kuivauskäsittelyn (20–30 % kuiva-ainetta) jälkeisen jätevesilietteen metaanisaanto oli 271 l⁻¹ kg⁻¹ VS⁻¹ (Lin et al. 2011). Karlsson et al. (2011) tutkivat kuuden eri sellu- ja paperitehtaan aktiivilieteprosessin biolietteitä panoskokeilla mesofiilisisä olosuhteissa ja metaanipotentiaalit vaihtelivat välillä 89–199 m³ CH₄ t⁻¹ VS. Kokeiden tuloksissa oli ero eri tehtailta, eri prosesseista ja eri jätevedenkäsittelyprosesseista peräisin olevien lietteiden välillä (Karlsson et al. 2011). Reaktorikokeissa toimiviksi kuormituksiksi ja viipymääajoiksi on todettu 1–1,4 kg VS m⁻³ d⁻¹ (Bayr & Rintala 2012) ja 0,7–2,2 kg VS m⁻³ d⁻¹ (Karlsson et al. 2011). Kuormituksen nostaminen noin 3:n kg VS m⁻³ d⁻¹ on havaittu aiheuttavan asetaatin kertymistä prosessiin. Jätevesilietteiden alhaisen

kuiva-ainepitoisuuksien vuoksi kuormituksen nostaminen ei kaikissa tapauksissa onnistu ilman lietteen kuivauskäsittelyä. (Karlsson et al. 2011) Myös metsäteollisuuden jätevedenkäsittelyn lietteiden alhainen typpipitoisuus (Bayr & Rintala 2012, Lin et al. 2009) voi aiheuttaa ongelmia, kuten pH:n laskua (Bayr & Rintala 2012). Lietteiden suhteellisen alhainen biohajoavuus johtuu ligniinistä, joka ei monimutkaisena polymeerinä hajoa anaerobisessa prosessissa. Selluloosasta ja hemiselluloosasta on todettu hajoavan raaka-aineesta ja käsittelyolosuhteista riippuen 5–73 % ja 0–27 %. (Bayr & Rintala 2012, Lin et al. 2009) Bioliete sisältää paljon mikrobibiomassaa, joka on myös huonosti hajoavaa so-luseinien rakenteen vuoksi, mikä selittää primäärilietteen paremman metaanipotentiaalin (suurempi selluloosapitoisuus) (Bayr & Rintala 2012).

5.2.1 Esikäsittelyn vaikutuksia

Lignoselluloosan hajoamista on pyritty parantamaan erilaisilla esikäsittelymenetelmillä, kuten emäs-, happo-, ultraääni-, entsyymattisella ja hydrotermisellä käsittelyllä (Andrews et al. 2014, Bayr et al. 2013, Park et al. 2012, Karlsson et al. 2011, Saha et al. 2011, Lin et al. 2009, Wood et al. 2009) Bayr et al. (2013) tutkivat 12 eri esikäsittelymenetelmää tai niiden yhdistelmää ja havaitsivat hydrotermisen käsittelyn (150 °C, 10 min) yksin tai yhdistettynä entsyymattiseen tai ultraäänikäsittelyyn nostavan eniten sellu- ja paperiteollisuuden biolietteen metaanipotentiaalia (31 %). Wood et al. (2009) käsittelivät hydrotermisesti (170 °C, 1 h) selluteollisuuden lietteitä, mikä nosti metaanisaannon jopa kolminkertaiseksi. Molemmissa käsittelyissä liukoisen orgaanisen aineen pitoisuuden havaittiin kasvaneen moninkertaiseksi (Bayr et al. 2013, Wood et al. 2009). Myös ultraäänikäsittelyn on havaittu nostavan metaanisaantoja lietteiden käsittelyssä, joskin vaikutus on ollut pienempi, kuin hydrotermisen käsittelyn kohdalla (Karlsson et al. 2011, Saha et al. 2011). Karlsson et al. (2011) havaitsivat ultraäänikäsittelyn (30 Wh l⁻¹) nostavan metaanipotentiaali ja vaikuttavan metaanintuoton nopeutumisessa. Vielä korkeampi metaanipotentiaali saatiin ultraäänikäsittely yhdistettynä entsyymattiseen käsittelyyn, jolloin metaanintuotto parani paperi- ja selluteollisuuden bioliettelelle 75 %. Saha et al. (2011) kuitenkin totesivat metaanisaantojen nousseen sellutehtaan aktiivilieteprosessin bioliettelelle mesofiilisissa olosuhteissa jopa 51 % ultraäänikäsittelyllä (90 min, 20 kHz, 1 W ml⁻¹). Biolietteen ja primäärilietteen yhdistelmälle metaanisaanto nousi 43 %. Metaanisaannon kasvu oli suurempaa mesofiilisissa olosuhteissa ja yhdistelmälietteelle, kuin termofiilisissa olosuhteissa ja bioliettelelle. Tämä johtunee primäärilietteen suuremmasta kuitupitoisuudesta, joka ei hajoa helposti anaerobisessa hajoamisprosessissa. (Saha et al. 2011) Liuenneiden hiilihydraattien määrän havaittiin kasvavan ultraäänikäsittelyssä 7–23 % (Saha et al. 2011, Wood et al. 2009), mikä ei kuitenkaan Wood et al. (2009) tutkimuksessa johtanut korkeampaan metaanisaantoon. Myös emäskäsittelyn on havaittu nostavan metaanintuottoa 54–88 % (Lin et al. 2009).

5.2.2 Yhteiskäsittely

Viime vuosina anaerobisen hajoamisen tutkimuksessa erilaisten jätteiden yhteiskäsittelyä tutkivien julkaisuiden määrä on noussut merkittävästi. Yhteiskäsittelyä pidetään vaihtoehtona ratkaisemaan yksittäisten substraattien ominaisuuksista johtuvia ongelmia anaerobisessa hajoamisessa ja poistolietteen ominaisuuksissa. Yhteiskäsittelyllä voidaan esimerkiksi tasapainottaa prosessin C/N-suhdetta yhdistämällä alhaisen C/N-suhteen (lanta (Mata-Alvarez et al. 2014) ja natriumglutamaattitehtaan jätevirrat (Lin et al. 2011)) ja korkean C/N-suhteen (paperiteollisuuden lietteet (Bayr & Rintala 2012)) jätevirtoja tai lisätä hiivenaineden määrää vähän hiivenaineita sisältävässä substraatissa. (Mata-Alvarez et al. 2014) Myös metsäteollisuuden jätevirtojen hajoamista on tutkittu yhteiskäsittelyssä yhteiskuntajätevesilietteen (Hagelqvist et al. 2013), riisin oljen ja sikalan jäteveden (Mussoline et al. 2013) sekä natriumglutamaattitehtaan jätevesien (Lin et al. 2011) kanssa. Mahanty et al. (2014) yhdistivät viittä eri teollisuuden (kemian-, petrokemian-, auto-, ruoka- ja paperiteollisuus) jäteliettä ja tutkivat niiden metaanintuottoa kokeellisesti ja mallintamalla. Optimoidulle yhdistelmän metaanisaanto kasvaisi mallin perusteella 12,4 % (Mahanty et al. 2014). Hagelqvist et al. (2013) mukaan sellu- ja paperiteollisuuden jäteliettä voi lisätä yhteiskuntajätevesilietteen sekaan 50 % kuiva-aineesta ilman, että metaanisaanto laskee. Mussoline et al. (2013) saivat korkeimman metaanisaannon (340 l CH₄ kg⁻¹ VS) yhdistämällä 2/3 paperiteollisuuden lietettä ja 1/3 riisin olkea. Myös 1/3 kutakin substraattia (sikalan jätevesi, riisin olki ja paperiteollisuuden liete) tuotti 335 l CH₄ kg⁻¹ VS. Natriumglutamaattitehtaan ja paperiteollisuuden jätevesien yhteiskäsittelylle saatiin metaanisaannoksi 200 ml g⁻¹ VS (Lin et al. 2011).

Taulukkoon 4 on koottu metsäteollisuuden lietteiden anaerobisessa hajoamisessa saatuja metaanipotentialiaaleja panoskokeista. Mukana on myös esikäsiteltyjä ja yhteiskäsittelyssä hajotettuja lietteitä.

Taulukko 4: Panoskokeiden kesto (d), metaanisaanto (l CH₄/kg VS) ja esikäsittelyn vaikutus sellu- ja paperitehtaiden lietteille ja yhteiskäsittelyssä

Raaka-aine	Olosuhde	Kokeen kesto (d)	Metaanisaanto (l CH ₄ /kg VS)	Esikäsittelyn vaikutus (+/-/0)	Lähde
<i>Sellu- ja paperiteollisuuden lietteet</i>					
Sellu- ja paperiteollisuuden bioliete	termofiilinen	42–150	100–108	ei käsitelty	Bayr et al. 2013, Bayr & Rintala 2012
Sellu- ja paperiteollisuuden bioliete	mesofiilinen	42–90	50–200	ei käsitelty	Bayr & Rintala 2012, Karlsson et al. 2011
Sellutehtaan bio- ja primääriliete	mesofiilinen	43	31 ^a	ei käsitelty	Saha et al. 2011
Sulfaattisellutehtaan bioliete	mesofiilinen	35	0,045 ^b	ei käsitelty	Wood et al. 2009
Sulfiittisellutehtaan bioliete	mesofiilinen	35	0,2 ^b	ei käsitelty	Wood et al. 2009
Sellutehtaan bioliete	mesofiilinen	43	36 ^a	ei käsitelty	Saha et al. 2011
Sellu- ja paperiteollisuuden primääriliete	termofiilinen	42	230	ei käsitelty	Bayr & Rintala 2012
Sellu ja paperiteollisuuden primääriliete	mesofiilinen	42	210	ei käsitelty	Bayr & Rintala 2012
<i>Yhteiskäsittely muiden jätevirtojen kanssa</i>					
Sellutehtaan yhdistetty bio- ja primääriliete + natriumglutamaattitehtaan jätevesi	mesofiilinen	33	200	ei käsitelty	Lin et al. 2011
Sellutehtaan yhdistetty bio- ja primääriliete + natriumglutamaattitehtaan jätevesi, emäskäsittely	mesofiilinen	42	320	+	Lin et al. 2009
Sellu- ja paperiteollisuuden bioliete + yhteiskuntajätevesiliete	mesofiilinen	19	80	ei käsitelty	Hagelqvist et al. 2013
Sellu- ja paperiteollisuuden liete + riisin olki	mesofiilinen	92	340	ei käsitelty	Mussoline et al. 2013
Sellu- ja paperiteollisuuden liete + riisin olki + sikalan jätevesi	mesofiilinen	92	335	ei käsitelty	Mussoline et al. 2013

<i>Esikäsitellyt lietteet</i>						
Sellu- ja paperiteollisuuden bioliete, hydroterminen esikäsitely, 150 °C, 10 min	termofiilinen	150	141	+		Bayr et al. 2013
Sulfaattiselutehtaan bioliete, hydroterminen esikäsitely, 170 °C, 1 h	mesofiilinen	35	0,17 ^b	+		Wood et al. 2009
Sulfiittiselutehtaan bioliete, hydroterminen esikäsitely, 170 °C, 1 h	mesofiilinen	35	0,27 ^b	+		Wood et al. 2009
Sellu- ja paperiteollisuuden bioliete, ultraäänikäsitely	termofiilinen	150	114	0/+		Bayr et al. 2013
Sulfaattiselutehtaan bioliete, ultraäänikäsitely	mesofiilinen	35	0,05 ^b	0		Wood et al. 2009
Sulfiittiselutehtaan bioliete, ultraäänikäsitely	mesofiilinen	35	0,2 ^b	0		Wood et al. 2009
Sellutehtaan bioliete, ultraäänikäsitely	mesofiilinen	43	62 ^a	+		Saha et al. 2011
Sellutehtaan yhdistetty bio- ja primäärioliete, ultraäänikäsitely	mesofiilinen	43	46 ^a	+		Saha et al. 2011
Sellu- ja paperiteollisuuden bioliete, emäskäsittely	termofiilinen	150	86	-		Bayr et al. 2013
Sellu- ja paperiteollisuuden bioliete, happokäsittely	termofiilinen	150	61	-		Bayr et al. 2013
Sellutehtaan bioliete, mikroaaltokäsittely	mesofiilinen	43	67 ^a	+		Saha et al. 2011
Sellutehtaan yhdistetty bio- ja primäärioliete, mikroaaltokäsittely	mesofiilinen	43	46 ^a	+		Saha et al. 2011

a metaanintuotto VS kohti laskettu metaanintuotosta TCOD:ta kohti olettaen, ettei lietteiden VS-pitoisuus merkittävästi muuttunut esikäsitelyissä

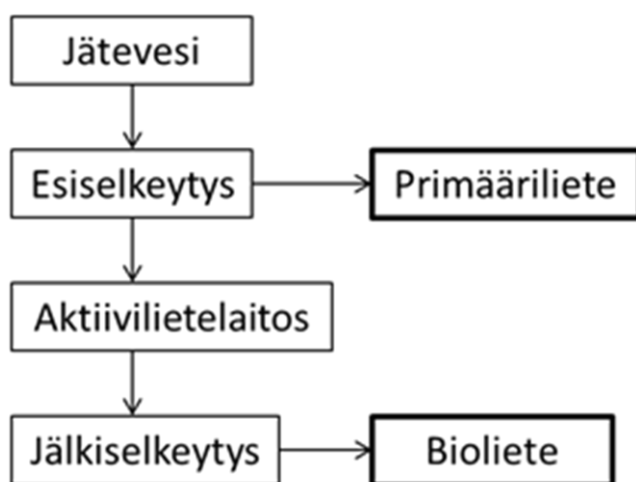
b ml /g COD

6 MATERIAALIT JA MENETELMÄT

Työssä tutkittiin metaanintuottoa paperitehtaan jätevirroista (bioliete ja primääriliete) mesofiilissä olosuhteissa panoskokeilla sekä puolijatkuvatoimisilla täyssekoitteisilla reaktoreilla. Prosessi oli käynnissä 8,5 kuukautta, syyskuun puolivälistä toukokuun loppuun.

6.1 Bio- ja primääriliete

Raaka-aineena käytettiin metsäteollisuuden jätevesiä käsittelevän jätevedenpuhdistamon aktiivilieteprosessin biolietettä sekä primäärilietettä. Kuvassa 10 on esitetty jätevedenkäsittelyn vaiheet, joista raaka-aineena käytetyt lietteet ovat peräisin. Biolietettä tuotiin tehtaalta 7 erässä (Bioliete 1-7), jolloin säilytysaika (7 °C) oli alle kaksi kuukautta. Primäärilietettä oli kaksi erää (Primääriliete 1 & 2). Toisesta bioliete-erästä lähtien lietteen kuiva-ainepitoisuutta (TS) nostettiin laskeuttamalla. Biolietettä pidettiin sekoittamatta säiliössä 24–48h ja muodostunut nestejae (noin puolet tilavuudesta) poistettiin lapolla.



Kuva 10: Tutkittujen lietteiden muodostuminen paperitehtaan jätevesien käsittelyssä.

6.2 Lietteiden laskeutuskokeet

Biolietteen erille 5 & 6, sekä niitä vastaaville poistolieteteille tehtiin laskeutuskokeet. Laskeutuskokeessa tutkittuja lietteitä laskeutettiin 1000 ml mittalasisissa 24 h (7 °C). Kiintoaineen pinnan taso luettiin ensimmäisen tunnin ajan 15 minuutin välein, jonka jälkeen tunnin välein kuuteen tuntiin asti. Viimeinen lukema otettiin ylös 24 tunnin kuluttua.

6.3 Lietteiden esikäsitely

Laskeutettua biolietettä (erä 7) esikäsiteltiin ultraäänellä ja autoklaavissa metaanipotentialin määrittystä varten. Käsitely ultraäänihajottimella (MSE Soniprep 150 Plus) tehtiin lietteelle 100 ml:n erissä (23 kHz, 15 min). Käsitelyn aikana lietteen lämpötila pidettiin jäähauteen avulla alle 55 °C:ssa. Autoklaavissa (KSG Sterilisatoren GmbH) käsitelty liete oli lämpötilassa 134 °C ja paineessa 2,2 bar 10 minuutin ajan. Lämpötila nostettiin käsitelylämpötilaan 50 minuutissa. Paine nostettiin ja laskettiin 30 minuutissa.

6.4 Metaanipotentiali- ja jälkikaasutuskokeet

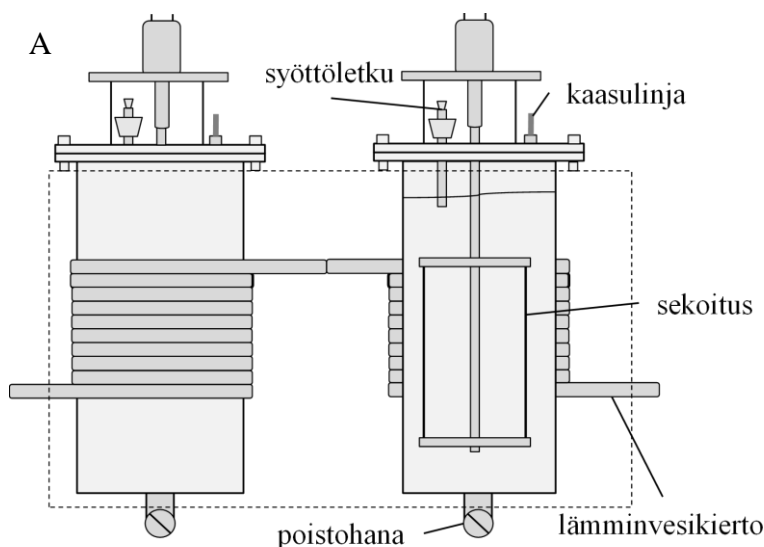
Materiaalien metaanipotentialit määritettiin valituista liete-eristä panoskokeilla. Biolietteet oli laskeutettu TS-pitoisuuden nostamiseksi. Panoskokeet tehtiin kolmena rinnakkaisena 119 ml seerumpulloissa 37 °C vesihauteessa. Ympinä käytettiin reaktorikoeajojen poistolietettä, jossa oli materiaaleihin sopeutunut mikrobikanta. Metaanipotentiali määritettiin myös pelkästä ympistä, ja se vähennettiin koepullojen metaanintuotosta.

Pulloihin mitattiin 30 ml ympiä ja tutkittavaa lietettä siten, että substraatin ja ympin orgaanisen aineksen (VS) suhde oli 1 (Bioliete 3, Bioliete 5, Primääriliete 1, Primääriliete 2) tai 0,5 (Bioliete 7, laskeuttamaton Bioliete 7, ultraäänikäsitelty Bioliete 7, autoklavoitu Bioliete 7). Laskeuttamattoman Bioliete 7:n pulloon mitattiin ympiä vain 20 ml substraatin alhaisen kuiva-ainepitoisuuden vuoksi. Pulloihin lisättiin vettä 60 ml:n kokonaistilavuuteen. Bioliete 3:lle metaanipotentiali määritettiin erillisenä kokeena.

Pullojen sisällöt tehtiin hapettomiksi huuhtelemalla typpikaasulla (5 min) ja suljettiin kaasutiiviiksi kumitulvilla. Reaktorikoeajojen poistolieteteille tehtiin jälkikaasutuskoe poiston jäännösmetaanintuoton määrittämiseksi. Jäännösmetaanintuotto määritettiin kuten metaanipotentiali, mutta seerumpulloihin lisättiin ainoastaan 30 ml reaktorien poistolietettä (Bioliete, Bio+Primääri).

6.5 Reaktorikoeajot

Koeajoissa käytettiin neljää kuuden litran puolijatkuvatoimista (ei syötetty viikonloppuisin) täyssekoitteista reaktoria. Reaktoreiden nestetilavuus oli viisi litraa ja niiden lämpötila pidettiin 37 °C:ssa jatkuvalla vesikierrolla. Moottoroitu sekoitus oli jatkuvasti päällä päivinä 1–45, jonka jälkeen ajastettuna 10 minuuttia kerran tunnissa. Reaktoreita syötettiin nestepinnan alapuolelle yltävän syöttöletkun kautta ja lietettä poistettiin pohjassa olevasta hanasta. Ennen kaasupussia oli vialli kaasunäytteen ottamista varten. Reaktorien rakenne on esitetty kuvassa 11.



Kuva 11: Käytettyjen reaktoreiden A) rakenne ulkoapäin ja poikkileikkauskuvana, B) valokuva reaktoreista.

Ympyrinä käytettiin (5 l/reaktori) Tampereen Viinikanlahden jätevedenpuhdistuslaitoksen mädätettyä jätevesilietettä (TS 2,5 %, VS 1,2 %). Reaktoreita syötettiin viitenä päivänä viikossa. Hydraulinen viipymäaika oli 20 d, jolloin päivittäinen syöttömäärä oli 350 g lietettä. Syötön yhteydessä reaktorista poistettiin lietettä siten, että reaktorien nestepinta pysyi samalla tasolla. Päivinä 1–65 kaikkiin reaktoreihin syötettiin laskeuttamatonta biolietettä kuormituksella (OLR) 0,5 kg VS/m³ d. Tämän jälkeen Bioliete-reaktoreihin (kolme rinnakkaista) syötettiin laskeutettua biolietettä, kuormituksella 1,0–1,6 kg VS/m³ d ja seosreaktoriin (Bio+Primääri) laskeutetun biolietteen ja primäärilietteen seosta (TS-suhteessa 1:1) kuormituksella 1,2–1,75 kg VS/m³ d. Prosessin OLR:n vaihtelu johtui liete-erien TS ja VS -pitoisuuksien vaihtelusta.

6.6 Analyysit ja laskelmat

Raaka-aineista ja reaktoreiden poistoista määritettiin pH, TS, VS (hehikutushäviö, tässä orgaaninen aines), ammonium- ja kokonaistyyppipitoisuus, sekä liuennon aineen kemiallinen hapenkulutus (SCOD). Lisäksi reaktoreista seurattiin lyhytketjuisten rasvahappojen pitoisuutta (VFA). Kaasun määrä sekä sen metaanipitoisuus mitattiin kolme kertaa viikossa. pH mitattiin viikoittain, SCOD joka toinen viikko ja VFA-pitoisuus 1–2 kertaa viikossa. Panoskokeiden metaanipitoisuus mitattiin kaasukromatografilla 1–3 kertaa viikossa.

Kaasun metaanipitoisuus reaktorikoeajoissa mitattiin Shimadzu GC-2010 kaasukromatografilla (Porapak N 80–100 MESH -kolonni, 1,8 m x 2 mm). Käytetyssä menetelmässä uunin lämpötila oli 40 °C ja detektorin sekä injektorin 80 °C. Panoskokeissa metaanipitoisuus mitattiin Perkin Elmer Clarus 500 GC-FID kaasukromatografilla (Mol-Sieve 5A PLOT -kolonni, 30 m x 0,53 mm). Käytetyssä menetelmässä uunin lämpötila oli 100 °C, detektorin 250 °C ja injektorin 230 °C. Kantokaasuina oli helium. Tuotetun biokaasun

tilavuus mitattiin vedensyrjäytysmenetelmällä. Kaasutilavuudet muutettiin normaali-ilmanpaineeseen (NTP) päivittäin mitatun ilmanpaineen ja lämpötilan avulla. Reaktoreiden pH mitattiin mittarilla (WTW pH 3210), SCOD analysoitiin standardin SFS5504 mukaan. Reaktoreiden poistoista analysoitiin VFA-pitoisuus Shimadzu GC-2014 FID kaasukromatografilla (ZB-WAX plus –kolonni, 30 m x 0,25 mm). Käytetyssä menetelmässä kantokaasuna oli helium ja uunin lämpötila 40–220 °C (2 min 40 °C, 40–160 °C (20 °C/min), 160–220 °C (40 °C/min), 2 min 220 °C), detektorin ja injektorin lämpötila oli 250 °C. Kokonaistyyppi (Total Kjeldahl Nitrogen, TKN) analysoitiin FOSS:n ohjeiden mukaan. Ammoniumtyppi määritettiin elektrodilla (Orion 9512HPBNWP, Ammonium electrode). Alkuaineanalyysit (ICP-OES, ICP-MS), ligniini (Tappi-T 222 om-06)-, selluloosa-, ja hemiselluloosa (SCAN-CM 71:09)-analyysit suoritti Labtium Oy.

Metaanipotentialit laskettiin keskiarvona panoskokeiden kolmesta rinnakkaisesta pullostasta. Reaktorikokeissa biolietteen metaanintuotto laskettiin kolmen rinnakkaisen reaktorin keskiarvona päiviltä 21–65 ja 86–260. Seosreaktorin metaanintuotto laskettiin keskiarvona päiviltä 86–210. Metaanintuotot on ilmoitettu lisättyä orgaanista ainesta (VS), kuiva-ainetta (TS) ja liettonnia (ww) kohden. TS ja VS -poistumien tulokset laskettiin mahdollisimman hyvin toisiaan vastaavista syöttö- ja poistolietteistä.

Kuormitus (OLR) ja viipymä (HRT) puolijatkuvatoimisille reaktoreille laskettiin mukaan lukien viikonloput, jolloin reaktoreita ei syötetty. Mikäli reaktoreita olisi syötetty vastaavilla parametreilla myös viikonloppuisin, HRT olisi 14 d ja OLR 0,7 kg VS/m³ d päivinä 1–65 ja 1,3–2,4 kg VS/m³ d päivinä 66–260.

7 TULOKSET

7.1 Lietteiden ominaisuudet

Biolietteiden (Bioliete 1-7) ja primäärilietteiden (Primääriliete 1-2) ominaisuudet vaihtelivat riippuen liete-erästä. Biolietteen TS-pitoisuus oli välillä 0,7–1,5 % ja primäärilietteen 3,0–6,5 %. Reaktorien syötteenä käytettyjen lietteiden ominaisuuksia on kuvattu taulukossa 5. Liitteessä 1 on esitetty ominaisuuksia (TS, VS, VS/TS, kokonaistyyppi (TKN), ja ammoniumtyppi $\text{NH}_4\text{-N}$) liete-eräkohtaisesti. Liitteessä 2 on esitetty Bioliete 3:n ja Primääriliete 1:n liukoinen alkuainekoostumus, sekä ligniini- ja selluloosapitoisuudet.

Primäärilietteen metaanipotentiaali (119–134 l CH_4 kg^{-1} VS) oli 25 % korkeampi kuin biolietteen (89–102 l CH_4 kg^{-1} VS) (kuva 12, taulukko 5). Laskeutettua biolietetonna kohden metaanintuotto oli 1,6–2,5 l $\text{CH}_4/\text{kg ww}$ johtuen alhaisesta TS-pitoisuudesta. Suurin osa (70–80 %) metaanista muodostui sekä bio- että primäärilietteestä ensimmäisen 15 koepäivän aikana. Käsittelemättömän ja laskeutetun biolietteen metaanipotentiaalit (l CH_4 kg^{-1} VS) olivat yhtä suuret.

Ammoniumtyppeä on sekä bio-, että primäärilietteessä alle 90 mg l^{-1} . Primäärilietteen kokonaistyyppipitoisuus (TKN, 380 mg l^{-1}) on huomattavasti alhaisempi kuin biolietteen (laskeutetussa noin 1500 mg l^{-1}). Biolietteen korkeampi tyyppipitoisuus johtunee ennen aktiivilieteprosessia lietteeseen lisätystä typestä.

Taulukko 5: Bio- ja primäärilietteiden ominaisuudet; pH, kuiva-aine (TS), orgaaninen aine (VS), kemiallinen hapenkulutus (TCOD), liukoinen kemiallinen hapenkulutus (SCOD), sekä ammonium- (NH_4) ja kokonaistyyppipitoisuudet (TKN) sekä metaanipotentialit. Arvot on laskettu eri liete-erien keskiarvona ja vaihteluväli (sulkeissa) kuvaa eri liete-erien pienintä ja suurinta arvoa.

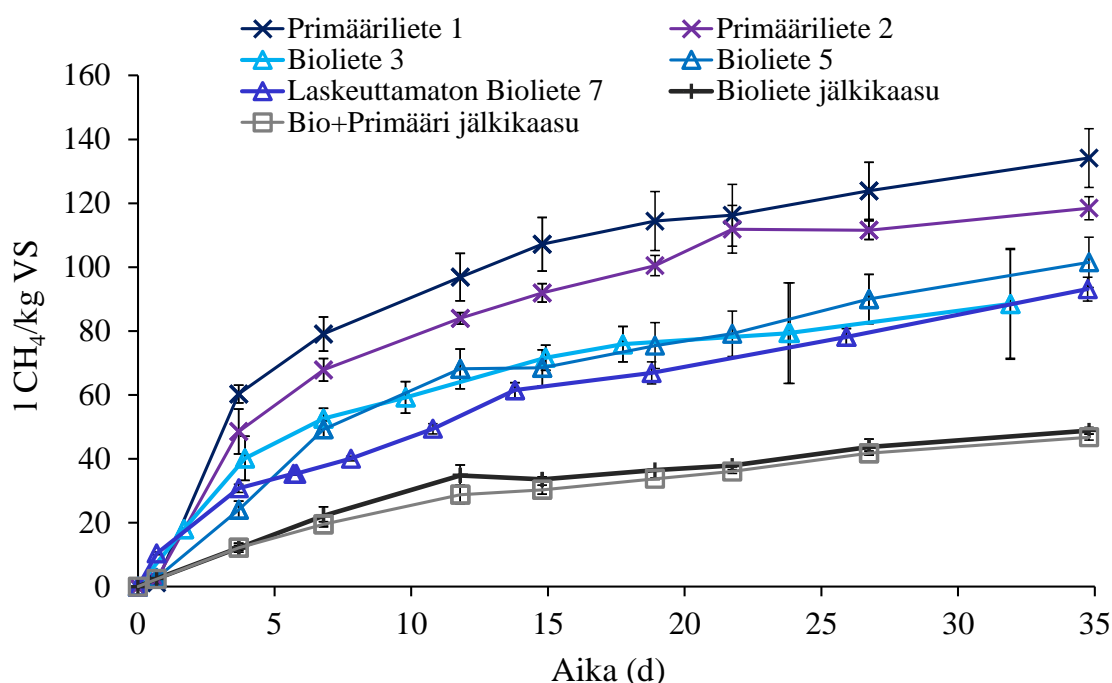
	Bioliete	Bioliete laskeutettu	Primääriliete
TS (%)	1,3 (1,1–1,5)	3,7 (2,5–4,3)	4,8 (3,0–6,5)
VS (%)	0,9 (0,7–1,0)	2,7 (1,8–3,2)	3,0 (2,0–4,0)
VS/TS (%)	70 (65–71)	73 (68–78)	64 (62–67)
TKN (mg l^{-1})	560	1550 (1280–1830)	350 (280–480)
NH_4 (mg l^{-1})	74	48 (27–88)	< 10
pH	7,4–7,5	7,2–7,4	7,4
TCOD (g l^{-1})	12,2	29,3	e.m.
SCOD (g l^{-1})	0,9	1,4	1,5
$1 \text{ CH}_4 \text{ kg}^{-1} \text{ VS}$	93 (3,7) ^a	96 (89–102) ^b	127 (119–134)
$1 \text{ CH}_4 \text{ kg}^{-1} \text{ TS}$	54 (2,6) ^a	69 (63–75) ^b	80 (79–81)
$1 \text{ CH}_4 \text{ kg}^{-1} \text{ ww}$	0,6 (0,1) ^a	2,1 (1,6–2,5) ^{b,c}	3,7 (2,4–4,9)

^a Metaanipotentiali määritetty Bioliete 7:stä, sulkeissa keskihajonta

^b Metaanipotentialit määritetty Bioliete 3:sta ja 5:stä.

^c Metaanipotentiali laskeutettua lietetonnin kohden

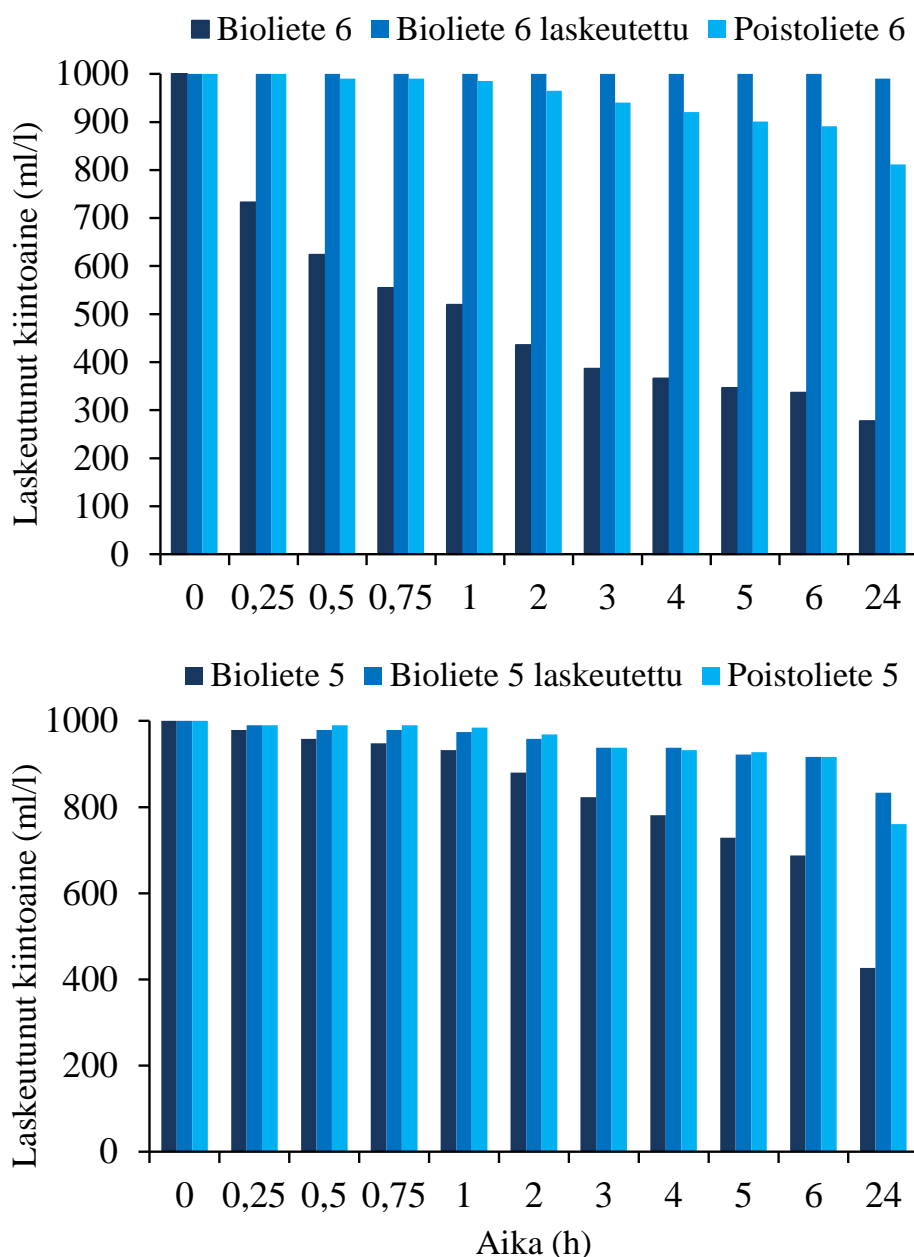
e.m.: Ei mitattu



Kuva 12 Tutkittujen lietteiden metaanipotentialit sekä jäännösmetaanipotentialit reaktoreiden poistolietteistä. Rinnakkaisten näytteiden keskiarvon keskihajonnat on merkitty kuvaan.

Bioliete-erät erosivat myös laskeutumisoimaisuuksiltaan (kuva 13); Bioliete 6 laskeutui jo 1 h jälkeen 48 % ja 24 h jälkeen 72 %. Bioliete 5 laskeutui vain 7 % 1 h kuluessa ja 57

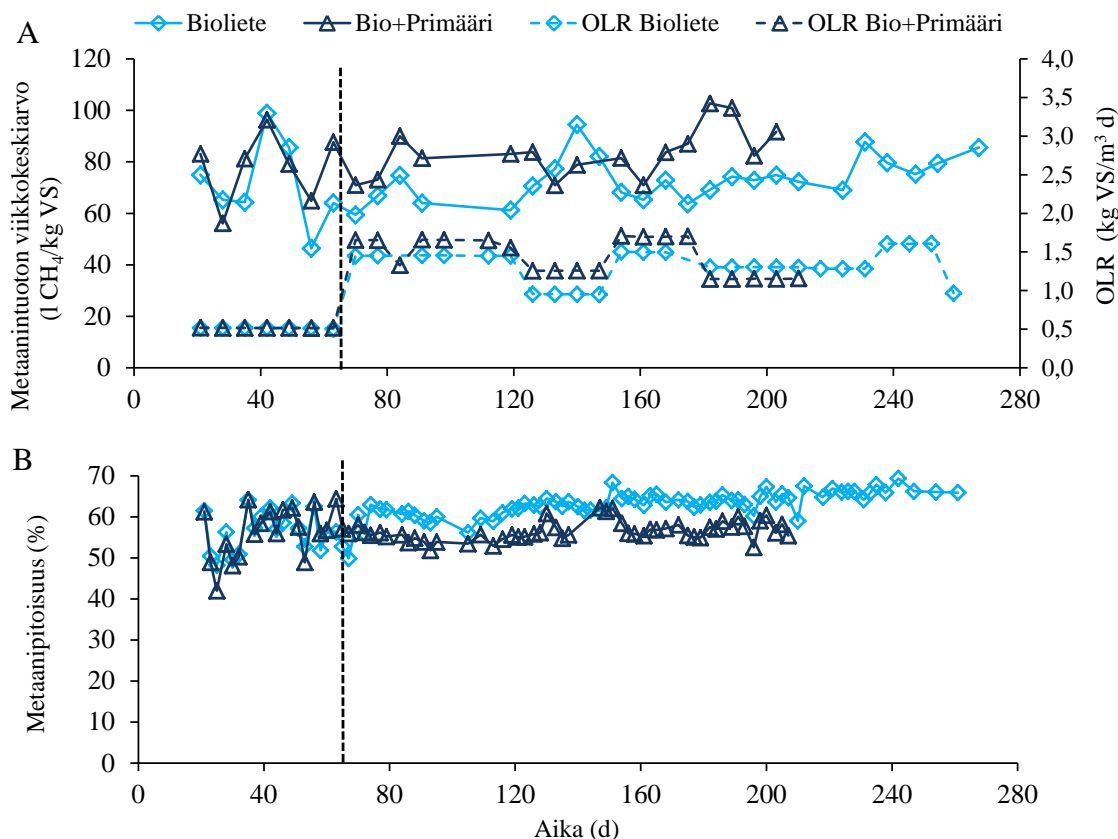
% 24 h:ssa. Laskeutuksessa biolietteen TS-pitoisuus nousi 0,7–1,5 %:sta 2,5–4,3 %:iin. Molempia lietteitä vastaavat reaktorien poistolietteet laskeutuivat enemmän kuin syötteenä käytetty laskeutettu bioliete. Tämän voidaan ajatella kuvastavan myös reaktorissa metaanintuoton yhteydessä tapahtunutta TS-poistumaa. Biolietteen erottuvuus lyhyessä laskeutuksessa oli hyvä ottaen huomioon, että liete on peräisin jälkiselkeyttimestä, jossa se on jo kertaalleen laskeutettu. Korkeampi TS on biokaasuprosessin kannalta parempi, sillä alhaisella TS-pitoisuudella reaktorin kuormitusta ei voida nostaa riittävästi ja energiaa kuluu enemmän veden lämmittämiseen.



Kuva 13: Biolietteen, laskeutetun biolietteen, sekä vastaavan poistolietteen laskeutuvuus Biolietteilteille 5 & 6.

7.2 Reaktorikoeajot

Reaktorikokeen metaanintuotot, kuormitus (OLR), biokaasun metaanipitoisuus ja poistolietteiden ominaisuudet on esitetty kuvassa 14 ja taulukossa 6. Liitteen 1 taulukossa on eri liete-eriä vastaavien poistolietteiden ominaisuuksia.



Kuva 14: A: Reaktoreiden metaanintuotto ja kuormitus (OLR) viikkokeskiarvoina B: Biokaasun metaanipitoisuus. Biolietteen tulokset ovat keskiarvoja kolmesta rinnakkaisesta reaktorista. Seosreaktorin (Bio+Primääri) tulokset ovat yhdestä kooreaktorista. Katkoviivalla on kuvattu syötteen muuttamista laskeutettuun biolietteeeseen päivänä 65. OLR:n vaihtelu johtuu eri bioliete-erien TS-pitoisuuden vaihtelusta (1,2–4,3 %).

Reaktorikoeajoissa (260 d) OLR vaihteli välillä 0,5–1,7 viipymääjan ollessa 20 d. Biolietteen metaanintuotto reaktorikokeissa oli 73 $l\ CH_4/kg\ VS$. Seosreaktoriin syötettiin primääri- ja biolietteiden seosta TS-suhteessa 1:1 ja sen metaanintuotto (87 $l\ CH_4/kg\ VS$) oli 17 % korkeampi kuin biolietteen. Seosreaktorin metaanipitoisuus oli (50–55 %) hieinan alhaisempi kuin biolietereaktorin (56–63 %). TS-poistumat olivat biolietereaktorissa 15–29 % ja seosreaktorissa 28 %.

VFA pitoisuudet olivat alle 0,1 mg/l ja SCOD pitoisuudet pysyivät 0,6 g/l:ssa kaikkien reaktoreiden poistolietteissä koko kokeen ajan. Myös pH:n vaihtelu oli vähäistä (biolietereaktorissa 6,9–7,0 ja seosreaktorissa 6,8–7,0). Reaktorikokeen koeparametrit, sekä reakt-

toreiden poistojen analyysitulokset on taulukossa 6. Reaktorikoejoissa päivinä 1–64 syöteenä käytettiin laskeuttamatonta (Bioliete 1) ja päivinä 65–260 laskeutettua (Bioliete 1-6) biolietettä. Seosreaktoriin syötettiin bio- ja primäärilietteen seosta päivinä 65–210.

Taulukko 6: Reaktorikokeen koeparametrit, metaanintuotot ($l\ CH_4/kg\ VS$, $m^3\ CH_4/t\ ww$ ja $m^3\ CH_4/m^3\ reactor\ V/d$) ja metaanipitoisuudet. Poistolietteiden ominaisuudet haihtuvien rasvahappojen (VFA), liukoisen kemiallisen hapenkulutuksen (SCOD), kokonaistypen (TKN) ja ammoniumtypen (NH_4-N) pitoisuuksille, pH, sekä TS- ja VS-poistumat reaktoreiden poistoille. Biolietteen metaanintuotto on laskettu kolmen reaktorin keskiarvoista koejaksolta ja seosreaktorin metaanintuotto on yhden reaktorin keskiarvo koejaksolta. Analyysitulokset on ilmoitettu eri poistolietteiden keskiarvoina ja vaihteluväleinä. Vaihteluvälit kuvaavat pienintä ja suurinta arvoa. Su-luissa on keskiarvon keskihajonta ja vaihteluvälejä.

	Reaktorin poisto		
		Bioliete	Bio+Primääriliete
Aika (d)	1–64	65–260	65–210
Kuormitus (OLR) ($kg\ VS/m^3\ d$)	0,5	1,0–1,6	1,2–1,7
HRT (d)	20	20	20
Metaanintuotto ($l\ CH_4/kg\ VS$)	71 (17)	74 (9)	87 (9)
Metaanintuotto ($m^3\ CH_4/t\ ww$)	0,6 (0,2)	1,8 (0,5)	2,4 (0,4)
Metaanintuotto ($m^3\ CH_4/m^3\ V_{reaktori}/d$)	0,04	1,0	1,2
Metaanipitoisuus (%)	56 (6)	63 (3)	56 (3)
Jälkikaasu (35 d) ($l\ CH_4/kg\ VS$)	e.m.	49	47
VFA (mg/L)	<0,1	<0,1	<0,1
SCOD (g/L)	0,7 (0,1)	0,6 (0)	0,6 (0)
TKN (mg/L)	e.m.	1480 (1330–1660)	960
NH_4-N (mg/L)	170	360 (210–590)	125 (90–160)
pH	7,0–7,2	6,9–7,2	6,8–7,0
TS (%)	1,5	2,8 (2,0–3,4)	3,5 (3,4–3,5)
VS (%)	1,0	1,9 (1,3–2,4)	2,2
TS-poistuma (%)	12	22 (15–29)	28
VS-poistuma (%)	21	23 (10–36)	36

e.m.: Ei mitattu

7.3 Esikäsitelykokeet

Biolietettä (erä 7) esikäsiteltiin hydrotermisesti autoklaavissa ja ultraäänikäsitelyssä lignoselluloosan hajoamiseksi ja metaanisaannon nostamiseksi. Esikäsiteltyjen Bioliete 7-erien ominaisuuksia on esitetty taulukossa 7. Esikäsiteltyjen lietteiden metaanipotentialit on esitetty kuvassa 15.

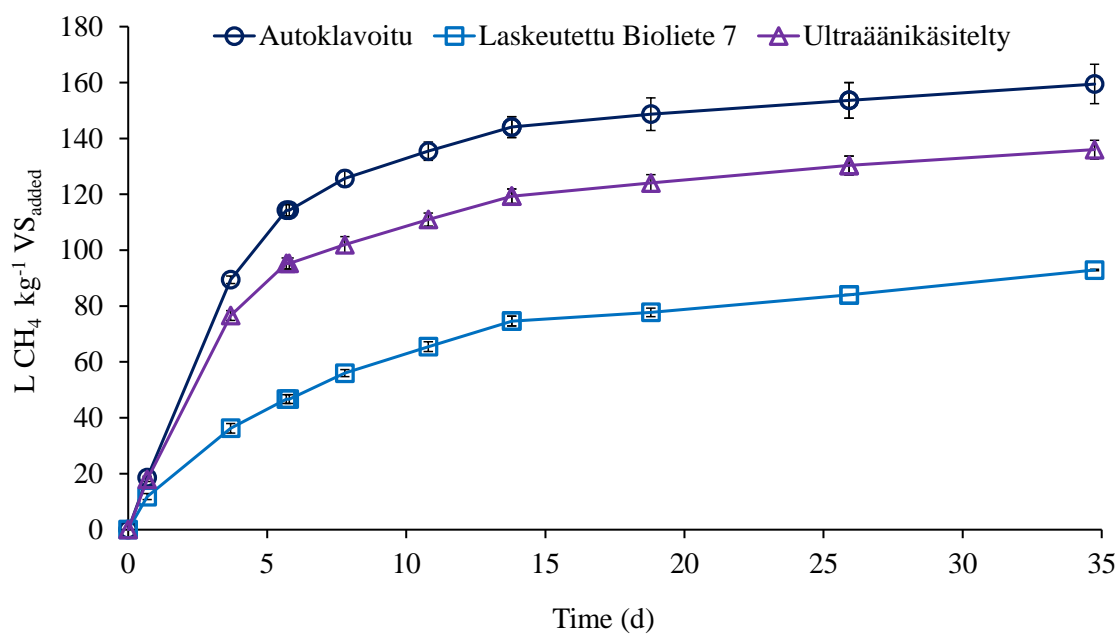
Liukoisen COD:n (SCOD) arvo nousi molemmissa esikäsitellyissä. Ultraäänikäsitely nosti biolietteen SCOD:n arvon 2,5-kertaiseksi ja autoklavointi lähes viisinkertaiseksi. Autoklavoidun biolietteen liukoisen COD:n osuus TCOD:sta kasvoi noin 17 %. Ultraäänikäsitely laski biolietteen pH:ta (7,5:stä 7,2:n), kun taas autoklavointi nosti biolietteen pH:n 7,5:stä 8,4:n.

Taulukko 7: Laskeutetun, ultraäänikäsitellyn ja autoklavoidun Bioliete 7:n ominaisuuksia; pH, kuiva-aine (TS), orgaaninen aine (VS), liukoinen kemiallinen hapenkulutus (SCOD), SCOD/TCOD sekä metaanipotentialit. Suluissa on keskiarvon keskihajonta.

	Laskeutettu Bioliete 7	Ultraäänikäsitelty Bioliete 7	Autoklavoitu Bioliete 7
TS (%)	4,0 (0,01)	3,8 (0,01)	4,1 (0,01)
VS (%)	2,7 (0,01)	2,6 (0,01)	2,9 (0,01)
VS/TS (%)	69	70	70
pH	7,5	7,2	8,4
SCOD (g l ⁻¹)	1,3	3,6	6,4
SCOD/TCOD (%) ^a	0,04	0,12	0,22
1 CH ₄ kg ⁻¹ VS	93 (0,3)	136 (3,3)	160 (7)
1 CH ₄ kg ⁻¹ TS	65 (0,2)	95 (2,3)	111 (3,9)
1 CH ₄ kg ⁻¹ ww	2,4 (0,01)	3,9 (0,1)	4,6 (0,1)

^a Esikäsitelyjen lietteiden TCOD on oletettu samaksi kuin laskeutetun biolietteen e.m. Ei mitattu

Autoklavoidun biolietteen metaanipotentiali (160 l CH₄/kg VS) oli korkein. Myös ultraäänikäsitely nosti biolietteen metaanipotentialia (136 l CH₄/kg VS) käsittelemättömään lietteeseen verrattuna. Autoklavoidun biolietteen metaanipotentiali oli 72 % ja ultraäänikäsitellyn 46 % korkeampi verrattuna laskeutettuun biolietteeseen.



Kuva 15: Laskeutetun, ultraäänikäsitellyn ja autoklavoidun Bioliete 7:n metaanipotentialit. Rinnakkaisten näytteiden keskiarvon keskihajonnat on merkitty kuvaan.

8 TULOSTEN TARKASTELU

Tutkimuksessa määritettiin metsäteollisuuden biolietteen ja primäärilietteen metaanipotentiaalit. Lietteitä käsiteltiin myös reaktorikoeajoissa 260 päivän ajan. Lisäksi tutkittiin ultraäänikäsittelyn ja autoklavoinnin vaikutusta biolietteen metaanisaantoon.

8.1 Lietteiden ominaisuudet

Tutkittujen bio- ja primäärilietteiden metaanipotentiaalit ($89\text{--}102\text{ l CH}_4\text{ kg}^{-1}\text{ VS}$ ja $119\text{--}134\text{ l CH}_4\text{ kg}^{-1}\text{ VS}$) ovat samaa luokkaa aiemmin metsäteollisuuden lietteille määritettyjen tuottojen kanssa. Bayr et al. (2012) määrittivät metsäteollisuuden primäärilietteen ja biolietteen metaanipotentiaaleiksi $210\text{--}230\text{ l CH}_4\text{ kg}^{-1}\text{ VS}$ ja $50\text{--}100\text{ l CH}_4\text{ kg}^{-1}\text{ VS}$. Myös Karlsson et al. (2011) määrittivät metsäteollisuuden biolietteiden metaanipotentiaaleiksi $100\text{--}200\text{ l CH}_4\text{ kg}^{-1}\text{ VS}$ tutkiessaan kuuden eri sellu- ja paperitehtaan biolietettä.

Primääriliete 1:n kuiva-ainepitoisuus oli kaksinkertainen verrattuna Primääriliete 2:n kuiva-ainepitoisuuteen, mikä oli selkeästi havaittavissa lietteiden ulkonäöstä. Primääriliete 1:lle nesteen osuus lietteessä oli pienempi, jolloin paakkuisuudesta huolimatta lietteen koostumus oli tasaisempi. Bioliete-erien erilaisuudet näkyvät laskeutuskokeissa kuiva-aineanalyysien lisäksi. Laskeuttamattoman Bioliete 5:n TS-pitoisuus oli hiukan korkeampi (1,5 %), kuin Bioliete 6:n (1,2 %). Bioliete 6 laskeutui kuitenkin paitsi nopeammin, myös enemmän kuin Bioliete 5. Laskeutetun Bioliete 5:n kuiva-ainepitoisuus oli 3,4 % ja Bioliete 6:n 4,3 %. Sellu- ja paperitehtaan jätevesien koostumus vaihtelee luonnollisesti käytössä olevien prosessiparametrien sekä raaka-aineiden mukaan. Ero laskeutuvuudessa viittaa myös muihin eroihin biolietteiden ominaisuuksissa, kuten kiintoaineksen koostumuksessa.

Biolietteen alhainen TS-pitoisuus (1,1–4,3 %) ja metaanipotentiaali vaikuttavat reaktorikokeiden metaanintuottoon lietetonnin kohden ($0,6\text{--}1,8\text{ m}^3\text{ CH}_4/\text{t ww}$). Yhdyskuntajätevedenpuhdistamon lietteille (TS 3,2–5,0 %) metaanintuotto lietetonnin kohden on $6\text{--}9\text{ CH}_4/\text{t ww}$ (Luostarinen et al. 2009). Kun metaanin energiasisältö on noin $10\text{ kWh}/\text{Nm}^3$ ja lietetonnin metaanintuotot reaktorikoeajoissa olivat biolietereaktorista (laskeutettu bioliete) $1,8\text{ m}^3\text{ CH}_4/\text{t ww}$ ja seosreaktorista $2,4\text{ m}^3\text{ CH}_4/\text{t ww}$, ovat energiamäärät 18 ja 24 kWh/t lietettä. Energiamäärät vastaavat 1,8 ja 2,4 litraa kevyttä polttoöljyä (energiasisältö $10\text{ kWh}/\text{l}$).

8.2 Reaktorikoeajot

Jatkuvatoimisilla reaktoreilla tehtyjä laboratorikokeita metsäteollisuuden lietteiden anaerobiselle hajoamiselle on kirjallisuudessa raportoitu vain muutamia. Tämä 260 päivää kestänyt reaktorikoeajo lukeutuu myös selkeästi reaktorikoeajoista pisimpiin. Aiempien reaktorikokeiden tuloksia on verrattu tämän kokeen tuloksiin taulukossa 8. Mukana on tuloksia myös muille raaka-aineille. Reaktorikokeissa pH:n vähäinen vaihtelu ja SCOD:n tasaisuus kertovat prosessin vakaasta toiminnasta, eikä VFA:ta kertynyt reaktoreihin kuormituksen pysyessä melko alhaisena. Prosessin toiminnan kannalta kuormitusta olisi-kin mahdollista nostaa nyt käytetystä. Karlsson et al. (2011) käyttivät kokeessaan huomattavasti korkeampaa kuormitusta vastaavalla viipymäajalla. Kuormituksen ollessa 3 kg VS/m³ d reaktoreihin kertyi asetaattia hetkellisesti, mutta lasku 2,9:n kg VS/m³ d sai prosessin tasapainoon ja kuormitusta voitiin nostaa uudelleen. Prosessi ei kuitenkaan toiminnut tasapainoisesti kuormituksella 4 kg VS/m³ d.

Taulukko 8: Jatkuvatoimisten reaktorikokeiden kesto (d), kuormitus (OLR, (kg VS/m³d)), viipymäaika (HRT, (d)), metaanisaanto (CH₄/kg VS) ja esikäsitteilyn vaikutus metsäteollisuuden lietteille.

Raaka-aine	Kokeen kesto (d)	OLR (kg VS/m ³ d)	HRT (d)	Metaanisaanto (l CH ₄ /kg VS)	Lähde
Paperiteollisuuden bioliete	260	0,5–1,6	20	73	Tämä tutkimus
Paperiteollisuuden yhdistetty bio- ja primäärioliete	195	1,2–1,7	20	87	Tämä tutkimus
Sellu- ja paperiteollisuuden yhdistetty bio- ja primäärioliete	122	1	25–31	150–170	Bayr & Rintala 2012
Sellu- ja paperiteollisuuden primäärioliete	122	1-1,4	16–32	190–240	Bayr & Rintala 2012
Paperiteollisuuden bioliete	110	1,2–2,2	18–22	168	Karlsson et al. 2011
Paperiteollisuuden bioliete (entsyymilisäys reaktoriin)	160	1,7–4,1	18–22	190	Karlsson et al. 2011
Sulfaattiseluteollisuuden bioliete	276	1,7–4,1	18–22	117	Karlsson et al. 2011
Sulfaattiseluteollisuuden bioliete (entsyymilisäys reaktoriin)	158	2,2–4,1	18–22	117	Karlsson et al. 2011
Yhdyskuntajätevedenpuhdistamon liete	170	1,1–2,1	18–20	280–320	Luostarinen et al. 2009
Kotitalouksien biojäte	98	2,8	15	310–350	Davidsson et al. 2007
Ruohokasvit	140	0,7–1,4	28	300-320	Mähnert et al. 2005

Biolietteen metaanipotentiaalit (89–102 l CH₄/kg VS) panoskokeissa olivat noin 20 % korkeampia, kuin reaktorikokeen keskimääräinen metaanintuotto (73 l CH₄/kg VS). Metaanisaannot ovat jonkin verran pienempiä kuin kirjallisuudessa raportoidut totot vastaaville lietteille reaktorikoeajoissa (taulukko 8). Bayr & Rintala (2012) tutkivat koeajoissaan lietteen hajoamista termofiilisisä olosuhteissa, kun taas tässä tutkimuksessa olosuhteet olivat mesofiiliset. Karlsson et al. (2011) puolestaan käyttivät tutkimuksessaan mesofiilisiä olosuhteita, mutta huomattavasti korkeampaa kuormitusta. Erot prosessiolosuhteissa saattavat osittain selittää erilaisia tuloksia.

Verrattuna muihin yleisesti biokaasureaktoreissa käytettyihin syötteisiin (taulukko 8) metsäteollisuuden lietteiden metaanipotentiaali on varsin alhainen, koska lietteet sisältävät vaikeasti hajoavaa ligniiniä. Helpommin hajoavien jätteiden, kuten kotitalouksien biojäte, yhdyskuntajätevedenpuhdistamon lietteet ja ruohokasvi, metaanisaannot ovat tässä tutkimuksissa saatuihin tuloksiin verrattuna yli kolminkertaisia vastaavilla kuormituksilla ja viipymäajoilla. Metsäteollisuuden lietteiden alhaisista metaanipotentiaaleista huolimatta biokaasua pidetään yhtenä energiamuotona, johon kannattaa 20 vuoden aikajänteellä panostaa sellu- ja paperiteollisuuden yhteydessä myös taloudellisesta näkökulmasta (Machani et al. 2014).

Syöte-erien vaihtuminen ja siitä johtuva syötteen ominaisuuksien muuttuminen aiheutti pientä vaihtelua paitsi kuormituksessa, mahdollisesti myös metaanintuotossa. Koepäivinä 1–64 reaktoreihin syötettiin laskeuttamatonta, hyvin nestemäistä (TS 1,2 %) biolietettä. Sekä metaanintuotto, että erityisesti biokaasun metaanipitoisuus vaihtelivat jaksolla voimakkaasti (kuva 14). Koepäivänä 65 syöte vaihdettiin laskeutettuun biolietteeseen (TS 2,0–3,4 %), jonka jälkeen biokaasun metaanipitoisuuden vaihtelu loppui ja myös metaanintuotto tasaantui. Vaikuttaisikin, että laskeuttamaton bioliete on liian laimeaa täyssekoitteeseen reaktoriin aiheuttaen epävakaan toiminnan. Lisäksi laimealla syötteellä kuormitusta ei saada nostettua yli 0,7 kg VS/m³ d ilman että HRT jää alle 15 d. Lyhyt HRT voi johtaa huonoon metaanintuottoon epätäydellisen hajoamiseen seurauksena ja aiheuttaa prosessille välttämättömien mikrobien huuhtoutumisen reaktorista.

Biolietteiden sekä primäärilietteen ja biolietteen seoksen TS- ja VS-poistumat (22 ja 23 % sekä 28 ja 36 %) osoittavat, että materiaalit hajoavat melko huonosti biokaasuprosessissa johtuen materiaalien korkeasta ligniini- ja selluloosapitoisuudesta. Seosreaktorin VS-poistuma on kuitenkin samaa luokkaa (n. 30 %), kuin mitä Bayr & Rintala (2012) määrittivät bio- ja primäärilietteen seokselle. Karlsson et al. 2011 saivat sellu- ja paperiteollisuuden bioliettelelle VS-poistumaksi keskimäärin 40 %, vaikkakin vaihtelu oli suurta. Lin et al. 2011 puolestaan saivat VS-poistumaksi 57 % natriumglutamaattijätteen ja sellu- ja paperiteollisuuden lietteen yhteiskäsittelyssä.

Reaktorikokeissa TS ja VS -poistumien määrittäminen oli haasteellista johtuen vaikeudesta ottaa edustava näyte reaktorista, lietteiden erilaisista ominaisuuksista. TS- ja VS-

poistumat vaihtelivatkin jonkin verran reaktorikokeen aikana. Myös Karlsson et al. 2011 arvelivat vaihtelun johtuvan lietehäviöistä poistojen ja syöttöjen yhteydessä reaktoriko-keessaan. Näytteenotto tapahtui reaktoreiden pohjassa olevien hanojen kautta sekoituksen ollessa päällä. TS ja VS -poistumien tulokset laskettiin mahdollisimman hyvin toisiaan vastaavista syöttö- ja poistolietteistä siten, että TS ja VS -poistumat olivat myös teoreet- tisesti mahdollisia ottaen huomioon raaka-aineen metaanipotentialin.

Sekoituksen muuttuminen jatkuvasta ajastetuksi kokeen alkuvaiheessa (päivä 45) ei näyt- tänyt aiheuttavan muutoksia metaanisaannoissa tai -pitoisuuksissa. Panoskokeissa oli ha- vaittavissa, että lietteiden neste ja kiintoaine pyrkivät erottumaan selkeästi ilman sekoit- tusta. Tumma kiintoaine nousi pintaan ja lähes kirkas kellertävä neste jäi pohjalle. Kiin- toaineen pintaan nouseminen johtunee metaanintuotosta aiheutuvasta suuremmasta kaa- supitoisuudesta kiintoainefaasissa. Sama ilmiö voi olla yhteydessä myös reaktorikokeissa ilmenneeseen tulvimisongelmaan. Reaktorit tulvivat ajoittain ilman havaittavaa syytä tai muutosta prosessiparametreissa.

NH₄-pitoisuus biolietereaktorin poistolietteessä oli 170–590 mg/l, kun taas seosreaktorin poistolietteessä huomattavasti alhaisempi, 90–160 mg/l. Biolietereaktorissa keskimäärin 26 % kokonaistypestä muuttui NH₄-muotoon ja vastaavasti seosreaktorissa vain 13 %. Typen liukoisuudet reaktorikoeajoissa olivat samaa luokkaa TS -poistumien kanssa. Liu- koisessa muodossa typpi on ravinteena paremmin kasvien saatavilla, jolloin poistoliettei- den hyödyntäminen lannoitteissa olisi kannattavampaa kuin raaka-ainelietteiden ennen käsittelyä. Lannoitekäytössä on kuitenkin huomioitava lietteen ravinnepitoisuuksien suositusarvot, sekä raja-arvot haitallisille aineille. Seosreaktorin poistolietteen ammonium- typpipitoisuus on selkeästi liian alhainen lannoitekäyttöön ravinteiden lisäämisessä, mutta mahdollisesti täyteaineena. (Lohiniva et al. 2001) Seosreaktorin alhaisempi NH₄- pitoisuus johtuu primäärilietteen alhaisesta typpipitoisuudesta. Biolietteeseen on lisätty typpeä ennen käsittelyä aktiivilieteprosessissa, jolloin biolietteen kokonaistypepitoisuus on korkeampi. Seosreaktorissa käytetyssä primäärilietteessä on myös enemmän huonosti hajoavaa ligniiniä (liite 2).

8.3 Esikäsittelykokeet

Ultraäänikäsittelyn ja hydrotermisen käsittelyn vaikutus lietteiden liukoiseen COD:n kas- vuun vastasi hyvin kirjallisuudessa raportoituja tuloksia. Kokeessa ultraäänikäsittelyn lietteen SCOD kasvoi 2,5-kertaiseksi ja autoklavoidun lähes viisinkertaiseksi. Wood et al. (2009) havaitsivat SCOD:n kasvaneen kaksinkertaiseksi sulfiittiselutehtaan bioliet- teelle ja jopa 4,5-kertaiseksi sulfaattitehtaan biolietteelle ultraäänikäsittelyllä (20 kHz, 30 min, 1 W/ml). Saha et al. (2011) raportoivat liukoisen COD:n osuuden kasvaneen 18 % ultraäänikäsittelyllä (20 kHz, 90 min, 1 W/ml) ja 6 % 15 minuutin vastaavalla käsittelyllä. Bayr et al. (2013) eivät havainneet muutosta sellu- ja paperitehtaan biolietteen liukoisessa COD:ssa ultraäänikäsittelyn (45 kHz, 30 min) jälkeen.

Ultraäänikäsitteily nosti metaanisaantoa (136 l CH₄/kg VS) 46 % ja autoklavointi (160 l CH₄/kg VS) 73 % verrattuna käsittelemättömään biolietteeseen (93 l CH₄/kg VS). Wood et al. (2009), sekä Bayr et al. (2013) eivät havainneet ultraäänikäsitteilyllä huomattavaa vaikutusta metaanintuottoon. Saha et al. (2011) puolestaan raportoivat ultraäänikäsitteilyn nostaneen sellutehtaan biolietteen metaanisaantoa 36:sta 62:n l CH₄ kg⁻¹ VS⁻¹. Esikäsitteilyllä metaanisaanto nousi 72 %, vaikkakin yleisesti saannot kyseessä olevassa tutkimuksessa olivat alhaiset. Vertailussa ultraäänikäsitteilyyn hydrotermisellä esikäsitteilyllä on saavutettu tehokkaampia vaikutuksia metaanisaantoon. Bayr et al. (2013) havaitsivat hydrotermisen esikäsitteilyn nostaneen sellu- ja paperiteollisuuden biolietteen metaanisaantoa 31 %. Esikäsitteilyn lietteen metaanisaanto oli tällöin 141 l CH₄/kg VS. Wood et al. (2009) puolestaan raportoivat hydrotermisen esikäsitteilyn nostaneen metaanisaannon lähes kolminkertaiseksi. Esikäsitteilyn vaikutuksia metsäteollisuuden lietteiden metaanisaantoihin on taulukossa 9.

Lietteen VS/TS-suhde ei muuttunut esikäsitteilyssä, mistä voidaan päätellä, ettei mineralisoitumista tapahtunut. Mineralisoitumisessa VS-pitoisuus laskee, jolloin myös lietteen metaanipotentiali laskee (Saha et al. 2011). Havaintoja pienistä, muttei metaanipotentialiin merkittävästi vaikuttavista muutoksista VS-pitoisuudessa on raportoitu kirjallisuudessa lietteiden ultraäänikäsitteilylle (Saha et al. 2011) ja hydrotermiselle esikäsitteilylle (Bayr et al. 2013).

Hydroterminen käsittely perustuu veden autoionisaation ja sen myötä oksoniumionien määrän kasvuun lämpötilan noustessa (Garrote et al. 1999). Oksoniumionien lisääntyessä liuoksen happamuuden tulisi kasvaa ja pH:n laskea. Hemiselluloosan hajotessa pH edelleen laskee hemiselluloosan happamien sivuryhmien (asetyyli, uronihappo) hydrolysoituessa (Kumar et al. 2011). Tutkimuksessa kuitenkin havaittiin hydrotermisesti käsitellyn lietteen pH:n nousseen 7,5:stä 8,4:n. pH:n muutos emäksisempään suuntaan viittaa siihen, ettei hemiselluloosaa hajonnut hydrotermisessä käsittelyssä vaan liukoisen COD:n kasvu johtune biolietteessä olevan mikrobimassan hajoamisesta. Mikrobimassan hajoaminen voisi selittää myös pH:n nousua, sillä mikrobeissa oleva typpi voi muodostaa liuokseen ammoniakkia ja aiheuttaa lievää emäksisyyttä hydrolysoituessa veteen. (Qiao et al. 2011) Lisäksi hemiselluloosan hajoamisen on todettu alkavan ja tehostuvan vasta korkeammissa lämpötiloissa (150–170 °C) (Kumar et al. 2011, Garrote et al. 1999), mikä tukee myös sitä, ettei käsittelylämpötilassamme (134 °C) vielä hemiselluloosaa välttämättä hajonnut. Hemiselluloosan määrää ei kuitenkaan tutkimuksessa mitattu esikäsitteilystä lietteestä. Hydrotermisesti esikäsitteily liete vaahtosi imusuodatuksessa huomattavasti enemmän, kuin käsittelemätön liete. Mikäli esikäsitteilyssä olisi muodostunut ammoniakkia, niin vaahto voisi olla seurausta saippuoitumisreaktiosta ammoniakin ja rasvahappojen välillä.

Ultraäänikäsitellyn biolietteen lievä pH:n lasku (7,5:stä 7,2:n) voi olla seurausta esimerkiksi lignoselluloosassa esiintyvien happamien sivuryhmien hydrolysoitumisesta käsitelyssä muodostuneiden radikaalien toimesta tai sidosten katketessa mikrokuplien puhkeamisen vaikutuksesta (Luo et al. 2014, Rehman et al. 2013). Ultraäänikäsitelty bioliete suodattui imusuodatuksella huomattavasti käsittelemätöntä biolietettä huonommin. Havainto viittaa lietteen partikkelikoon pienenemiseen ultraäänikäsitelyssä. Partikkelikoon pienenemisestä käsitelyssä on raportoitu kirjallisuudessa (Garcia et al. 2011, Saha et al. 2011).

Esikäsiteltyjen lietteiden metaanisaannot nousivat 46 % ultraäänikäsitelyyn ja 73 % autoklavoinnin vaikutuksesta. Metaanisaantojen nousu on yhtenevä COD:n kasvun kanssa. Esikäsiteltyjen lietteiden ligniini-, hemiselluloosa- ja selluloosapitoisuuksia ei määritetty, joten ei ole varmaa, ovatko esikäsitellyt vaikuttaneet hemiselluloosan ja ligniinin hajoamiseen ja sitä kautta metaanisaannon paranemiseen. Autoklavoidun lietteen pH:n nousu käsitelyn aikana ja hemiselluloosan hajoamisolosuhteisiin nähden alhainen käsitelylämpötila käsitelyn aikana viittaavat enemmänkin mikrobiomassan kuin hemiselluloosan hajoamiseen. Ultraäänikäsitellyn lietteen metaanisaannon parantuminen johtunee lietteen partikkelikoon pienenemisestä, jolloin entsyymit pääsevät paremmin käsittelemään substraattia. Ultraäänikäsitelyyn on kuitenkin todettu vaikuttavan myös hemiselluloosan, selluloosan ja ligniinin hajoamiseen (Bayr et al. 2013, Saha et al. 2011, Wood et al. 2009)

Taulukko 9: Esikäsitelyyn vaikutuksia metsäteollisuuden lietteiden metaanintuottoon.

Raaka-aine	Esikäsitely	Vaikutus metaanisaantoon (%)	Lähde
Paperiteollisuuden bioliete	Ultraääni	+46	Tämä tutkimus
Paperiteollisuuden bioliete	Hydroterminen	+73	Tämä tutkimus
Sellu- ja paperiteollisuuden bioliete	Ultraääni	0	Bayr et al. 2013
Selluteollisuuden bioliete	Ultraääni	0	Wood et al. 2009
Selluteollisuuden bioliete	Ultraääni	+72	Saha et al. 2011
Sellu- ja paperiteollisuuden bioliete	Hydroterminen	+31	Bayr et al. 2013
Selluteollisuuden bioliete	Hydroterminen	+270	Wood et al. 2009

9 JOHTOPÄÄTÖKSET

Reaktorikokeissa käytetyillä kuormituksilla (1–1,6 kg VS/m³ d) prosessi oli tasaisesti toimiva laskeutetulle biolietteelle ja pienet vaihtelut johtuivat liete-erien ominaisuuksien vaihtelusta. Laskeutettu liete soveltui paremmin prosessin raaka-aineeksi hieman suuremmasta kuiva-ainepitoisuutensa vuoksi, mikä johti pienempään vaihteluun prosessin aikana verrattuna laskeuttamattomaan lietteeseen. Prosessin toimivuuden kannalta kuormitusta olisi mahdollista nostaa nyt käytetystä.

Tutkimuksessa saadut tulokset paperiteollisuuden jätevedenpuhdistamon primääri- ja biolietteiden metaanipotentialille (119–134 l CH₄ kg⁻¹ VS ja 89–102 l CH₄ kg⁻¹ VS) ovat kohtalaisen alhaisia verrattuna esimerkiksi kotitalouksien biojätteille saatuihin metaanipotentialeihin (350 l CH₄ kg⁻¹ VS). Metaanisaannot vastaavat kuitenkin kirjallisuudessa vastaaville lietteille raportoituja tuloksia. Alhaiset saannot johtunevat lietteiden lignoselluloosapitoisuudesta ja lignoselluloosan huonosta hajoamisesta anaerobisessa prosessissa.

Biolietteen esikäsittely ultraäänellä ja hydrotermisesti autoklaavissa paransi lietteen metaanisaantoja 46 ja 73 %. Esikäsittelyistä hydroterminen käsittely oli tehokkaampi nostaten lietteen liukoisen COD:n lähes viisinkertaiseksi. Esikäsittelymenetelmien käytössä metaanituotannon parantamiseen on kuitenkin otettava huomioon taloudellinen kannattavuus.

LÄHTEET

Alvarez, R., Liden, G. The effect of temperature variation at biomethanation at high altitude. *Bioresource Technology* 99. (2008) s. 7278–7284.

Andrews, J., Smit, A-M., Wijeyekoon, S., McDonald, B., Baroutian, S., Gapes, D. Application of hydrothermal treatment to affect the fermentability of *Pinus radiata* pulp mill effluent sludge. *Bioresource Technology* (2014). In press. Saatavilla: [<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852414010177>]

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

Bayr, S., Kaparaju, P., Rintala, J. Screening pretreatment methods to enhance thermophilic anaerobic digestion of pulp and paper mill wastewater treatment secondary sludge. *Chemical Engineering Journal* 223. (2013) s. 479–486.

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

Bengtsson, S., Hallquist, J., Werker, A., Welander, T. Acidogenic fermentation of industrial wastewaters: Effects of chemostat retention time and pH on volatile fatty acids production. *Biochemical Engineering Journal* 40. (2008) s. 492–499.

Bouallagui, H., Touhami, Y., Cheikh, R.B., Hamdi, M. Bioreactor performance in anaerobic digestion of fruit and vegetable wastes. *Process Biochemistry* 40. (2005) s. 989–995.

Bussemaker, M.J., Zhang, D. Effect of ultrasound on lignocellulosic biomass as a pretreatment for biorefinery and biofuel applications. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 52. (2013) s. 3563–3580.

Chen, Y., Cheng, J.J., Creamer, K.S. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresource Technology* 99. (2008) s. 4044–4064.

Davidsson, Å., Gruvberger, C., Christensen, T.H., Hansen, T.L., La Cour Jansen, J. Methane yield in source-sorted organic fraction of municipal solid waste. *Waste Management* 27. (2007) s. 406–414.

De Bok, F.A.M., Plugge, C.M., Stams, A.J.M. Interspecies electron transfer in methanogenic propionate degrading consortia. *Water Research* 38. (2004) s. 1368–1375.

Demirel, B., Yenigün, O. Changes in microbial ecology in an anaerobic reactor. *Biore-source Technology* 97. (2006) s. 1201–1208.

Ebringerova, A., Hromadkova, Z., Heinze, T. Hemicellulose. *Advances in Polymer Science* 186. (2005) s. 1–67.

Ekstrand, E-M., Larsson, M., Truong, X-B., Cardell, L., Borgström, Y., Björn, A., Ejlertsson, J., Svensson, B.H., Nilsson, F., Karlsson, A. Methane potentials of the Swedish pulp and paper industry –A screening of wastewater effluents. *Applied Energy* 112. (2013) s. 507–517.

Fernandez-Cegri, V., De la Rubia, M.A., Raposo, F., Borja, R. Impact of ultrasonic pretreatment under different operational conditions on the mesophilic anaerobic digestion of sunflower oil cake in batch model. *Ultrasonics Sonochemistry* 19. (2012a) s. 1003–1010.

Fernandez-Cegri, V., De la Rubia, M.A., Raposo, F., Borja, R. Effect of hydrothermal pretreatment of sunflower oil cake on biomethane potential focusing on fibre composition. *Bioresource Technology* 123. (2012b) s. 424–429.

Garrote, G., Dominquez., H., Parajo, J.C. Hydrothermal processing of lignocellulosic materials. *Holz als Roh- und Werkstoff* 57. (1999) s. 191–202.

Hadden, J.A., French, A.D., Woods, R.J. Unraveling cellulose microfibrils: A twisted tale. *Biopolymers* 99. (2013) s. 746–756.

Hagelqvist, A. Batchwise mesophilic anaerobic co-digestion of secondary sludge from pulp and paper industry and municipal sewage sludge. *Waste Management* 33. (2013) s. 820–824.

Harada, H., Uemura, S., Chen, A-C., Jayadevan, J. Anaerobic treatment of a recalcitrant distillery wastewater by a thermophilic UASB reactor. *Bioresource Technology* 55. (1996) s. 215–221.

Harmsen, P.F.H., Huijgen, W.J.J., Bermudez Lopez, L.M., Bakker, R.R.C. Literature review of physical and chemical pretreatment processes for lignocellulosic biomass. Wageningen University & Research centre – Food and Biobased Research. (2010) 49 s.

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

Hu, F., Ragauskas, A. Pretreatment and lignocellulosic chemistry. *Bioenergy Research* 5. (2012) s. 1043–1066.

Huttunen M.J., Kuittinen, V. Suomen biokaasulaitosrekisteri n:o 16: Tiedot vuodelta 2012. Publications of the University of Eastern Finland: Reports and studies in forestry and natural sciences 13. University of Eastern Finland. (2013) 42 s.

Hwu, C-S., Tseng, S-K., Yuan, C-Y., Kulik, Z., Lettinga, G. Bisorption of long-chain fatty acids in UASB treatment process. *Water Research* 32. (1998) s. 1571–1579.

Ibbett, R., Gaddipati, S., Davies, S., Hill, S., Tucker, G. The mechanism of hydrothermal deconstruction of lignocellulose: New insights from thermal-analytical and complementary studies. *Bioresource technology* 102. (2011) s. 9272–9278.

Karlsson, A., Truong, X-B., Gustavsson, J., Svensson, B., Nilsson, F., Ejlertsson, J. Anaerobic treatment of activated sludge from Swedish pulp and paper mills - biogas production potential and limitations. *Environmental technology* 32. (2011) s. 1559–1571.

Korres, N.E., Nizami, A.S. Variation in anaerobic digestion: need for process monitoring. *Bioenergy Production by Anaerobic Digestion: Using agricultural biomass and organic wastes*. Routledge, London, Great Britain. (2013) 426 s.

Kostamo, A., Kukkonen, J.V.K. Removal of resin acids and sterols from pulp mill effluents by activated sludge treatment. *Water Research* 37. (2003) s. 2813–2820.

Kumar, G., Lin, C-Y. Bioconversion of de-oiled *Jatropha* Waste (DJW) to hydrogen and methane gas by anaerobic fermentation: Influence of substrate concentration, temperature and pH. *International Journal of Hydrogen Energy* 38. (2013) s. 63–72.

Kumar, D., Murthy, D.S. Stochastic molecular model of enzymatic hydrolysis of cellulose for ethanol production. *Biotechnology for Biofuels* 6. (2013) s. 1–20.

Kumar, R., Singh, S., Singh, O.V. Bioconversion of lignocellulosic biomass: biochemical and molecular perspectives. *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology* 35. (2008) s. 377–391.

Lawoko, M. Lignin polysaccharide networks in softwood and chemical pulps: Characterisation, structure and reactivity. *KTH Chemical Science and Engineering*. (2005) 64 s.

Lawoko, M. Unveiling the structure and ultrastructure of lignin carbohydrate complexes in softwoods. *International Journal of Biological Macromolecules* 62. (2013) s. 705–713.

Leiviskä, T., Nurmesniemi, H., Pöykiö, R., Rämö, J., Kuokkanen, T., Pellinen, J. Effect of biological wastewater treatment on the molecular weight distribution of soluble organic compounds and on the reduction of BOD, COD and P in pulp and paper mill effluent. *Water Research* 42. (2008) s. 3952–3960.

Lettinga, G., Rebac, S., Zeeman, G. Challenge of psychrophilic anaerobic wastewater treatment. *Trends in Biotechnology* 19. (2001) s. 363–370.

Lin, Y., Wang, D., Li, Q., Xiao, M. Mesophilic batch anaerobic co-digestion of pulp and paper sludge and monosodium glutamate waste liquor for methane production in a bench-scale digester. *Bioresource Technology* 102. (2011) s. 3673–3678.

Lin, Y., Wang, D., Shaoquan, W., Chunmin, W. Alkali pretreatment enhances biogas production in anaerobic digestion of pulp and paper sludge. *Journal of Hazardous Materials* 170. (2009) s. 66–373.

Liu, H., Wang, J., Liu, X., Fu, B., Chen, J., Yu, H-Q. Acidogenic fermentation of proteinaceous sewage sludge: Effect of pH. *Water Research* 46. (2012) s. 799–807.

Lorenz, H., Fischer, P., Schumacher, B., Philipp, A. Current EU-27 technical potential of organic waste streams for biogas and energy production. *Waste Management* 33. (2013) s. 2434–2448.

Lohiniva, E., Mäkinen, T., Sipilä, K. Lietteiden käsittely: Uudet ja käytössä olevat tekniikat. Valtion teknillinen tutkimuskeskus ,VTT tiedotteita 2081. (2001) 146 s.

Luo, J., Fang, Z., Smith Jr., R.L. Ultrasound enhanced conversion of biomass to fuels. *Progress in Energy and Combustion Science* 41. (2014) s. 56–93.

Luostarinen, S., Luste, S., Sillanpää, M. Increased biogas production at wastewater treatment plants through co-digestion of sewage sludge with grease trap sludge from a meat processing plant. *Bioresource Technology* 100. (2009) s. 79–85.

Machani, M., Nourelfath, M., D'Amours, S. A mathematically-based framework for evaluating the technical and economic potential of integrating bioenergy production within pulp and paper mills. *Biomass and Bioenergy* 63. (2014) s. 126–139.

Mahanty, B., Zafar, M., Han, M.J., Park, H-S. Optimization of co-digestion of various industrial sludges for biogas production and sludge treatment: Methane production potential experiments and modeling. *Waste Management* 34. (2014) s. 1018–1024.

Malherbe, S., Cloete, T.E. Lignocellulose biodegradation: Fundamentals and applications. *Reviews in Environmental Science & Biotechnology* 1. (2002) s. 105–114.

Mata-Alvarez, J., Dosta, J., Romero-Güiza, M.S., Fonoll, X., Peces, M., Astals, S. A critical review on anaerobic co-digestion achievements between 2010 and 2013. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 36. (2014) s. 412–427.

Mata-Alvarez, J. Biomethanization of the organic fraction of municipal solid wastes, Ch. 1. Department of Chemical Engineering, University of Barcelona, Spain. (2003) 313 s.

Mata-Segura, J.F. Hydroxide as general base in the saponification of ethyl acetate. *Journal of American Chemical Society* 124. (2002) s. 2259–2262.

Meng, X., Ragauskas, A.J. Recent advances in understanding the role of cellulose accessibility in enzymatic hydrolysis of lignocellulosic substrates. *Current Opinion in Biotechnology* 27. (2014) s. 150–158.

Menon, V., Rao, M. Trends in bioconversion of lignocellulose: Biofuels, platform chemicals & biorefinery concept. *Progress in Energy and Combustion Science* 38. (2012) s. 522–550.

Metsäteollisuuden ympäristötilastot 2011. Metsäteollisuus ry. (2012) 20 s. Saatavilla: [<http://www.metsateollisuus.fi/mediabank/483.pdf>] Viitattu 19.3.2014.

Metsäteollisuuden ympäristötilastot 2013. Metsäteollisuus ry. (2014) 20 s. Saatavilla: [<http://www.metsateollisuus.fi/mediabank/4775.pdf>] Viitattu 30.7.2014.

Monte, M.C., Fuente, E., Blanco, A., Negro, C. Waste management from pulp and paper production in the European Union. *Waste Management* 29. (2009) s. 293–308.

Moring, H., Laukkanen, T., Dahl, O. Jätevesilietteiden käsittely ja hyötykäyttövaihtoehdot. *Vesitalous* 1. (2013) s. 33–37.

Murphy, J.D., Thamsiriroj, T. Fundamental science and engineering of the anaerobic digestion process for biogas production. *The biogas handbook: Science, production and applications*. Woodhead Publishing Limited, Philadelphia, USA. (2013) 460 s.

Mussoline, W., Esposito, G., Lens, P., Spagni, A., Giordano, A. Enhanced methane production from rice straw co-digested with anaerobic sludge from pulp and paper mill treatment process. *Bioresource Technology* 148. (2013) s. 135–143.

Mähnert, P., Heiermann, M., Linke, B. Batch- and semi-continuous biogas production from different grass species. *Agricultural Engineering International: the CIGR Ejournal* 7. (2005) s. 1–11.

Neureiter, M. Maize and maize silage for biomethane production. *Bioenergy Production by Anaerobic Digestion: Using agricultural biomass and organic wastes*. Routledge, London, Great Britain. (2013) 426 s.

Nizami, A-S., Saville, B.A., Maclean, H.L. Anaerobic digesters: perspectives and challenges. *Bioenergy Production by Anaerobic Digestion: Using agricultural biomass and organic wastes*. Routledge, London, Great Britain. (2013) 426 s.

Nurmesniemi, H., Pöykiö, R., Keiski, R. L. A case study of waste management at the Northern Finnish pulp and paper mill complex of Stora Enso Veitsiluoto Mills. *Waste Management* 27. (2007) s. 1939–1948.

O’Sullivan, A.C. Cellulose: The Structure Slowly Unravels. *Cellulose* 4. (1997) s. 173–207.

Ochoa de Alda, J.A.G. Feasibility of recycling pulp and paper mill sludge in the paper and board industries. *Resources, Conservation and Recycling* 52. (2008) s. 965–972.

Ortner, M., Drosig, B., Stoyanova, E., Bochmann, G. Industrial residues for biomethane production. *Bioenergy production by anaerobic digestion: Using agricultural biomass and organic wastes*. Routledge, London, Great Britain. (2013) 426 s.

Pandey, K.K. A study of chemical structure of soft and hardwood and wood polymers by FTIR spectroscopy. *Journal of Applied Polymer Sciences* 71. (1999) s. 1969–1975.

Park, N.D., Helle, S.S., Thring, R.W. Combined alkaline and ultrasound pre-treatment of thickened pulp mill waste activated sludge for improved anaerobic digestion. *Biomass and Bioenergy* 46. (2012) s. 750–756.

Parkin, G.F., Owen, W.F. Fundamentals of anaerobic digestion of wastewater sludges. *Journal of Environmental Engineering* 112. (1986) s. 867–920.

Petterssen, R.C. The chemical composition of wood. *The Chemistry of Solid Wood* Ch. 2. (1984) s. 57–126.

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

Ragauskas, A. J., Williams, C.K., Davison, B.H., Britovsek, G., Cairney, J., Eckert, C.A., Frederick Jr, W.J., Hallett, J.P., Leak, D.J., Liotta, C.J., Mielenz, J.R., Murphy, R., Timpler, R., Tschaplinski, T. The path forward for biofuels and biomaterials. *Science* 311. (2006) s. 484–489.

Rehman, M.S.U., Kim, I., Chisti, Y., Han, J-I. Use of ultrasound in the production of bioethanol from lignocellulosic biomass. *Energy Education Science and Technology Part A: Energy Science and Research* 30. (2013) s. 1391–1410.

Ren, N.Q., Chua, H., Chan, S.Y., Tsang, Y.F., Wang, Y.J., Sin, N. Assessing optimal fermentation type for bio-hydrogen production in continuous flow acidogenic reactors. *Bioresource Technology* 98. (2007) s. 1774–1780.

Ribeiro, P., Albuquerque, A., Quinta-Nova, L., Cavaleiro, V. Recycling pulp mill sludge to improve soil fertility using GIS tools. *Resources, Conservation and Recycling* 54. (2010) s. 1303–1311.

Rubin, E.M. Genomics of cellulosic biofuels. *Nature* 454. (2008) s. 841–845.

Saady, N.M.C., Masse, D.I. Psychrophilic anaerobic digestion of lignocellulosic biomass: A characterization study. *Bioresource Technology* 42. (2013) s. 663–671.

Saha, M., Eskicioglu, C., Marin, J. Microwave, ultrasonic and chemo-mechanical pre-treatments for enhancing methane potential of pulp mill wastewater treatment sludge. *Bioresource Technology* 102. (2011) s. 7815–7826.

Scott, G.M., Smith, A. Sludge characteristics and disposal alternatives for the pulp and paper industry. *Proceedings of the 1995 International environmental conference*. TAPPI Press. (1995) s. 269–279.

Sjöström, E. *Wood Chemistry: Fundamentals and applications*. (1993)

Sosnowski, P., Wieczorek, A., Ledakowicz, S. Anaerobic co-digestion of sewage sludge and organic fraction of municipal solid wastes. *Advances in Environmental Research* 7. (2003) s. 609–616.

Stone, B. *Cellulose: Structure and Distribution*. eLS. (2005)

Taherzadeh, M.J., Karimi, K. Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: A review. *International Journal of Molecular Sciences* 9. (2008) s. 1621–1651.

Thompson, G., Swain, J., Kay, M., Forster, C.F. The treatment of pulp and paper mill effluent: a review. *Bioresource Technology* 77. (2001) s. 275–286.

Ucisik, A.S., Henze, M. Biological hydrolysis and acidification of sludge under anaerobic conditions: The effect of sludge type and origin on the production and composition of volatile fatty acids. *Water Research* 42 (2008) s. 3729–3738.

Wang, F., Hidaka, T., Tsuno, H., Tsubota, J. Co-digestion of polylactide and kitchen garbage in hyperthermophilic and thermophilic continuous anaerobic process. *Bioresource Technology* 112. (2012) s. 67–74.

Wood, N., Tran, H., Master, E. Pretreatment of pulp mill secondary sludge for high-rate anaerobic conversion to biogas. *Bioresource Technology* 100. (2009) s. 5729–5735.

Yue, Z-B., Yu, H-Q., Wang, Z-L. Anaerobic digestion of cattail with rumen culture in the presence of heavy metals. *Bioresource Technology* 98. (2007) s. 781–786.

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

Zieminski, K., Romanowska, I., Kowalska- Wentel, M., Cyran, M. Effect of hydrothermal pretreatment of sugar beet pulp for methane production. *Bioresource Technology* 166. (2014) s. 187–193.

Zinder, S.H., Anguish, T., Cardwell, S.C. Effects of temperature on methanogenesis in a thermophilic (58 °C) anaerobic digester. *Applied and Environmental Microbiology* 47. (1984) s. 808–813.

Liiite 1: Biolietteiden 1-7, Primääriliete 1 & 2, sekä niitä vastaavien bioliete- ja seosreaktoreiden poistoille analyysituloksia: VS (%), TS (%), VS/TS, TKN (mg/l), NH₄-N (mg/l), TCOD (g/l), SCOD (g/l)

	TS (%)	VS (%)	VS/TS	TKN (mg/l)	NH ₄ -N (mg/l)	TCOD (g/l)	SCOD (g/l)
Bioliete 1	1,5	1,0	0,67	560	74	12,2	1
Bioliete 2	1,5	1,1	0,73	e.m.	e.m.	e.m.	e.m.
Bioliete 3	1,1	0,7	0,64	e.m.	e.m.	e.m.	e.m.
Bioliete 4	1,4	0,9	0,64	e.m.	e.m.	e.m.	e.m.
Bioliete 5	1,5	1,0	0,67	e.m.	e.m.	e.m.	e.m.
Bioliete 6	1,2	0,8	0,67	e.m.	e.m.	e.m.	e.m.
Bioliete 7	1,1	0,7	0,64	e.m.	e.m.	e.m.	e.m.
Bioliete 2, laskeutettu	3,7	2,9	0,78	1410	24	e.m.	0,6
Bioliete 3, laskeutettu	2,6	1,9	0,73	1280	47	e.m.	e.m.
Bioliete 4, laskeutettu	4,2	3,0	0,71	1830	46	e.m.	1,4
Bioliete 5, laskeutettu	3,5	2,6	0,74	1500	88	e.m.	e.m.
Bioliete 6, laskeutettu	4,3	3,2	0,74	1750	36	e.m.	e.m.
Bioliete 7, laskeutettu	4,0	2,7	0,68	e.m.	e.m.	29,3	1,3
Primääriliete 1	6,4	4,0	0,63	420	< 10	e.m.	1,5
Primääriliete 2	3,1	2,0	0,65	280	< 10	e.m.	e.m.
Biolietereaktorin poisto 18.11.2013 (Bioliete 1)	1,5	1,0	0,67	e.m.	158	e.m.	0,6
Biolietereaktorin poisto 17.12.2013 (Bioliete 2, laskeutettu)	2,7	2,0	0,74	e.m.	183	e.m.	0,8
Biolietereaktorin poisto 28.1.2014 (Bioliete 3, laskeutettu)	2,5	1,7	0,68	1330	206	e.m.	0,6
Biolietereaktorin poisto 11.-27.2.2014 (Bioliete 4, laskeutettu)	2,0	1,3	0,65	e.m.	371	e.m.	0,6
Biolietereaktorin poisto 28.2.-16.3.2014 (Bioliete 4 & 5, laskeutettu)	2,7	1,8	0,67	1420	392	e.m.	0,6
Biolietereaktorin poisto 17.3.-2.4.2014 (Bioliete 5, laskeutettu)	2,4	1,6	0,67	1500	392	e.m.	0,6
Biolietereaktorin poisto 3.-22.4.2014 (Bioliete 5 & 6, laskeutettu)	3,4	2,4	0,71	e.m.	390	e.m.	0,6
Biolietereaktorin poisto 23.4.-9.5.2014 (Bioliete 6)	3,4	2,4	0,71	e.m.	585	e.m.	0,6
Biolietereaktorin poisto 12.-28.5.2014 (Bioliete 6)	3,4	2,3	0,68	1660	e.m.	e.m.	0,6

Seosreaktorin poisto 17.12.2013-12.2.2014 (Primääri 1- 2 & Bioliete 5- 6, laskeutettu)	3,4	2,2	0,65	110	90.	e.m.	0,6
Seosreaktorin poisto 10.3.-11.4.2014 (Primääri 1- 2 & Bioliete 5- 6, laskeutettu)	3,5	2,2	0,63	130	160.	e.m.	0,6

e.m. ei mitattu

Liiite 2: Bioliete 1-3:n (BIOF.001-BIOF.003), primäärilietteen, biolietereaktorin poiston (BIOEFF) ja seosreaktorin (MIXED EFF) poiston liukoiset alkuaine, ligniini ja selluloosapitoisuudet. Analyysit on tehty suodatetuista näytteistä.

		BIOF.001	BIOF.002	BIOF.003	Primääriliete	MIXED EFF.	BIOEFF.
Sulfaatti SO ₄	mg/l	6,4	6,7	167	173	< 1	< 1
Ammonium NH ₄	mg/l	3,3	61	82	0,02	3,8	2,3
Nitraatti NO ₃	mg/l	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Nitriitti NO ₂	mg/l	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010
Al	µg/l	301	582	309	1300	544	272
Cd	µg/l	0,0	0,2	0,0	0,0	0,1	0,1
Co	µg/l	0,9	2,9	5,6	3,7	3,9	5,9
Cr	µg/l	6,3	6,2	3,8	6,8	5,0	4,4
Cu	µg/l	1,0	2,4	0,8	2,0	1,6	1,8
Mo	µg/l	0,6	0,5	3,5	2,7	1,8	2,6
Ni	µg/l	6,5	8,7	14	9,3	16	17
Pb	µg/l	0,4	0,9	0,2	0,7	0,8	0,4
Pd	µg/l	-	-	-	-	-	-
Se	µg/l	1,5	1,1	0,8	0,9	0,9	1,1
Zn	µg/l	4,3	13,5	3,5	19,1	8,6	13,2
B	mg/l	0,6	0,5	0,7	0,3	0,8	0,9
Ca	mg/l	99	104	125	186	151	119
Fe	mg/l	0,2	4,8	29	229	44	15
K	mg/l	49	71	45	39	54	56
Mg	mg/l	20	20	18	22	24	21
Mn	mg/l	18	22	22	4,9	20	17
Na	mg/l	755	710	651	838	747	680
P	mg/l	20	14	6,2	1,9	8,8	12
S	mg/l	140	19	52	62	10	8,3
Si	mg/l	10	12	18	15	21	22
Sulfidi	%	ei hav.	ei hav.	ei hav.	ei hav.	ei hav.	ei hav.
UV-ligniiniipitoisuus	mg/l	-	-	209	703	238	180
Arabinoosi	%	-	-	5,1	2,4	4,4	6
Galaktoosi	%	-	-	25	4,3	14	28
Glukoosi	%	-	-	38	71	54	36
Ksyloosi	%	-	-	14	8,2	11	13
Mannoosi	%	-	-	19	15	16	18
Kok. hiilihydraatit	mg/100 mg	-	-	8,3	29	12	7,2