

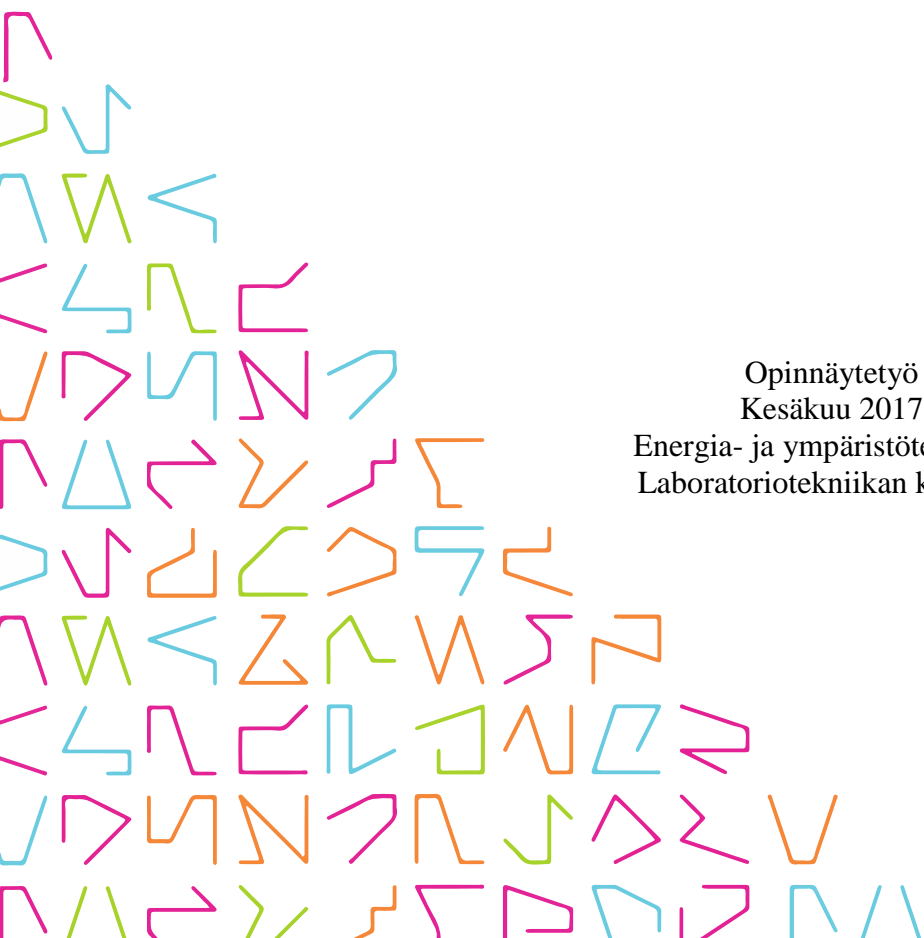


TAMPEREEN
AMMATTIKORKEAKOULU

NOLLAKUITUSEDIMENTIN NESTEJAKEEN METAANINTUOTTOPOSENTIAALI

Leena Ojanen

Opinnäytetyö
Kesäkuu 2017
Energia- ja ympäristötekniikka
Laboratoriotekniikan koulutus



TIIVISTELMÄ

Tampereen ammattikorkeakoulu
Energia- ja ympäristötekniikka
Laboratoriotekniikan koulutus

OJANEN, LEENA:

Nollakuitusedimentin nestejakeen metaanintuottopotentiaali

Opinnäytetyö 35 sivua
Kesäkuu 2017

Tampereen Lielahdessa entinen sellutehdas laskee nollakuitua arviolta 1,5 miljoonaa m³ Näsijärveen noin sadan vuoden aikana. Tampereen kaupungin uuden asuinalue suunnitellun vuoksi nollakuitusedimentti tulee poistaa järvestä. Yksi mahdollisuus nollakuitusedimentin hyötykäytölle voisi olla biokaasutuotanto. Tämän opinnäytetyön tavoitteena oli selvittää nollakuitusedimentin nestejakeen metaanintuottopotentiaali. Opinnäytetyön tarkoituksena oli määrittää nollakuitusedimentin ja vertailunäytteen metaanintuottopotentiaali, ja verrata niitä keskenään. Metaanintuottopotentiaalia tutkittiin anaerobista hajomista hyödyntävillä BMP-kokeilla. BMP-kokeiden toimintaa tutkittiin mittaamalla panospulloista pH ja haihtuvat rasvahapot kokeiden jälkeen. Opinnäytetyön avulla tutkittiin, voidaanko nollakuitusedimentin nestejakeesta tuottaa metaania, joka voidaan ottaa huomioon nollakuitusedimentin käsittelyä suunniteltaessa. Tämä opinnäytetyö tehtiin Tampereen Teknillisen Yliopiston kemian ja biotekniikan laboratoriolle.

Nollakuitusedimentin nestejakeen metaanintuoton keskiarvoksi saatiin 225 ± 20 l CH₄ (kgCOD_{tot, lisätty})⁻¹, kun taas vertailunäytteen metaanintuotoksi saatiin 325 ± 10 l CH₄ (kgCOD_{tot, lisätty})⁻¹. Kaikkien panospullojen COD-vähennykset olivat yli 80 %. Panospullojen pH:t eivät alentuneet merkittävästi panoskokeiden aikana, eikä pulloissa havaittu kokeiden jälkeen haihtuvia rasvahappoja.

Nollakuitusedimentin nestejakeesta saatiin tuotettua metaania todella hyvin vertailunäytteeseen verrattuna. Myös metaanintuoton teoreettiseen maksimiarvoon (350 l CH₄ (kgCOD_{lisätty})⁻¹) verrattuna metaanintuotto on hyvä. Panospulloissa ei ollut kokeiden jälkeen haihtuvia rasvahappoja, eli panospullot toimivat hyvin. COD-vähennykset olivat yli 80 %, joka kertoo nollakuitusedimentin nestejakeen orgaanisen aineen olevan helposti hajotettavissa. Nollakuitusedimentin nestejakeesta voisi jatkossa määrittää ravinnearaaleja, ja lisätä tarvittavia ravinteita panospullokokeisiin. Näin saataisiin määritettyä nollakuitusedimentin metaanintuottopotentiaali optimaalisissa olosuhteissa. Lisäksi jatkossa voisi suorittaa metaanintuotokokeita jatkuvatoimisilla reaktoreilla, jolloin testejä voitaisiin suorittaa suuremmilla näytemäärillä. Jatkossa voisi myös tutkia nollakuitusedimentin kiintoaineen ja metaanintuotossa muodostuvan mädätysjäätännöksen hyötykäyttöä.

Asiasanat: biokaasu, metaanintuottopotentiaali, nollakuitusedimentti

ABSTRACT

Tampereen ammattikorkeakoulu
Tampere University of Applied Sciences
Degree Programme in Laboratory Engineering

OJANEN, LEENA:
Biomethane Potential of Fibre Sediment Liquid Fraction

Bachelor's thesis 35 pages
June 2017

In Lielähti, Tampere, a former pulp mill discharged approximately 1,5 million m³ of fibre sediment into lake Näsijärvi over the last century. Fibre sediment needs to be removed from the lake because of a new residential area plan introduced by the City of Tampere. Biogas production is one potential method for recycling the fibre sediment.

The aim of this thesis was to determine the biomethane potential of fibre sediment liquid fraction. The purpose was to define biomethane potentials of fibre sediment and a reference sample, and to compare them with each other.

The biomethane potential was examined with BMP tests that utilize anaerobic digestion. The BMP tests were checked by determining pH and volatile fatty acids after the tests.

The biomethane potential for fibre sediment liquid fraction was $225 \pm 20 \text{ l CH}_4 (\text{kgCOD}_{\text{tot, added}})^{-1}$. For the reference sample, the biomethane potential was $325 \pm 10 \text{ l CH}_4 (\text{kgCOD}_{\text{tot, added}})^{-1}$.

Biomethane production from fibre sediment liquid fraction is very good compared to the reference sample. In future, nutrients could be determined from fibre sediment liquid fraction to insert necessary nutrients to BMP tests. Methane production tests could be performed with continuous tests so that the quantity of samples could be greater.

Key words: biogas, biomethane potential, fibre sediment

SISÄLLYS

1	JOHDANTO.....	6
2	TEORIA	7
2.1	Biokaasu.....	7
2.2	Anaerobinen hajoaminen	7
2.2.1	Hydrolyysi.....	8
2.2.2	Asidogeneesi	9
2.2.3	Asetogeneesi	9
2.2.4	Metanogeneesi.....	10
2.2.5	Olosuhteet	10
2.3	Metaanintuottopotentialiaali	11
2.4	Nollakuitusedimentti.....	14
2.4.1	Sellun valmistus	14
2.4.2	Sedimentoitunut nollakuitu Näsijärvessä.....	15
3	TYÖN SUORITUS	17
3.1	Näytteet	17
3.1.1	Nollakuitusedimentti	17
3.1.2	Vertailunäyte	18
3.2	Panoskokeet	20
3.3	Analyysit	22
3.3.1	Kemiallinen hapen kulutus.....	22
3.3.2	Kuiva-aine ja hehkutusjäännös	23
3.3.3	Haihtuvat rasvahapot.....	24
3.3.4	Metaanintuotto	24
4	TULOKSET	25
4.1	Metaanintuotto	25
4.2	Orgaanisen aineen hajoaminen panoskokeissa	29
5	POHDINTA.....	31
	LÄHTEET.....	34

LYHENTEET JA TERMIT

BMP	metaanintuottopotentiaali (biomethane potential)
COD	kemiallinen hapen kulutus (chemical oxygen demand)
COD _{tot}	kokonais-COD
nollakuitusedimentti	sellun valmistuksessa syntyvä huonosti hajoava selluloosa- kuitu, joka muodostuu puusta ja puuaineksesta
sCOD	liukoinen COD
TS	kuiva-aine (total solids)
VFA	haihtuvat rasvahapot (volatile fatty acids)
VS	hehkutusjäännös (volatile solids)

1 JOHDANTO

Tampereen Lielahdessa vuosina 1913-1985 toiminnassa ollut sellutehdas laski selluntuotannossa syntyviä jätteitä Näsijärveen suuria määriä. Jätteet ovat lähinnä huonosti hajoaavaa puuta ja puukuitua, jota kutsutaan nollakuiduksi ja jota on Näsijärven pohjan sedimentissä arviolta 1,5 miljoonaa m³. Tampereen kaupunki suunnittelee vanhan sellutehtaan alueelle uutta asuinalueita, Hiedanrantaa. Näsijärvessä oleva nollakuitusedimentti on aiheuttanut madaltuneen veden syvyyden, joka estää alueen virkistyskäytön. Lisäksi nollakuidun hidas hajoaminen sedimentissä muodostaa kaasuja, jotka aiheuttavat hajuhaittoja ja talvisin vaarallisen heikot jääolosuhteet. Tämän vuoksi nollakuitusedimentti halutaan poistaa Näsijärvestä, ja yksi hyötykäytön kohde voisi olla biokaasutuotanto.

Tämä opinnäytetyö tehtiin Tampereen Teknillisen Yliopiston kemian ja biotekniikan laboratoriolle. Opinnäytetyön tavoitteena oli tutkia nollakuitusedimentistä erotetusta nestejakeesta metaanintuottopotentialia BMP-kokeilla (biomethane potential). Nollakuitusedimenttinäytteitä saatiin kolmesta eri kohdasta eri syvyyksiltä. Opinnäytetyön tarkoituksena oli verrata nollakuitusedimenttinäytteiden ja vertailunäytteen metaanintuottopotentialia toisiinsa. Vertailunäytteen substraattina käytettiin helposti hajoavia rasvahappoja. Mikäli nollakuitusedimentin metaanintuotto on riittävää, sitä voidaan mahdollisesti käyttää biokaasun muodostamisessa ja siten energiantuotannossa.

2 TEORIA

2.1 Biokaasu

Uusiutuvien energianlähteiden, kuten biokaasun, kysyntä on kasvanut viime vuosina. Biokaasun tuottamiseen voidaan käyttää kasveja sellaisenaan, tai kasveja voidaan käyttää ravintona eläimille, joiden ulostetta käytetään syötteenä. Yleisiä syötteitä ovat myös yhdyskuntajätteet ja teollisuuden lietteet. Kasvien hiilihydraatit, proteiinit ja lipidit muuttuvat anaerobisen hajoamisen avulla biokaasuksi eli metaaniksi ja hiilidioksidiksi. (Bayr & Rintala 2012, 4714; Khoiyangbam, Gupta & Kumar 2011, 2-4.)

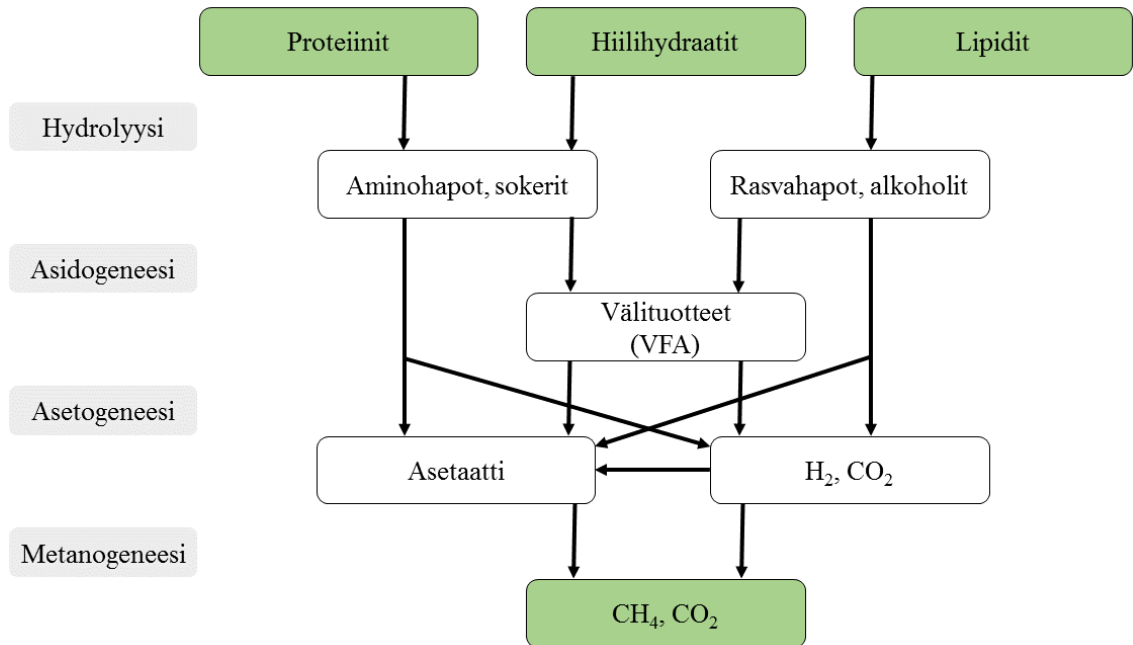
Noin 50-70% anaerobisesti tuotetusta biokaasusta on metaania, ja loppu on pääosin hiilidioksidia (Kinnunen & Rintala 2015, 17). Biokaasu sisältää myös pieniä määriä muita kaasuja kuten vetyä, hiilimonoksidia, typpeä, happea ja rikkivetyä (Khoiyangbam ym. 2011, 78). Sähkön- ja lämmöntuotantoon biokaasua voidaan käyttää sellaisenaan, mutta liikennepolttoainekäyttöä varten biokaasua tulee jalostaa. Biokaasu jalostetaan biometaaniksi poistamalla hiilidioksidia ja muita epäpuhtauksia siten, että metaanipitoisuudeksi tulee noin 95-98%. Biokaasun jalostuksessa poistettavaa hiilidioksidia voidaan hyödyntää esimerkiksi lannoitteena kasvihuoneissa. (Kinnunen & Rintala 2015, 17.)

2.2 Anaerobinen hajoaminen

Anaerobinen hajoaminen on hapettomissa olosuhteissa tapahtuvaa orgaanisen aineen hajoamista, jossa muodostuu biokaasua ja jäljelle jää hajoamatonta ainesta eli mädätysjäännöstä. Anaerobista hajoamista tapahtuu biokaasulaitoksissa, mutta myös esimerkiksi soilla ja kaatopaikoilla. (Kymäläinen 2015a, 59-60.) Anaerobista hajoamista hyödynnetään yleisesti jätevedenpuhdistamoilla lietteen stabiloimisessa ja kasvavissa määrin myös biokaasun muodostamisessa biojätteestä, karjanlannasta ja energiarehusta (Bayr & Rintala 2012, 4714).

Anaerobinen hajoaminen jaetaan kuvion 1 mukaisesti neljään hajoamisvaiheeseen, hydrolyysiin, asidogeneesiin, asetogeneesiin ja metanogeneesiin. Anaerobinen hajoaminen

tarvitsee mikrobeja, jotka hyödyntävät edellisen hajoamisvaiheen tuotteita seuraavan vaiheen syötteinä. Hajoamisprosessin tulee tapahtua tasapainossa, sillä hajoamisen välituotteet saattavat kertyessään inhiboida reaktiota. (Kymäläinen 2015a, 59-60.)



KUVIO 1. Anaerobinen hajoaminen (Kymäläinen 2015a, 60, muokattu)

2.2.1 Hydrolyysi

Biokaasulaitoksissa syötteet muodostuvat yleensä useista erilaisista hiilihydraateista, kuten tärkkelyksestä ja selluloosasta, jotka ovat pitkäketjuisia polysakkarideja. Näitä syötteeseen tulee muun muassa puista, hedelmistä, viljoista ja muista kasvimateriaaleista. Eläinperäiset syötteet sisältävät puolestaan paljon proteiinia ja rasvoja. Seuraavien vaiheiden mikrobit eivät kykene käyttämään suuria orgaanisia yhdisteitä, joten ne tulee pilkkoa pienemmiksi. (Kymäläinen 2015a, 61.)

Anaerobisen hajoamisen ensimmäisessä vaiheessa, hydrolyysissä, proteiinit, hiilihydraatit ja lipidit pilkkoutuvat pienemmiksi hiiliyhdisteiksi (kuvio 1). Tässä vaiheessa toimivat mikrobit ovat hydrolyyttisiä bakteereita, sillä ne kykenevät tuottamaan solunulkoisia entsyymeitä, jotka pilkkovat orgaanisen aineen. (Litonjua & Cvetkovski 2012, 7.) Amylaasi-entsyymit hajottavat hiilihydraatit sokereiksi, proteaasit hajottavat proteiinit aminoha-

poiksi ja lipaasit hajottavat lipidejä rasvahapoiksi ja alkoholiksi. Hydrolyysissä muodostuneet aminohapot, sokerit, rasvahapot ja alkoholit toimivat seuraavan hajoamisvaiheen syötteenä. (Khanal, Surampalli, Zhang & Kao 2010, 44; Kymäläinen 2015a, 61.)

2.2.2 Asidogeneesi

Anaerobisen hajoamisen toinen vaihe on asidogeneesi eli fermentaatio. Kuvion 1 mukaisesti asidogeneesissä mikrobit muodostavat hydrolyysissä muodostuneista aminohapoista, sokereista ja alkoholeista käymisreaktiolla erilaisia orgaanisia happoja, kuten etikka-, propioni-, voi- ja maitohappoja, jotka ovat haihtuvia rasvahappoja (VFA, volatile fatty acids). Muodostuneet VFA:t ovat reaktiossa anioneina, ja muodostavat helposti suoloja metallien kanssa. Esimerkiksi etikkahappo voi olla natriumasetaattina reaktiossa. Lisäksi hajoamisreaktiossa muodostuu alkoholeja sekä ammoniakkia, hiilidioksidia ja vetyä. (Kymäläinen 2015a, 62; Litonjua & Cvetkovski 2012, 7.)

Asidogeneesissä fermentoivat bakteerit ovat osin hydrolyysivaiheen bakteereita, mutta myös muita bakteereita. Asidogeneesin lopputuotteiden suhteet riippuvat syötteen koostumuksesta, vallitsevista olosuhteista sekä reaktiossa toimivasta mikrobipopulaatiosta. (Khanal ym. 2010, 44.)

2.2.3 Asetogeneesi

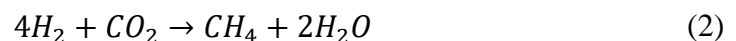
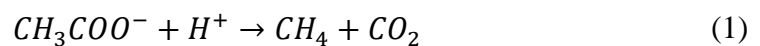
Anaerobisen hajoamisen kolmas vaihe on asetogeneesi eli anaerobinen hapettuminen, jossa hapettuminen tapahtuu ilman molekylaarista happea O_2 . Asetogeeniset bakteerit pelkistävät reaktiossa olevia hapettuneita yhdisteitä, kuten nitraattia, sulfaattia ja karbonaattia, jolloin asidogeneesin tuotteena syntyneet VFA:t hapettuvat. Reaktiossa anioneina olevat VFA:t luovuttavat elektroninsa näille pelkistyville yhdisteille. Asetogeneesin lopputuotteet ovat näin ollen VFA:n hajoamistuotteita, kuten asetaattia, vetyä ja hiilidioksidia (kuvio 1). (Kymäläinen 2015a, 62.)

Asetogeenisissä on tärkeää, että lopputuotteena muodostuvaa vetyä kulutetaan yhtä nopeasti kuin vetyä muodostuu. Liian korkea vetypitoisuus estää asetogeenisten bakteerien toiminnan, eivätkä VFA:t näin ollen hapetu. Tällöin VFA:t kertyvät reaktioon, joka aiheuttaa inhibitiota pH:n alentumisen vuoksi. (Kymäläinen 2015a, 62, 65-66.)

2.2.4 Metanogeneesi

Anaerobisen hajoamisen viimeinen vaihe on metanogeneesi eli vaihe, jossa metaania muodostuu. Kuvion 1 mukaisesti asidogeenisissä ja asetogeenisissä muodostuneista asetaatista, vedystä ja hiilidioksidista muodostuu metaania ja hiilidioksidia metanogeenien avulla. (Kymäläinen 2015a, 62-63.)

Metanogeenit jaetaan asetaattia hyödyntäviin asetotrofisiin metanogeeniin, ja vetyä hyödyntäviin hydrogenotrofisiin metanogeeniin. Asetotrofisten metanogeenien avulla tapahtuu noin 70% metaaninmuodostuksesta. (Khanal ym. 2010, 45.) Asetotrofiset metanogeenit muodostavat asetaatista metaania ja hiilidioksidia kaavan 1 mukaisesti. Hydrogenotrofiset metanogeenit puolestaan hyödyntävät vetyä elektronin luovuttajana ja hiilidioksidia elektronin vastaanottajana metaaninmuodostuksessa (kaava 2). (Appels, Baeyens, Degreve & Dewil 2008, 758; Wellinger, Murphy, Baxter & Braun 2013, 108.)



2.2.5 Olosuhteet

Anaerobisen hajoamisreaktion tärkeitä tekijöitä ovat hapettomuus sekä sopiva lämpötila ja pH. Biokaasulaitoksissa on käytössä mesofiilinen ja termofiilinen prosessi. Mesofiilisessä prosessissa lämpötila on 35-43 °C, kun taas termofiilisessä prosessissa lämpötila on 50-55 °C. Lämpötila määräytyy reaktiossa käytettävien mikrobien mukaan, sen vuoksi tärkeintä lämpötilan säätelyssä on lämpötilan tasaisuus reaktion aikana. Reaktion pH tulee säätää lähelle neutraalia (pH 7-8). Eri mikrobit toimivat parhaiten eri pH:ssa, joten kaikille mikrobeille yhtä optimaalista pH:ta ei ole olemassa. (Kymäläinen 2015a, 63-65.)

Anaerobinen hajoaminen tarvitsee toimiakseen erilaisia ravinteita ja hivenaineita. Ravinteista tärkeimmät ovat hiili, typpi, fosfori ja rikki. (Kymäläinen 2015a, 66-67.) Etenkin typpeä ja fosforia tarvitaan suhteellisen suurina pitoisuuksina, sillä kaikki mikrobit tarvitsevat niitä toimiakseen (Litonjua & Cvetkovski 2012, 12). Hivenaineista puolestaan esimerkiksi nikkeli, koboltti, molybdeeni, rauta, seleeni, sinkki ja kupari ovat tärkeitä. Ravinteet ja hivenaineet toimivat solujen energianlähteinä ja rakennusaineina sekä osallistuvat entsyymitoimintaan. Ravinteiden ja hivenaineiden tulee olla biosaatavassa muodossa, jotta mikrobit kykenevät käyttämään niitä. Etenkin yksipuolisiin syötteisiin, kuten kasvibiomassoihin ja tiettyihin teollisuuden orgaanisiin jätteisiin tulee lisätä hivenaineita, sillä ne kärsivät useammin hivenainepuutteista kuin esimerkiksi lantapohjaiset syötteet. (Kymäläinen 2015a, 66-67.)

Anaerobista hajoamista inhiboivia aineita ovat muun muassa ammoniakki, rikkivety, rasvahapot, metallit, raskasmetallit ja hivenaineet. Näitä tulee reaktioon yleensä joko syötteen mukana, tai ne ovat reaktioiden hajoamistuotteita. Aineiden haitallisia pitoisuuksia on vaikea määrittää, sillä esimerkiksi yhdisteiden sitoutuminen ja reaktion olosuhteet vaikuttavat niiden haitallisuuteen. Myös joidenkin mikrobien muodostamat yhdisteet voivat inhiboida reaktiota. Esimerkiksi sulfaattia pelkistävät bakteerit muodostavat reaktiolle haitallista rikkivetyä. Näitä bakteereita on luonnollisesti enemmän syötteissä, joissa on korkea sulfaattipitoisuus. Esimerkiksi sellu- ja paperiteollisuuden jätteissä, jotka syntyvät prosesseissa, joissa käytetään paljon rikkikemikaaleja, on korkea sulfaattipitoisuus. (Kymäläinen 2015a, 67, 71.)

2.3 Metaanintuottopotentiali

Anaerobisen hajoamisen hyödyntäminen energiantuotannossa on kasvattanut suosiotaan viime vuosina merkittävästi sen ekonomisten ja ympäristöllisten hyötyjen vuoksi. Tämän vuoksi on tehty paljon erilaisia tutkimuksia eri syötteiden metaanintuotosta. Metaanintuottoa tutkitaan metaanintuottopotentialiteilla eli BMP-kokeilla (biomethane potential). Kokeissa vaihtelevat käytettävät laitteistot, ympäristötekijät, kuten pH ja lämpötila, sekä muut käytännöt, kuten käytettävä ymppi eli mädätysliete, pullojen neste- ja kaasutilavuudet, paine sekä mittausvälineet. BMP-kokeista on paljon standardoituja menetelmiä, kuten ISO 11734 (1995), ISO 14853 (1998) ja ISO 15985 (2004), joiden menetelmät

kuitenkin vaihtelevat huomattavasti, jonka vuoksi kaikkia metaanintuottopotentiaalisia testejä ei voida verrata toisiinsa. (Angelidaki ym. 2009, 927-928; Holliger ym. 2016, 2515-2517.)

Holliger ym. (2016, 2515-2517) määrittivät pakolliset yhtenevät tekijät BMP-kokeiden tulosten validointiin. Ohjeiden mukaan kaikista näytteistä on suoritettava vähintään kolme rinnakkaista määrittystä. Substraatin metaanintuottopotentiaalin määrittämisen lisäksi on aina suoritettava BMP-kokeet nollanäytteellä, jolla tutkitaan pelkän ympin muodostamaa metaanintuottoa, joka vähennetään substraatin metaanintuotosta, sekä vertailunäytteellä kuten mikrokiteisellä selluloosalla. BMP-kokeiden kestoa ei saa määrittää etukäteen, vaan kokeet tulee lopettaa vasta, kun päivittäinen metaanintuotto kolmelta peräkkäiseltä päivältä on <1 %. Lisäksi substraatilla, nollanäytteellä ja vertailunäytteellä on tietyt rajat, joissa suhteellisen keskihajonnan (RSD) tulee olla, jotta tulokset voidaan hyväksyä. (Holliger ym. 2016, 2517-2518.)

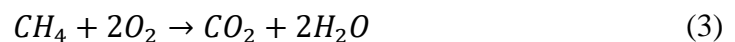
BMP-kokeita voidaan suorittaa ohjeen mukaan sekä kiinteillä että nestemäisillä substraateilla. Pakollisten tekijöiden lisäksi suositeltavaa on, että tutkittavan substraatin tulee olla edustava näyte koko näyte-erästä, ja kiinteistä näytteistä tulee poistaa suuret >10 mm kokoiset partikkelit. Näyte tulee karakterisoida mahdollisimman tarkasti ennen BMP-kokeita. Näytteistä tulee aina määrittää kuiva-ainepitoisuus ja hehkutusjäännös. On suositeltavaa, että määritetään myös pH, haihtuvat rasvahapot, kokonaistyyppi, ammonium ja alkaliniteetti, sillä näiden avulla voidaan arvioida mahdollista inhibitiota BMP-kokeissa. Lisäksi voidaan määrittää kemiallinen hapen kulutus, orgaaninen kokonaishiili sekä alkuainekoostumus, joita voidaan hyödyntää kaasutuotannon arvioimisessa. (Holliger ym. 2016, 2519-2520.) Tuntemattomilla substraateilla on hyvä testata useita eri laimennoksia, jotta saavutetaan paras mahdollinen metaanintuotto. Liian korkealla substraatin määrällä voidaan ylikuormittaa ympiä tai aiheuttaa mahdollinen inhibiointi. Liian matalalla substraatin määrällä puolestaan saadaan tuotettua vähemmän metaania. (Angelidaki ym. 2009, 931-932; Holliger ym. 2016, 2520.)

Ympin voi olla mistä tahansa aktiivisesta anaerobisesta reaktorista, kuten lietereaktorista, karjanlantapohjaisesta bioreaktorista tai jätevedenpuhdistamolta. Ympin tulee olla tuoretta ja tasalaatuista, sekä siinä tulee olla laaja mikrobikanta, jotta se kykenee mädättämään paljon erilaisia orgaanisia molekyylejä. (Holliger ym. 2016, 2518.) Ympin aktiivi-

suus tulee mitata ennen käyttöä, jotta voidaan laskea optimaalinen ympin määrä panospullossa. On tärkeää, että ymppeä käytetään tarpeeksi paljon, jotta se voi estää haihtuvien rasvahappojen kertymisen pulloon, ja siten estää mikrobeille haitallisen happamien olosuhteiden syntymisen. Anaerobiset mikrobit vaativat tiettyjä ravinteita ja vitamiineja voidakseen toimia optimaalisesti, jonka vuoksi on tarpeellista lisätä ravinneliuosta panospulloon, ellei voida todistaa substraatin tai ympin sisältävän kaikkia mikrobeille tarpeellisia ravinneaineita. (Angelidaki ym. 2009, 929-930.)

Muodostunutta kaasua voidaan mitata useilla eri tekniikoilla, kuten tilavuuteen liittyvillä menetelmillä, manometrisilla menetelmillä tai kaasukromatografisilla menetelmillä joko liekki-ionisaatio- tai lämmönjohtokykydetektorilla. Kaasuntuotanto tulee aina muuttaa NTP-olosuhteisiin (273,15 K, 101,33 kPa), jotta tuloksia voidaan verrata muihin tutkimuksiin. (Angelidaki ym. 2009, 932; Holliger ym. 2016, 2521.) Substraatin metaanintuotto annetaan yleensä näytteen orgaanista ainetta (VS), kuiva-ainetta (TS) tai tuorepainoa kohti, eli litraa CH_4 $(\text{kgVS})^{-1}$, litraa CH_4 $(\text{kgTS})^{-1}$ tai litraa CH_4 $(\text{kg})^{-1}$. Nestemäisille substraateille suositellumpi tulosten ilmoitustapa on ilmoittaa tuotetun metaanin määrä näytteen kemiallisen hapen kulutuksen (COD) suhteen eli litraa CH_4 $(\text{kgCOD})^{-1}$. (Kymäläinen 2015b, 29, 31.)

Teoreettinen maksimi metaanintuotolle voidaan laskea esimerkiksi kemiallisen hapen kulutuksen suhteen. Oletetaan, että kaikki näytteessä oleva orgaaninen aine, helposti ja vaikeammin hajoavissa oleva, hajoaa ja muodostaa metaania. Metaanintuoton maksimi voidaan laskea COD:n suhteen kaavan 3 avulla. (Kymäläinen 2015b, 29.)



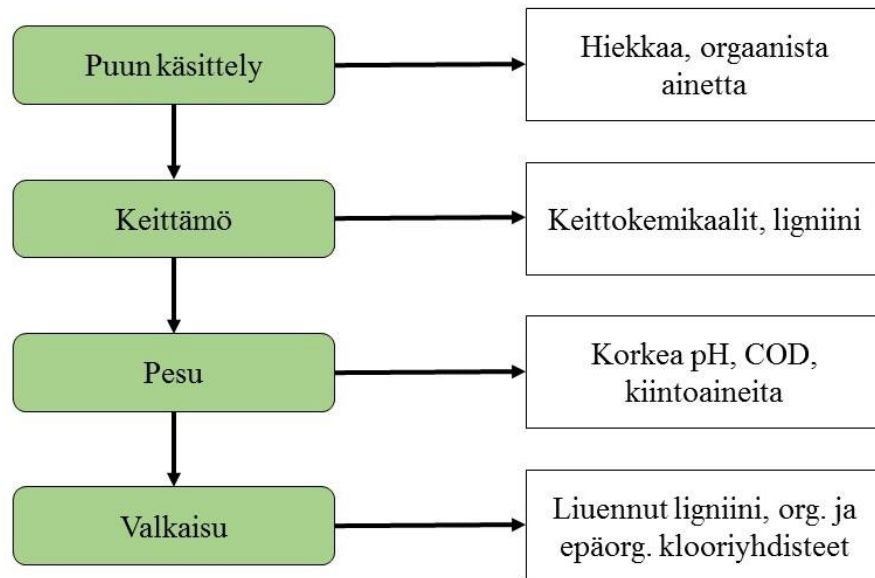
Kaavan mukaan 1 mol CH_4 vastaa 2 mol O_2 , eli 16 g CH_4 vastaa 64 g O_2 . Jolloin yksi gramma COD:tä eli 1 g O_2 vastaa 0,25g CH_4 . Tästä saadaan metaanin tiheyden avulla laskettua metaanin tilavuus, joksi saadaan 0,35 litraa CH_4 . Yhdestä grammasta COD:tä saadaan teoreettisesti tuotettua 0,35 litraa metaania, eli toisin sanoen teoreettinen maksimi on 350 l CH_4 $(\text{kgCOD})^{-1}$. (Kymäläinen 2015b, 29.)

2.4 Nollakuitusedimentti

2.4.1 Sellun valmistus

Sellun valmistuksessa puun kuidut voidaan erottaa toisistaan mekaanisilla, kemiallisilla, kemiallismekaanisilla tai lämpömekaanisilla menetelmillä. Kemialliset menetelmät jaetaan sulfaatti- ja sulfiittimenetelmään. Sulfaattimenetelmässä käytössä on emäksiset kemikaalit, kun taas sulfiittimenetelmässä on käytössä happamat kemikaalit. Sulfiittimenetelmässä puulastuja keitetään rikkihapon ja bisulfiitin seoksessa, jotta puun ligniini saadaan liukenemaan. (Pokhrel & Viraraghavan 2004, 38.) Sulfiittimenetelmä on ollut kielletty jo vuosikymmeniä sen kuidun laatuongelmien, raaka-aineen rajoitteiden ja nykyisten ympäristölakien vuoksi (Fardim 2011, 195). Lielahden sellutehtaalla on ollut käytössä sulfiittimenetelmä.

Kuviossa 2 on esitetty sellun valmistuksen prosessikaavio pääpiirteittäin. Kuviossa vasemmalla on esitetty sellun valmistuksen vaiheet ja oikealla vaiheista muodostuvat jätteet. Puun käsittelyssä puu pilkotaan pieniksi lastuiksi ja samalla puusta poistetaan savi, multa, hiekka sekä muuta orgaanista ainetta veden avulla. Keittovaiheen jätteet riippuvat käytetystä menetelmästä. Esimerkiksi kemiallinen menetelmä muodostaa eniten vahvoja jätevesiä, jotka koostuvat puun orgaanisesta aineesta ja liukoisesta puusta. Keittämön jätteitä kutsutaan mustalipeäksi, ja se koostuu muun muassa puun ligniinistä, keittokemikaaleista ja pihkasta. Pesuvaiheen jätevesi sisältää korkean pH:n, COD:n ja liukoisia kiintoaineita. Sellun valkaisuissa syntyy eniten myrkyllisiä jätevesiä johtuen valkaisuissa käytetyistä klooriyhdisteistä. Valkaisuissa puusta irtoaa huonosti biohajoavia ligniiniä, hiilihydraatteja ja muita uuttoaineita. (Pokhrel & Viraraghavan 2004, 38-39.) Laitteistojen jäähdytykseen ja jokaiseen sellun valmistuksen vaiheeseen käytetään paljon vettä, joten myös jätevesiä muodostuu paljon (Kamali, Gameiro, Costa & Capela 2016, 165). Ennen 1980-lukua kaikki jätevedet johdettiin järviin ja meriin, kunnes jätevesien käsittelyä alettiin kehittämään ja säätää lailla (Bajpai 2010, 47).



KUVIO 2. Sellun valmistukset prosessikaavio, vasemmalla sellun valmistuksen vaiheet ja oikealla jokaisesta vaiheesta muodostuvat jätteet (Pokhrel & Viraraghavan 2004, 39, muokattu)

2.4.2 Sedimentoitunut nollakuitu Näsijärvessä

Nollakuitu on huonosti hajoavaa kuitulietettä, jota muodostuu selluloosan valmistuksessa. Näsijärvessä sijaitseva nollakuitusedimentti on peräisin Lielahden selluloosatehtaalta, joka sijaitsee Tampereen Lielahdessa noin 6 kilometrin päässä Tampereen keskustasta (kuvio 3). Selluloosatehdas oli toiminnassa vuosina 1913-1985, jonka aikana se laski nollakuitua huomattavan suuria määriä lietealtaaseen, josta se levisi Näsijärveen jopa satojen metrien päähän altaasta. Vuonna 1984 tehtyjen ja vuonna 2001 uusittujen tutkimusten perusteella nollakuitusedimenttiliete ulottuu noin 500-700 metrin päähän lietealtaasta ja kerros on paksuimmillaan jopa 11 metriä. Nollakuitusedimenttiä on arvioitu olevan Näsijärvessä noin 1,5 miljoonaa m³. (Pyykkö & Lehtovaara 2011, 2, 5; Pöyry 2007, 44-45.)



KUVIO 3. Lielahden sellutehtaan alue (Pyykkö & Lehtovaara 2011, 9)

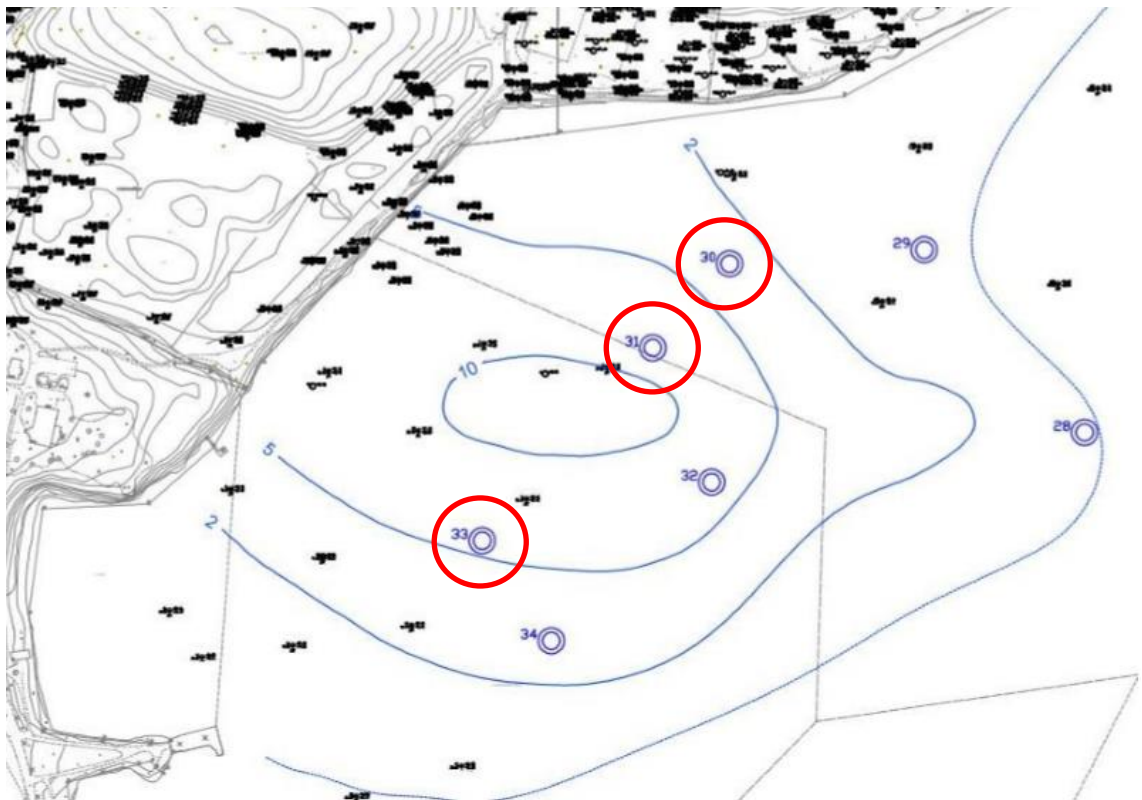
Ramboll Finland Oy:n vuonna 2016 suorittamissa tutkimuksissa nollakuitusedimentin havaittiin olevan hapanta, nollakuitusedimentissä havaittiin korkea organisen aineksen määrä, alhainen kuiva-aineen määrä, sekä kohonneita pitoisuuksia ravinteita ja metalleja kuten arseenia, kobolttia, kuparia sekä elohopeaa. (Autiola & Holopainen 2016, 12.)

3 TYÖN SUORITUS

3.1 Näytteet

3.1.1 Nollakuitusedimentti

Näytteet otti Ramboll Finland Oy kaivinkoneen kauhalla 24.-27.5.2016 Tampereelta Hiedanrannan edustalta Näsijärven pohjan sedimentistä (Autiola & Holopainen 2016, 3.) Kuvion 4 kartassa on esitetty kaikki näytteenottopisteet, joista tähän työhön valittiin pisteet P30, P31 ja P33. Kuvioon on myös merkitty arvioitu nollakuitusedimenttikerroksen paksuus. Taulukossa 1 on esitetty syvyydet, jotka valittiin työhön kyseisistä näytteenottopisteistä. Esikäsittelyssä näytteet homogenisoitiin ja erotettiin kiinteään ja nestefaasiin mehupuristinta käyttäen. Kaikkia näytteitä säilytettiin kylmähuoneessa. Opinnäytteenä näytteeksi valittiin nollakuitusedimentin nestefaasi.



KUVIO 4. Nollakuitusedimentin näytteenottopisteet, tässä työssä käytetyt näytteenottopisteet on ympyröity punaisella (Autiola & Holopainen 2016, 4)

TAULUKKO 1. Näytteenottopisteiden syvyydet

Näytteenottopiste	Syvyys 1	Syvyys 2	Syvyys 3
P30	1-2m	2-3m	-
P31	0-1m	3-4m	5-6m
P33	0-1m	1-2m	4-5m

3.1.2 Vertailunäyte

Vertailunäytteestä pyrittiin tekemään mahdollisimman samankaltainen kuin nollakuitusedimenttinäytteestä. Vertailunäytettä varten valmistettiin syöte, joka sisälsi erilaisia hivenaineita ja vitamiineja, joita mikrobit tarvitsevat optimaaliseen metaanintuotantoon, sekä haihtuvia rasvahappoja, jotka ovat helppoja substraatteja metaanintuottajille. Ravinneliuosta varten valmistettiin varastoliuokset A, B, C ja D taulukon 2 mukaisesti. Ravinneliuokseen käytettiin varastoliuosta A 5 ml, liuosta B 1 ml sekä liuoksia C ja D 0,5 ml. Ravinneliuos valmistettiin tislattuun veteen siten, että lopputilavuudeksi saatiin 200 ml.

TAULUKKO 2. Ravinneliuoksen varastoliuokset (Angelidaki ym. 2009, 931, muokattu)

	<i>g/l</i>
A	
NH ₄ Cl	100
NaCl	10
MgCl ₂ x 6H ₂ O	10
CaCl ₂ x 2H ₂ O	5
B	
K ₂ HPO ₄	152,7
C	
FeCl ₂ x 4H ₂ O	2
H ₃ BO ₃	0,05
ZnCl ₂	0,05
CuCl ₂ x 2 H ₂ O	0,038
MnCl ₂ x 4H ₂ O	0,05
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ x 4H ₂ O	0,05
CoCl ₂ x 6H ₂ O	0,05
NiCl ₂ x 6H ₂ O	0,092
EDTA	0,5
HCl	1 ml
Na ₂ SeO ₃ x 5H ₂ O	0,1
	<i>mg/l</i>
D	
biotini, vitamiini B7	2
foolihappo, vitamiini B9	2
pyridoksiinihappo, vitamiini B6	10
riboflaviini, vitamiini B2	5
tiamiini, vitamiini B1	5
syanokobalamiini, vitamiini B12	0,1
nikotiinihappo, vitamiini B3	5
para-aminobentsoehappo, vitamiini B10	5
lipoiinihappo	5
DL-pantoteeni-happo, vitamiini B5	5

Syötteen rasvahappolisäykset suoritettiin Ramboll Finland Oy:n aiemmin tehdyn nollakuitusedimentin huokosveden rasvahappomäärityksen perusteella. Ravinneliuokseen lisättiin 2,145 g etikkahappoa, 0,58 g propaanihappoa ja 0,55 g butaanihappoa. Tätä ravinneliuosta käytettiin syötteenä vertailunäytteen panospulloissa. Rasvahappolisäyksillä saatiin rasvahappojen konsentraatioiksi panospullossa 4,29 g/l etikkahappoa, 1,16 g/l propaanihappoa ja 1,10 g/l butaanihappoa. Kaavan 4 mukaan laskettuna rasvahapoista saatiin yhteensä 0,5 gCOD/pullo.

3.2 Panoskokeet

Panoskokeissa käytettiin 120 ml seerumipulloja, kumitulppia ja keskeltä avoimia metallikorkkeja. Ympinä käytettiin Viinikanlahden yhdyskuntajätevedenpuhdistamon mädätyslietettä, jonka kuiva-ainepitoisuus ja hehkutusjäännös on ilmoitettu taulukossa 3. Puskurina käytettiin 4 g/l natriumvetykarbonaattiliuosta. Pullojen pH:t säädettiin tarvittaessa 1 M natriumhydroksidilla 7-7,5.

TAULUKKO 3. Ympin ja nollakuitusedimentin nestejakeen kuiva-ainepitoisuudet (TS) ja hehkutusjäännökset (VS)

Näyte	TS (%)	VS (%)
Ympin	2,58	1,41
P30 1-2m	0,6	0,32
P30 2-3m	0,65	0,43
P31 0-1m	0,27	0,24
P31 3-4m	0,54	0,31
P31 5-6m	0,61	0,41
P33 0-1m	0,39	0,33
P33 1-2m	0,31	0,25
P33 4-5m	0,47	0,34

Nollakuitusedimentin panospulloihin lisättiin taulukon 4 mukaisesti näytettä, natriumvetykarbonaattia, tislattua vettä ja ympin tässä järjestyksessä. Näytemäärät on laskettu siten, että ympin ja näytteen hehkutusjäännösten suhde on 10 (taulukko 3). Näyte punnittiin 1 g tarkkuudella, NaHCO₃ ja vesi pipetoitiin automaattipipetillä, ja ympin lisättiin mittalasiin siten, että 30 g vastasi 29 ml ympin. Liuosten pH:t olivat välillä 7,1-8,2. Pullot

suljettiin kumitulpilla ja metallikorkeilla, jonka jälkeen pulloja tyytettiin 3 min anaerobisten olosuhteiden saamiseksi. Pulloja inkuboitiin 35 °C:n lämpökaapissa kuvan 1 mukaisesti. Nollanäytteenä käytettiin ymppiä, jonka kaasuntuotanto vähennettiin näytteiden kaasuntuotannosta. Jokaisesta näytteestä valmistettiin kolme rinnakkaista pulloa. Taulukossa 4 on esitettyinä pulloissa oleva kokonais-COD (COD_{tot}) ennen panoskokeiden aloittamista.

TAULUKKO 4. Nollakuitusedimentin panospullot

Näyte	Ymppi (g)	Näyte (g)	NaHCO ₃ (g)	H ₂ O (g)	Yhteensä (g)	COD _{tot} g/pullo
Ymppi	30	0	6	24	60,0	
P30, 1-2 m	30	16	6	8	60,0	0,13
P30, 2-3 m	30	11	6	13	60,0	0,09
P31, 0-1 m	30	21	6	3	60,0	0,11
P31, 3-4 m	30	16	6	8	60,0	0,16
P31, 5-6 m	30	12	6	12	60,0	0,17
P33, 0-1 m	30	15	6	9	60,0	0,14
P33, 1-2 m	30	20	6	4	60,0	0,14
P33, 4-5 m	30	15	6	9	60,0	0,12



KUVA 1. Nollakuitusedimentin panospullot lämpökaapissa

Vertailunäytteen panospullot valmistettiin samalla tavalla kuin nollakuitusedimentin panospullot. Pulloihin lisättiin näyte, natriumvetykarbonaatti, vesi ja ymppi taulukon 5 mukaisesti. Vertailunäytteiden pH:t säädettiin siten, että pH:t olivat välillä 7,0-7,4, NaOH -

lisäysten ollessa 4,3-4,6 ml välillä. Pulloja inkuboitiin 35 °C:en lämpökaapissa. Vertailunäytteen panospullot on esitetty kuvassa 2. Taulukossa 5 on esitettyinä pulloissa oleva kokonais-COD (COD_{tot}) ennen panoskokeiden aloittamista.

TAULUKKO 5. Vertailunäytteen panospullot

Näyte	Ympäri (g)	Näyte (g)	NaHCO ₃ (g)	H ₂ O (g)	Yhteensä (g)	COD _{tot} g/pullo
Ympäri	30	0	6	24	60,0	
Näyte 1	30	24	6	0	60,0	0,50



KUVA 2. Vertailunäytteen panospullot

Panospulloja inkuboitiin, kunnes pullojen metaanintuotto tasaantui, eli näytteessä ei ollut enää jäljellä yhdisteitä, joista mikrobit voisivat tuottaa metaania. Panoskokeiden lopetuksen jälkeen kaikista panospulloista mitattiin pH, sekä määritettiin liukoinen COD ja VFA:t.

3.3 Analyysit

3.3.1 Kemiallinen hapen kulutus

Kemiallinen hapen kulutus (COD) määritettiin suljetulla putkimenetelmällä standardin SFS 5504 mukaisesti. Esikäsittelynä näytteitä sentrifugoitiin 5000 rpm 15 min, ja suodatettiin 0,45 µm suodattimen läpi, jotta saatiin määritettyä näytteen liukoinen COD.

Vertailunäytteen kemiallinen hapen kulutus voidaan laskea teoreettisesti, kun tiedetään liuoksessa olevien rasvahappojen määrä alussa. Vertailunäytteeseen lisättiin etikkahappoa $C_2H_4O_2$, propionihappoa $C_3H_6O_2$ ja butyyrihappoa $C_4H_8O_2$. Yhdisteiden kemiallisten kaavojen perusteella voidaan laskea kemiallinen hapen kulutus kaavan 4 mukaan (van Haandel & van der Lubbe, 2007.) Kaavassa x , y ja z vastaavat rasvahapon hiilen, vedyn ja hapen määrää.

$$COD = \frac{8 \times (4x + y - 2z)}{12x + y + 16z} \times \frac{gCOD}{gC_xH_yO_z} \times c(C_xH_yO_z) \quad (4)$$

Esimerkiksi etikkahappo sisältää $x = 2$ atomia hiiltä, $y = 4$ atomia vetyä ja $z = 2$ atomia happea. Ravinneliuokseen lisätyn etikkahapon konsentraatio panospulloa kohti oli $c(C_2H_4O_2) = 4,29$ g/l. Tällöin etikkahapon kemiallisen hapen kulutukseksi panospullossa saadaan

$$COD = \frac{8 \times (4 \times 2 + 4 - 2 \times 2)}{12 \times 2 + 4 + 16 \times 2} \times \frac{gCOD}{gC_2H_4O_2} \times \frac{4,29 gC_2H_4O_2}{l}$$

$$COD = 1,0666 \dots \times gCOD \times \frac{4,29}{l}$$

$$COD \approx 4,576 \frac{gCOD}{l}$$

Etikkahapon, propionihapon ja butyyrihapon kemiallisen hapen kulutuksen määrät laskeaan yhteen, jolloin saadaan panospullossa olevan COD:n konsentraatio. Panospullon nestetilavuus oli 60 ml, jolloin saatu summa tulee vielä kertoa 0,06 l:lla, jotta saadaan COD:n massa panospullossa.

3.3.2 Kuiva-aine ja hehkutusjäännös

Ympin ja nollakuitusedimenttinäytteiden kuiva-ainepitoisuus (TS) ja hehkutusjäännös (VS) määritettiin standardin SFS 3008 mukaisesti. Standardin mukaisesti kuiva-aineen määrittystä varten tunnettu määrä näytettä haihdutettiin ja kuivatettiin 105 °C:ssa, jäännöstä hehkuttamalla 550 °C:ssa saatiin määritettyä aineen hehkutusjäännös. TS ja VS määritykset suoritettiin nollakuitusedimentistä erotetusta nestejakeesta ennen panoskokeiden aloittamista.

3.3.3 Haihtuvat rasvahapot

Haihtuvat rasvahapot eli VFA (volatile fatty acids) määritettiin panospulloista panosko-keiden jälkeen. VFA-määrittystä varten näytettä sentrifugoitiin 5000 rpm 15 min, jonka jälkeen näytteet suodatettiin 0,45 µm suodattimen läpi. Näytettä laitettiin 700 µl GC-näyteputkeen, lisättiin krotonihappoa ja propanolia 100 µl sekä oksaalihappoa ja vettä 50 µl. Krotonihappo ja propanoli toimivat sisäisinä standardeina, ja oksaalihappo happamoi näytteen pH:n.

Näytteet ajettiin Shimadzu GC-2014 FID kaasukromatografilla, käyttäen ZB-WAX plus -kolonnia, jonka mitat ovat 30 m x 0,25 mm. Menetelmässä kantajakaasuna käytettiin heliumia virtaamana 81,6 ml/min, ja uunin lämpötila oli 40-220 °C (2 min 40 °C, 40-160 °C (20 °C/min), 160-220 °C (40 °C/min), 3 min 220 °C), injektorin ja detektorin lämpötila oli 250 °C.

3.3.4 Metaanintuotto

Panospulloista määritettiin muodostuneen metaanin määrää kaasukromatografilla 2-3 kertaa viikossa. Mittaukset suoritettiin Perkin Elmer Clarus 500 GC-FID kaasukromatografilla, käyttäen Mol-Sieve 5A PLOT -kolonnia, jonka mitat ovat 30 m x 0,53 mm. Kantajakaasuna käytettiin heliumia virtaamana 25 ml/min. Käytetyssä menetelmässä injektorin lämpötila oli 230 °C, uunin lämpötila 100 °C ja detektorin lämpötila 250 °C.

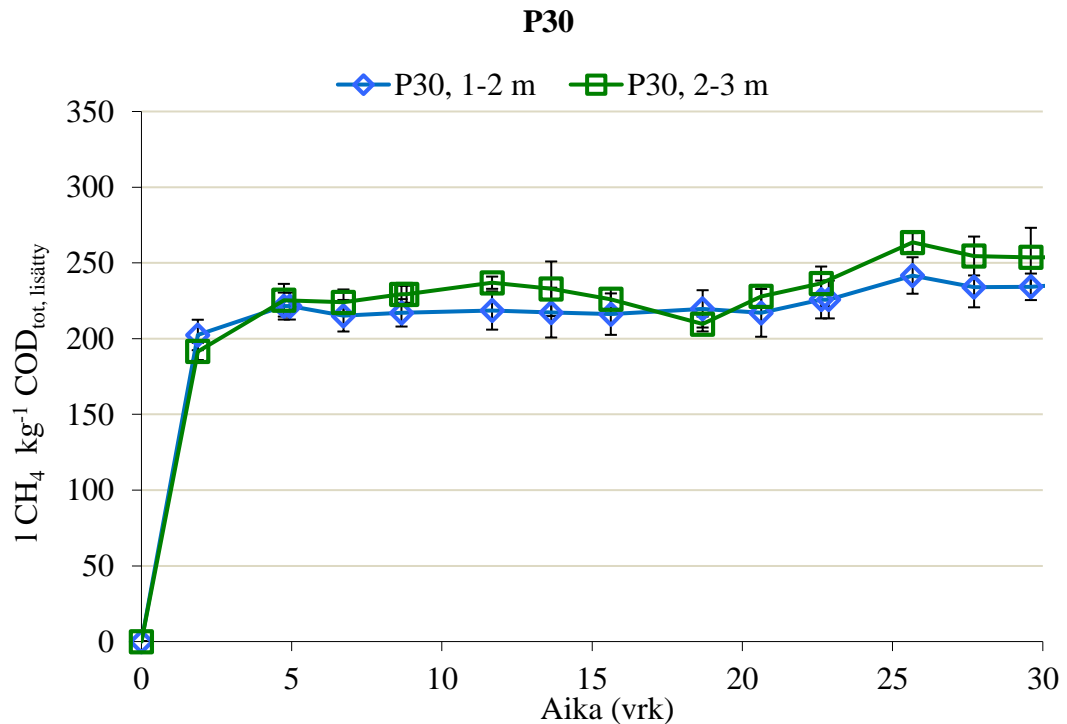
Näytteet injektoitiin manuaalisesti panospullon kaasufaasista 1 ml:n lasiruiskulla, näytemääränä käytettiin 0,1 ml ja jokaisesta pullosta otettiin kaksi injektiota. Standardikaasuina käytettiin nollakuitusedimentin panospulloille kaasuseosta, joka sisältää 30 % metaania ja 30 % hiilidioksidia heliumissa, ja vertailunäytteen panospulloille kaasuseosta, joka sisältää 50 % metaania ja 50 % hiilidioksidia.

4 TULOKSET

4.1 Metaanintuotto

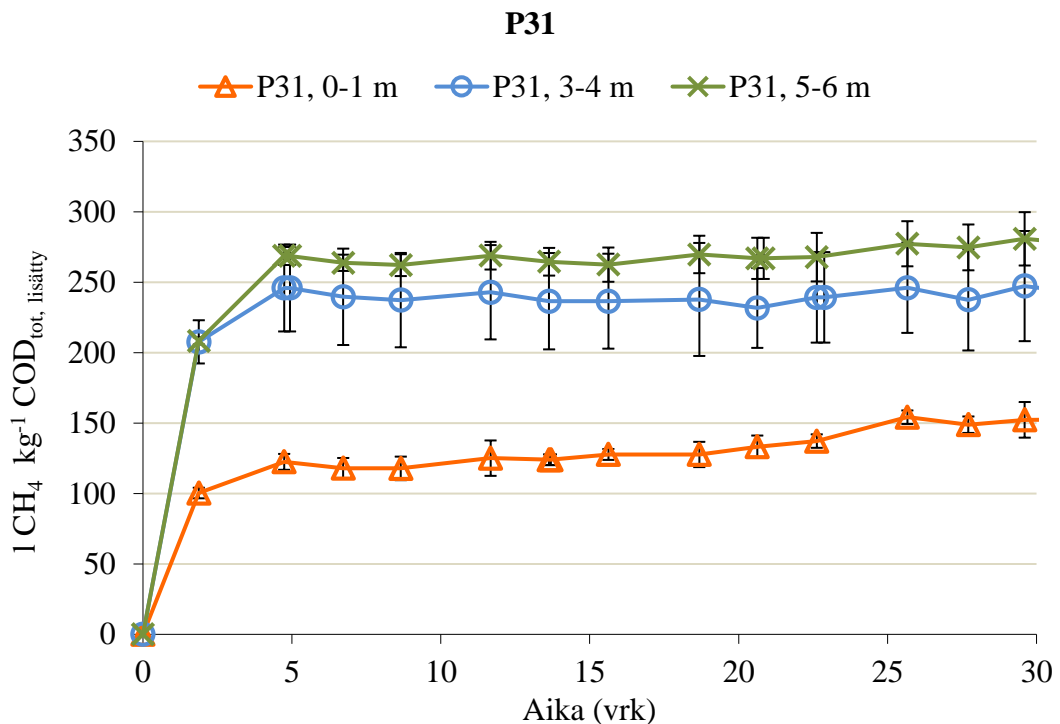
Nollakuitusedimenttinäytteiden metaanintuotto on esitettyä kuvaajina näytteenotto-
teittään kuvioissa 5, 6 ja 7, vertailunäytteen metaanintuotto puolestaan on esitettyä kuvi-
ossa 8. Metaanintuotoista on vähennetty ympin muodostamat metaanintuotot. Nollakui-
tusedimenttinäytteiden ja vertailunäytteen kuvaajien y-akseleilla on muodostuneen me-
taanin määrät muodossa litraa CH_4 ($\text{kgCOD}_{\text{tot, lisätty}}^{-1}$) ja kuvaajien x-akseleilla on panos-
pullojen inkubaatioaika vuorokausina.

Kuviossa 5 on näytteenotto-pisteen P30 syvyyksistä 1-2 m ja 2-3 m metaanintuotoista teh-
dyt kuvaajat, joista näkyy, että näytteenotto-pisteen P30 syvyyksien välillä ei ole havait-
tavaa eroa metaanintuotoissa. Kuvion 5 mukaisesti noin 30 vuorokauden kohdalla pisteen
P30 syvyyden 1-2 m metaanintuotto on 235 ± 9 l CH_4 ($\text{kgCOD}_{\text{tot, lisätty}}^{-1}$) ja syvyyden 2-3
m metaanintuotto on 255 ± 20 l CH_4 ($\text{kgCOD}_{\text{tot, lisätty}}^{-1}$).



KUVIO 5. Näytteen P30 metaanintuotto lisättyä kokonais-COD:tä kohden

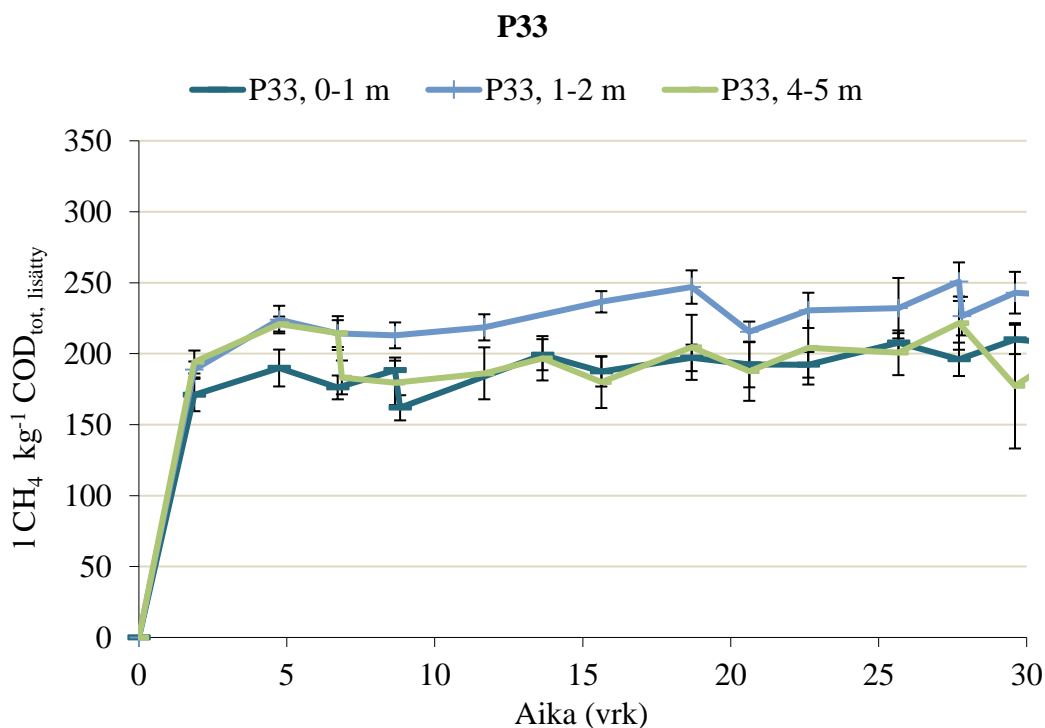
Kuviossa 6 on esitettynä näytteenottopisteen P31 syvyyksien 0-1 m, 3-4 m ja 5-6 m metaanintuotoista tehdyt kuvaajat. Syvyyden 0-1 m näytteen metaanintuotto on selkeästi muista syvyyksistä otettujen näytteiden metaanintuottoa alhaisempi. Syvyyksien 3-4 m ja 5-6 m näytteiden metaanintuotto vastaa melko hyvin näytteenottopisteen P30 metaanintuottoa (kuvio 5). Kuvion 6 mukaisesti noin 30 vuorokauden kohdalla näytteenottopisteen P31 syvyyden 0-1 m metaanintuotto on $150 \pm 15 \text{ l CH}_4 (\text{kgCOD}_{\text{tot, lisätty}})^{-1}$, syvyyden 3-4 m metaanintuotto on $245 \pm 40 \text{ l CH}_4 (\text{kgCOD}_{\text{tot, lisätty}})^{-1}$ ja syvyyden 5 – 6 m metaanintuotto on $280 \pm 20 \text{ l CH}_4 (\text{kgCOD}_{\text{tot, lisätty}})^{-1}$.



KUVIO 6. Näytteen P31 metaanintuotto lisättyä kokonais-COD:tä kohden

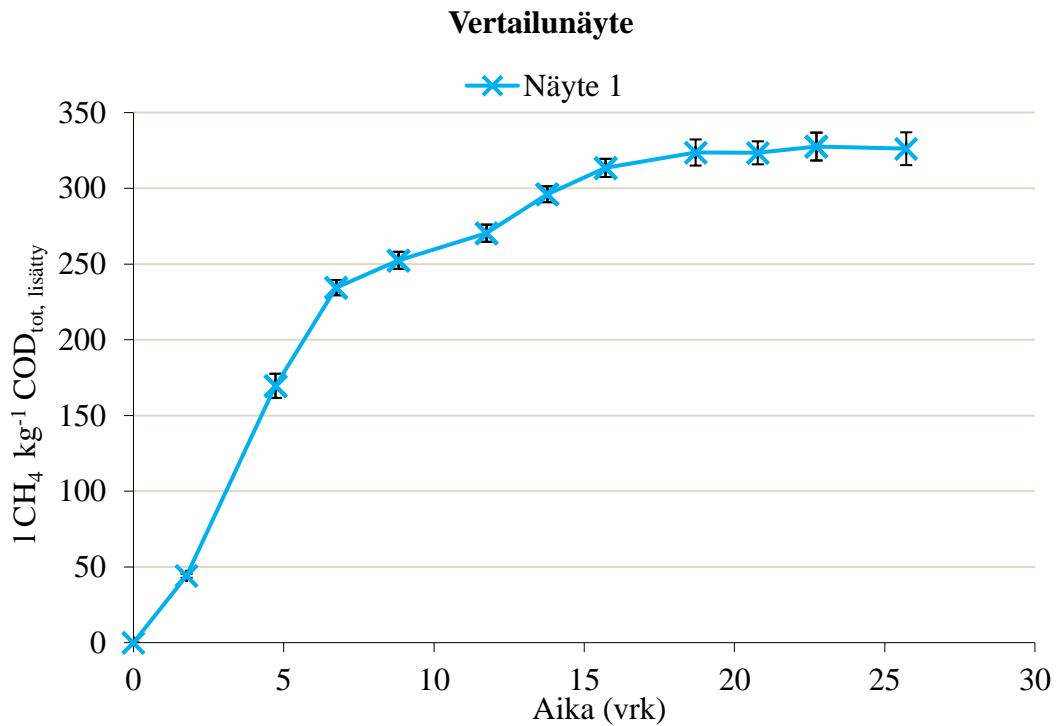
Kuviossa 7 on esitettynä näytteenottopisteen P33 syvyyksien 0-1 m, 1-2 m ja 4-5 m metaanintuotoista tehdyt kuvaajat. Syvyyden 4-5 m metaanintuotto on noin 30 vuorokauden kohdalla selkeästi alhaisempi kuin syvyyksien 0-1 m ja 1-2 m, ja vastaa melko hyvin pisteen P31 syvyyden 0-1 m metaanintuottoa (kuvio 6). Syvyyden 1-2 m metaanintuotto puolestaan vastaa hyvin pisteen P30 metaanintuottoja (kuvio 5). Kuvion 7 mukaisesti noin 30 vuorokauden kohdalla pisteen P33 syvyyden 0-1 m metaanintuotto on $210 \pm 10 \text{ l CH}_4 (\text{kgCOD}_{\text{tot, lisätty}})^{-1}$, syvyyden 1-2 m metaanintuotto on $245 \pm 15 \text{ l CH}_4 (\text{kgCOD}_{\text{tot, lisätty}})^{-1}$ ja syvyyden 4-5 m metaanintuotto on $175 \pm 45 \text{ l CH}_4 (\text{kgCOD}_{\text{tot, lisätty}})^{-1}$.

Kaikkien nollakuitusedimentin näytteenottopisteiden näytteiden metaanintuoton keskiarvo on $225 \pm 20 \text{ l CH}_4 (\text{kgCOD}_{\text{tot, lisätty}})^{-1}$. Kuvioista 5, 6 ja 7 voidaan havaita nollakuitusedimentin metaanintuoton olevan lähes maksimissa jo viiden ensimmäisen päivän kohdalla, eli nollakuitusedimentti on helposti hajoavaa.



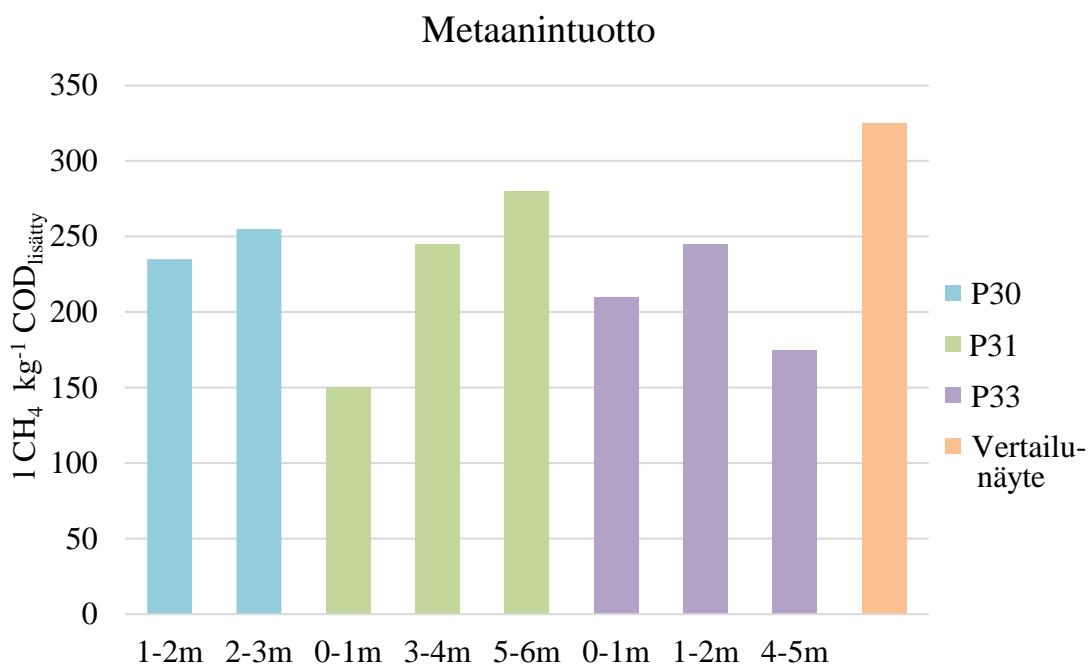
KUVIO 7. Näytteen P33 metaanintuotto lisättyä kokonais-COD:tä kohden

Vertailunäytteen metaanintuotto on esitettyinä kuviossa 8 olevassa kuvaajassa. Noin 26 päivän kohdalla vertailunäytteen metaanintuotto on $325 \pm 10 \text{ l CH}_4 (\text{kgCOD}_{\text{tot, lisätty}})^{-1}$. Kuviossa 8 havaitaan vertailunäytteen metaanintuoton olevan hieman hitaampaa kuin nollakuitusedimentissä, vertailunäytteen metaanintuotto nousee maksimiarvoonsa vasta 20 vuorokauden kohdalla. Vertailunäytteen panoskokeet aloitettiin myöhemmin kuin nollakuitusedimentin panoskokeet, jonka vuoksi ympin aktiivisuudessa on saattanut olla eroja, joka vaikuttaa metaanin muodostumiseen.



KUVIO 8. Vertailunäytteen metaanintuotto lisättyä kokonais-COD:tä kohden

Kuviossa 9 on esitettyä nollakuitusedimenttinäytteiden ja vertailunäytteen metaanintuotot noin 30 vuorokauden kohdalla. Kuten kuviossa nähdään, vertailunäytteen metaanintuotto on nollakuitusedimenttinäytteiden metaanintuottoa suurempaa. Näytteenotto-pisteittäin metaanintuotto vaikuttaa olevan suurempaa syvemmillä otetuissa näytteissä, lukuun ottamatta pisteen P33 syvyyden 4-5 m metaanintuottoa, joka on selkeästi alhaisempi kuin saman pisteen muista syvyyksistä otettujen näytteiden metaanintuotto.



KUVIO 9. Nollakuitusedimenttinäytteiden ja vertailunäytteen metaanintuotot lisättyä kokonais-COD:tä kohden

4.2 Orgaanisen aineen hajoaminen panoskoikeissa

Taulukossa 6 on esitettyä kemiallisen hapen kulutuksen tulokset ennen panoskoikeita ja niiden jälkeen sekä liukoisen COD-vähenemä prosentteina. Kaikkien panospullojen COD:t lopussa olivat noin 0,4-0,5 g/l ja sCOD-vähenemät olivat kaikissa panospulloissa yli 90 %, paitsi pisteen P31 syvyyden 0-1 m näytteen sCOD-vähenemä oli vain 80 %.

TAULUKKO 6. Näytteiden kemiallisen hapen kulutukset ja liukoisen COD-vähenemät

sCOD (g/l)	P30 1-2m	P30 2-3m	P31 0-1m	P31 3-4m	P31 5-6m	P33 0-1m	P33 1-2m	P33 4-5m	Vertailu- näyte
Alussa	5,9	6,2	2,3	9,1	12,7	5,8	5,4	5,9	8,3
Lopussa	0,5	0,5	0,5	0,4	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4
Vähenemä %	91,7	91,5	80,0	95,5	96,2	92,0	90,8	91,5	95,0

Panoskoikeiden lopettamisen jälkeen pulloista mitattiin haihtuvat rasvahapot panospullojen toiminnan tarkistamiseksi. Nollakuitusedimenttinäytteissä eikä vertailunäytteessä ei havaittu lainkaan haihtuvia rasvahappoja (VFA). Panoskoikeiden jälkeen pulloista mitat-

tiin pH:t. Nollakuitusedimenttien pH:t olivat välillä 6,8-7,1, ja vertailunäytteen pH:t välillä 6,9-7,5. Näytteiden pH:t olivat lähellä neutraalia, joka tarkoittaa, ettei pulloihin ollut kertynyt yhdisteitä, kuten haihtuvia rasvahappoja, jotka alentaisivat pH:ta aiheuttaen inhibitiota.

5 POHDINTA

Liukoisen kemiallisen hapen kulutuksen vähenemät olivat kaikkien panoskokeiden jälkeen yli 90 %, paitsi pisteen P31 syvyyden 0-1 m sCOD-vähenemä oli 80 % (taulukko 6). Kirjallisuudessa raportoidut korkeimmat COD-vähenemät teknisen sellun tiivistyneistä virtauksista on 75-90 % ja paperitehtaan jätevesillä 60-80 % (Meyer & Edwards 2014, 321). Tähän verrattuna opinnäytetyössä saadut sCOD-vähenemät ovat siis todella hyviä. Tämä kertoo lähes kaiken orgaanisen aineen hajonneen panoskokeiden aikana. Haihtuvia rasvahappoja (VFA) ei havaittu missään panospulloissa kokeiden jälkeen. Tämä tarkoittaa sitä, että panospullot ovat toimineet hyvin, sillä niihin ei ole kertynyt välituotteita, vaan kaikki välituotteet ovat muuttuneet metaaniksi ja hiilidioksidiksi. Tämä viittaa siihen, että ympin ja substraatin suhde on ollut hyvä, sillä panospulloissa ei ole ollut ainakaan ylikuormitusta. Panospullojen pH:t olivat kokeiden loputtua 6,8-7,5, eli lähellä pH:ta 7,0-8,2, johon pullot säädettiin kokeiden alussa. Tämä vahvistaa, ettei pulloihin ole kertynyt haihtuvia rasvahappoja, sillä pullojen pH:t eivät ole alentuneet merkittävästi. Mikäli pullojen pH:t olisivat alentuneet huomattavasti, kaikki mikrobit eivät olisi toimineet kunnolla, eikä metaania olisi muodostunut niin paljoa.

Keskiarvo nollakuitusedimentin nestejakeen metaanintuotolle on $225 \pm 20 \text{ l CH}_4 \text{ (kgCOD}_{\text{tot, lisätty}})^{-1}$. Pienin metaanintuotto saatiin pisteen P31 syvyyden 0-1 m näytteestä metaanintuoton ollessa vain $150 \pm 15 \text{ l CH}_4 \text{ (kgCOD}_{\text{tot, lisätty}})^{-1}$, ja suurin saman pisteen näytteestä 5-6 m syvyydeltä metaanintuoton ollessa jopa $280 \pm 20 \text{ l CH}_4 \text{ (kgCOD}_{\text{tot, lisätty}})^{-1}$ (kuvio 6). Syvemmällä oleva näyte on ollut kauemmin sedimentoituneena, jolloin se on ehtinyt hajota enemmän kuin nollakuitusedimenttikerroksen pinnassa oleva näyte. Enemmän hajonneessa näytteessä on siis todennäköisesti enemmän helposti hajoavia rasvahappoja, joista metaania muodostuu.

Vertailunäytteellä saatiin metaanintuotoksi $325 \pm 10 \text{ l CH}_4 \text{ (kgCOD}_{\text{tot, lisätty}})^{-1}$ (kuvio 8). Vertailunäytteeseen verrattuna nollakuitusedimentin nestejakeen metaanintuotto $225 \pm 20 \text{ l CH}_4 \text{ (kgCOD}_{\text{tot, lisätty}})^{-1}$ on todella hyvä. Vertailunäytteen metaanintuotto kertoo kyseisellä ympillä saadun parhaan mahdollisen metaanintuoton, sillä siihen on lisätty metaanintuotossa toimiville mikrobeille tarpeellisia ravinteita ja helposti hajoavia rasvahappoja substraatiksi. Metaanintuoton teoreettinen maksimi on $350 \text{ l CH}_4 \text{ (kgCOD}_{\text{lisätty}})^{-1}$ (Kymäläinen 2015b, 29). Tähän verrattuna nollakuitusedimentin nestejakeiden metaanin-

tuottopotentialit ovat hyviä. Parhaimmillaan päästään hyvinkin lähelle teoreettista maksimituotantoa, esimerkiksi pisteen P31 syvyyden 5-6 m näytteen metaanintuotto on $280 \pm 20 \text{ l CH}_4 (\text{kgCOD}_{\text{tot, lisätty}})^{-1}$ (kuvio 6). Suuren metaanintuoton perusteella voidaan olettaa nollakuitusedimentin nestejakeessa olevan orgaanisen aineen olevan helposti hajotettavissa metaaniksi.

Kuvion 9 mukaisesti nollakuitusedimentin nestejakeen metaanintuotto on tasaisinta eri syvyyksien välillä pisteessä P30, ja epätasaisinta pisteessä P31. Tämä voi osin johtua siitä, että pisteestä P30 tutkittiin metaanintuottopotentialia vain kahdesta eri syvyydestä, kun pisteistä P31 ja P33 tutkittiin metaanintuottopotentialia kolmesta eri syvyydestä. Myöskään pisteen P30 syvyyksien ero ei ole yhtä suuri kuin ero pisteen P31 syvyyksien välillä. Näytteenotuspisteittäin metaanintuotto kasvaa mitä syvemältä näyte on otettu, lukuun ottamatta pisteen P33 syvyyden 4-5 m metaanintuottoa (kuvio 9). Myös kokonaisuutena metaanintuotto kasvaa mitä syvemältä näyte on otettu, lukuun ottamatta pisteen P31 syvyyden 2-3 m ja pisteen P33 syvyyden 4-5 m metaanintuottoja.

Nollakuitusedimentin nestejakeen panospulloihin ei lisätty lainkaan ravinneaineita, joten ravinnelisyksellä saataisiin todennäköisesti vielä parempi metaanintuotto, kun kaikilla reaktiossa toimivilla mikrobeilla olisi tarvittavat ravinteet ja hivenaineet optimaalisen toiminnan takaamiseksi (Angelidaki ym. 2009, 930). Ravinneaineiden lisäämisen vaikutusta metaanintuottoon voisi jatkossa tutkia useammalla eri ravinneainekoostumuksella. Tällöin voitaisiin saada tuotettua nollakuitusedimentin nestejakeesta vielä enemmän metaania. Koetta varten tulisi tutkia mitä yhdisteitä nollakuitusedimentin nestejake ja käytettävä ympäristö sisältävät, jotta saadaan lisättyä sopiva määrä ravinteita ja hivenaineita siten, etteivät ne kuitenkaan inhiboi reaktiota. Nollakuitusedimentin nestejakeesta voisi jatkossa suorittaa myös jatkuvatoimisia metaanintuottotestejä, esimerkiksi UASB reaktoreilla (up flow anaerobic sludge blanket reactor), jotka sopivat erityisesti jätevesien metaanintuottoon. Jatkuvatoimisessa reaktorissa käytettävän nollakuitusedimentin nestejakeen määrä olisi suurempi, jolloin saataisiin mahdollisesti tarkempia tuloksia.

Nollakuitusedimentti tulisi erottaa kiintoaineksi ja nestejakeeksi, jotta nestejakeesta voitaisiin tuottaa metaania. Näin ollen nollakuitusedimentistä jäisi kiintoainetta, jonka hyötykäyttöä voisi tutkia esimerkiksi maanparannusaineena tai täyttömaana. Aiempien tutkimusten perusteella myös nollakuitusedimentistä sellaisenaan pystytään tuottamaan me-

taania tuotolla 180-210 l CH₄ (kgVS)⁻¹ (Lahtinen 2017). Nollakuitusedimentin nestejakeen metaanintuotannosta jäisi yli mädätysjäännöstä, joka koostuu käytännössä prosessissa muodostuneesta mikrobibiomassasta ja ympäristössä olevasta hajoamattomasta materiaalista. Tätä mädätysjäännöstä voisi käyttää esimerkiksi lannoitteena tai maanparannusaineena (Kinnunen & Rintala 2015, 18).

Nollakuitusedimentin nestejakeen metaanintuottopotentialiaali on hyvä verrattuna vertailunäytteen metaanintuottopotentialiin. Kirjallisuudessa raportoituun puhdistamolietteen metaanintuottopotentialiaaliin 188-214 l CH₄ (kgCOD)⁻¹ verrattuna nollakuitusedimentin nestejakeen metaanintuottopotentialiaali on erittäin hyvä (Astals ym. 2013, 6033). Etenkin syvemmältä nollakuitusedimentistä otetuista näytteistä voitaisiin saada muodostettua metaania suuriakin määriä. Tämän opinnäytetyön perusteella metaanintuotto on hyvää ilman ravinneainelisäyksiä, mutta on mahdollista, että tietyillä ravinneainelisäyksillä saataisiin vielä parempi metaanintuottopotentialiaali nollakuitusedimentin nestejakeelle. Nollakuitusedimentin nestejake sopisi hyvin metaanintuotantoon, sillä se on nopeasti ja helposti hajoavissa. Lisäksi näin saataisiin hyötykäyttöön myös erikseen nollakuitusedimentin kiintoaine, sekä metaanintuotossa muodostunut mädätysjäännös.

LÄHTEET

- Angelidaki, I., Alves, M., Bolzonella, D., Borzacconi, L., Campos, J.L., Guwy, A.J., Kalyuzhnyi, S., Jenicek, P. & van Lier, J.B. 2009. Defining the biomethane potential (BMP) of solid organic wastes and energy crop: a proposed protocol for batch assays. *Water Science & Technology* 59 (5), 927-934.
- Appels, L., Baeyens, J., Degreve, J. & Dewil, R. 2008. Principles and potential of the anaerobic digestion of water-activated sludge. *Progress in Energy and Combustion Science* 34 (6). 755-781.
- Astals, S., Esteban-Gutiérrez, M., Fernández-Arévalo, T., Aymerich, E., García-Heras, J.L. & Mata-Alvarez, J. 2013. Anaerobic digestion of seven different sewage sludges: A biodegradability and modelling study. *Water Research* 47 (16), 6033-6043.
- Autiola, M. & Holopainen, M. 2016. 0-kuidun pilaantuneisuustutkimus. Tutkimusraportti. Ramboll Finland Oy.
- Bajpai, P. 2010. *Environmentally Friendly Production of Pulp and Paper*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
- Bayr, S. & Rintala, J. 2012. Thermophilic anaerobic digestion of pulp and paper mill primary sludge and co-digestion of primary and secondary sludge. *Water Research* 46 (15). 4713-4720.
- Fardim, P. 2011. *Papermaking science and technology: Book 6, Chemical pulping. Part 1, Fibre chemistry and technology. 2. painos*. Helsinki: Finnish Paper Engineers' Association/Paperi ja Puu Oy.
- van Haandel, A. & van der Lubbe, J. 2007. *Handbook biological waste water treatment. Design and optimization of activated sludge system*. Leidschendam: Quist Publishing.
- Holliger, C., Alves, M., Andrade, D., Angelidaki, I., Astals, S., Baier, U., Bougrier, C., Buffière, P., Carballa, M., de Wilde, V., Ebertseder, F., Fernández, B., Ficara, E., Fotidis, I., Frigon, J.-C., Fruteau de Laelos, H., Ghasimi, D.S.M., Hack, G., Hartel, M., Heerenklage, J., Sarvari Horvath, I., Jenicek, P., Koch, K., Krautwald, J., Lizasoain, J., Liu, J., Mosberger, L., Nistor, M., Oechsner, H., Oliveira, J.V., Paterson, M., Pauss, A., Pommier, S., Porqueddu, I., Raposo, F., Ribeiro, T., Rüscher, F., Strömberg, S., Torrijos, M., van Eckert, M., van Lier, J., Wedwitschka, H. & Wierinck, I. 2016. Towards a standardization of biomethane potential tests. *Water Science & Technology* 74 (11). 2515-2522.
- Kamali, M., Gameiro, T., Costa, M.E.V. & Capela, I. 2016. Anaerobic digestion of pulp and paper mill wastes – An overview of the developments and improvement opportunities. *Chemical Engineering Journal* 298 (1). 162-182.
- Khanal, S.K., Surampalli, R.Y., Zhang, T.C. & Kao, C.M. 2010. *Bioenergy and Biofuel from Biowastes and Biomass*. Reston, VA: American Society of Civil Engineers.
- Khoiyangbam, R.S., Gupta, N. & Kumar, S. 2011. *Biogas Technology: towards sustainable development*. New Delhi: The Energy and Resources Institute.

Kinnunen, V. & Rintala, J. 2015. Biokaasualan monet mahdollisuudet. Teoksessa Kymäläinen, M. & Pakarinen, O. (toim.) Biokaasuteknologia. Raaka-aineet, prosessointi ja lopputuotteiden hyödyntäminen. Suomen Biokaasuyhdistys ry. Forssa: Forssa Print Oy.

Kymäläinen, M. 2015a. Anaerobinen hajoaminen ja sen hallinta biokaasureaktorissa. Teoksessa Kymäläinen, M. & Pakarinen, O. (toim.) Biokaasuteknologia. Raaka-aineet, prosessointi ja lopputuotteiden hyödyntäminen. Suomen Biokaasuyhdistys ry. Forssa: Forssa Print Oy.

Kymäläinen, M. 2015b. Biokaasutuotannon raaka-aineet. Teoksessa Kymäläinen, M. & Pakarinen, O. (toim.) Biokaasuteknologia. Raaka-aineet, prosessointi ja lopputuotteiden hyödyntäminen. Suomen Biokaasuyhdistys ry. Forssa: Forssa Print Oy.

Lahtinen, L. 2017. Selluteollisuuden nollakuitusedimentin hyödyntäminen biokaasuprosessissa. Tampereen teknillinen yliopisto. Kemian ja biotekniikan laboratorio. Diplomityö.

Litonjua, R. & Cvetkovski, I. (toim.) 2012. Biogas: production, consumption and applications. Energy Science, Engineering and Technology. New York: Nova Science Publishers, Inc.

Meyer, T. & Edwards, E.A. 2014. Anaerobic digestion of pulp and paper mill wastewater and sludge. *Water Research* 48 (18). 321-349.

Pokhrel, D. & Viraraghavan, T. 2004. Treatment of pulp and paper mill wastewater – a review. *Science of The Total Environment* 333 (1-3). 37-58.

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

Pöyry. 2007. Niemenranta. Ympäristöselvitykset. YIT Rakennus Oy. Tampere. <https://www.yumpu.com/fi/document/view/27035918/niemenranta-ymparistaselvitykset-tampereen-kaupunki/5>

Wellinger, A., Murphy, J.D., Baxter, D. & Braun, R. 2013. *The Biogas Handbook*. Elsevier Science. Cambridge, UK: Woodhead Publishing Limited.