



JÄÄTELÖTEOLLISUUDEN JÄTEVESIEN POTENTIAALI BIOKAASUN SYÖTTEENÄ

Laboratoriomittakaavan koe

Ammattikorkeakoulututkinnon opinnäytetyö

Insinööri (AMK), bio- ja elintarviketekniikka

Kevät 2024

Katja Heikkinen

Insinööri (AMK), bio- ja elintarviketekniikka

Tekijä Katja Heikkinen

Työn nimi Jäätelöteollisuuden jätevesien potentiaali biokaasun syötteenä

Ohjaajat Klaara Kannisto ja Milla Salmela

Tiivistelmä

Vuosi 2024

Tämän opinnäytetyön tavoitteena oli selvittää jäätelöteollisuuden jätevesien potentiaalia biokaasun syötteenä. Opinnäytetyö toteutettiin Hämeen ammattikorkeakoulun Bio-tutkimusyksikön koordinoimalle Teollisuusvesistä biokaasua ja arvokomponentteja- (Vesitar-) hankkeelle. Hankkeen tavoitteena oli löytää erilaisille teollisuusvesille soveltuvia kiertotaloutta edistäviä resurssiviisaita ja kustannustehokkaita käsittelymenetelmiä yhteistyöyritysten tarpeisiin. Vesitar-hanketta rahoittivat Euroopan aluekehitysrahasto (EAKR) sekä hankkeen kohderyhmään kuuluvat yhteistyöyritykset.

Opinnäytetyössä suunniteltiin ja toteutettiin Froneri Finland Oy:n Turengin jäätelötehtaan jätevesille laboratoriomittakaavan koe korkeakuormitteisilla bioreaktoreilla. Kokeella tutkittiin jäätelöteollisuuden jätevesien potentiaalia biokaasun tuotannon syötteenä. Tuloksien pohjalta selvitettiin jätevesien reaktorikäsittelyllä saavutettavaa metaanituottoa ja orgaanisen aineen poistotehoa. Lisäksi työssä arvioitiin jätevesien soveltuvuutta teollisuusmittakaavassa tuotetun biokaasun syötteenä ja käsittelyllä saavutettavaa energiantuottoa. Jäteveden rinnalla testattiin myös jäätelöteollisuuden sivuvirtavettä, mutta jätehierarkian mukaan sen arvokkaampi hyödynnys tapahtuu rehukäytössä ja ensisijaisesti tässä työssä tarkasteltiin jätevedellä saavutettuja tuloksia.

Laboratoriomittakaavan korkeakuormitteisilla reaktoreilla suoritetun kokeen tulosten perusteella jäätelöteollisuuden jätevedet todettiin olevan hyvin potentiaalisia syötteitä biokaasun tuottamiseen myös teollisuusmittakaavassa, edellyttäen kuitenkin huolellista prosessisuunnittelua ja laitteistojen valintaa sekä taloudellisen kannattavuuden lisäselvitystä. Kokeella osoitettiin, että korkeakuormitteisella reaktorilla pystytään poistamaan jäätelöteollisuuden jätevesistä yli 80 % syötetystä orgaanisesta aineksesta ja saavuttamaan kirjallisuudessa esitetty metaanituotto 0,1–0,3 m³ metaania (CH₄) syötettyä COD kiloa kohti. Jäätelöteollisuuden jätevesien rasvaisuuden havaittiin kuitenkin aiheuttava haasteita koereaktoreille ilman esikäsittelyä. Koereaktoreiden kuormituksessa päästiin kuitenkin kirjallisuudessa esitetylle teollisuusmittakaavan kuormitusalueelle mutta ei erityisen korkealle tasolle. Rasvapitoiset syötteet ovat biokaasutuotannon kannalta hyviä, mutta niiden erityispiirteet tulee huomioida prosessin suunnittelussa. Teollisuusmittakaavan korkeakuormitteista reaktorikäsittelyä suunniteltaessa on huomioitava myös, että jätevesien COD-pitoisuus on riittävän korkea ja tasattavissa ennen reaktoriin syöttämistä. Vesien rasvaisuuteen perustuen esikäsittelyn tarve ennen reaktoria on kokeen perusteella ilmeinen.

Avainsanat Teollisuusjätevesi, biokaasu, korkeakuormitteinen anaerobireaktori, metaani

Sivut 39 sivua ja liitteitä 9 sivua

The aim of this thesis was to investigate the potential of wastewater from the ice cream industry as a biogas feedstock. The thesis was implemented for the Industrial Water Biogas and Valuable Components (Vesitar) project coordinated by the Bio Research Unit of Häme University of Applied Sciences (HAMK). The aim of the project was to find resource-wise and cost-effective treatment methods suitable for different industrial waters that promote the circular economy for the needs of partner companies. The Vesitar project was funded by the European Regional Development Fund (ERDF) and the partner companies in the project's target group.

In the thesis, a laboratory-scale test with high-load test reactors was designed and implemented for the wastewater of Froneri Finland Oy's ice cream factory in Turenki. The experiment investigated the potential of ice cream industry wastewater as biogas feedstock and produced results on methane yield and organic matter removal efficiency achieved by wastewater reactor treatment. In addition, the suitability of wastewater as a feedstock for industrial-scale biogas and the energy production achieved by processing it were assessed. In addition to wastewater, side stream water from the ice cream industry was also tested, but according to the waste hierarchy, its more valuable utilization takes place in feed use, and the results achieved with wastewater were primarily examined in this work.

Based on the results of an experiment carried out with laboratory-scale high-rate reactors, wastewater from the ice cream industry was found to be a very potential feedstock for biogas production also on an industrial scale, subject to careful process design and equipment selection, as well as further study of economic viability. The experiment showed that a high-load reactor can remove more than 80 % of the injected organic matter from the ice cream industry's wastewater and achieve a methane yield of 0.1–0.3 m³ methane (CH₄) per kilogram of COD injected, as presented in the literature. However, the grease of wastewater from the ice cream industry was found to pose challenges to test reactors without pretreatment. However, the load on the experimental reactors reached the industrial-scale load range presented in the literature, but not at a particularly high level. Fat-rich feedstocks are good for biogas production, but their special characteristics must be considered when planning the process. When planning industrial-scale high-rate reactor treatment, it must also be considered that the COD content of wastewater is sufficiently high and can be levelled before feeding into the reactor. Based on the oiliness of the waters, the need for pre-treatment before the reactor is evident based on the test.

Keywords Industrial wastewater, biogas, high-rate reactor, methane

Pages 39 pages and appendices 9 pages

Sisällys

1	Johdanto	1
2	Työn tausta ja tutkimuskysymykset	2
3	Biokaasun tuotanto	3
3.1	Biokaasun tuotantoprosessi	4
3.2	Biokaasuprosessin hallinta ja toimintaolosuhteet	5
3.3	Jäätelöteollisuuden jätevedet korkeakuormitteisten reaktoreiden syötteenä..	7
3.4	Korkeakuormitteinen reaktoritekniikka jätevesille	10
4	Jäätelöteollisuuden jätevesien koeajo laboratoriomittakaavassa	13
4.1	Koelaitteisto	14
4.2	Koesuunnitelma ja koeajon toteutus	15
4.2.1	Jäte- ja sivuvirtavesien esikäsittely	18
4.2.2	Alku- ja loppuanalyysit	18
4.2.3	Koereaktoreiden ylösajo	21
4.2.4	Prosessin seuranta ja analyysit	22
4.2.5	Jäte- ja sivuvirtavesien koeajo	24
5	Tulokset ja niiden tarkastelu	24
5.1	Jäteveden metaanituotto, COD-poistuma ja kuormitus	25
5.2	Reaktorien toiminnan seuranta	29
5.3	Ravinteiden muutokset	31
5.4	Energiantuottopotentiali	33
6	Yhteenveto ja pohdinta	35
	Lähteet	37

Kuvat, taulukot ja kaavat

Kuva 1. Anaerobinen hajoamisprosessi vaiheittain	5
Kuva 2. UASB-reaktorin toimintaperiaate	11
Kuva 3. Laboratoriomittakaavan koereaktorit	14
Kuva 4. Koesuunnitelma.	16

Kuva 5. Oikealla jätevedestä ja vasemmalla sivuvirtavedestä siivilöinnillä poistettu kiintoaine.	18
Kuva 6. Granula ja neste erotettuna toisistaan reaktoreiden täytön helpottamiseksi. ...	21
Kuva 7. Jätevesireaktoreiden COD-poistuma, kuormitus ja metaanituotto poistunutta COD:ta kohti.....	26
Kuva 8. Jäteveden COD:n muutokset reaktorikäsittelyssä.	27
Kuva 9. COD-poistuma % ja metaanituotto syötteen COD:ta kohti skaalattuna lähemmäs teollisuuden mittakaavaa.	28
Kuva 10. Kokeella saavutetut metaanituotot ja teoreettiset metaanituotot yhteenvetona.	29
Kuva 11. Jätevesireaktoriin seuranta tulokset pH ja VFA.....	30
Kuva 12. Jätevesireaktoreiden syötteen ja poisteen alkaliteetin analyysitulokset.	31
Kuva 13. Jäteveden ravinne muutokset.	33
Kuva 14. Koeajon tulosten perusteella arvioitu vuosittainen energiantuottopotentiali jätevedelle.	34
Taulukko 1. Jäteveden ravinneanalyysien tulokset.	32
Kaava 1. Biokaasureaktorin orgaaninen kuormitus, OLR.	7
Kaava 2. Viipymäaika, HRT.	7
Kaava 3. Metaanin palamisreaktioyhtälö.....	12
Kaava 4. Poistuma % laskukaava.	16
Kaava 5. Metaanin virtauksen laskukaava.	17

Kaava 6. Metaanin tuoton laskukaava.	17
Kaava 7. Metaanin ominaistuoton laskukaava.	18
Kaava 8. Kokonais- ja ammoniumtypen korjauskertoimen kaava.....	20

Liitteet

Liite 1.	Aineistonhallintasuunnitelma
Liite 2.	Orgaanisen kuiva-aineen määrityksen tulokset
Liite 3.	Sivuvirtavesireaktoreiden COD-poistuma %, OLR ja metaanituotto poistunutta COD:ta kohti
Liite 4.	Sivuvirtavesireaktoreiden COD-poistuma % ja metaanituotto syötteen COD:ta kohti
Liite 5.	Sivuvirtaveden COD:n muutos
Liite 6.	Sivuvirtavesireaktoreiden seurannan analyysitulokset
Liite 7.	Sivuvirtaveden ravinnemuutokset
Liite 8.	Jäte- ja sivuvirtavesien sekä poisteiden pH
Liite 9	Sivuvirtaveden energiatuottopotentiali

1 Johdanto

Energian saatavuus ja hinta on muuttunut viime aikoina epävarmaksi, mikä on lisännyt voimakkaasti teollisuusyritysten kiinnostusta löytää uusia resurssiviisaita ratkaisuja, jotka lisäävät ravinnekierrätystä ja parantavat energiaomavaraisuutta (Eurooppa neuvosto, n.d.). Vihreä siirtymä vauhdittaa ekologisesti kestävästä kasvua ja siirtymistä vastuullisiin, vähähiilisiin sekä ympäristöystävällisiin ratkaisuihin, joilla vastataan myös yhteiskunnan, kuluttajien ja maapallon jatkuvasti kasvaviin vaatimuksiin. Teollisuusyritysten siirtyminen resurssitehokkaisiin toimintatapoihin tuottaa kustannussäästöjä ja tuo yrityksissä valmistetuille tuotteille lisäarvoa, joka parantaa yritystoiminnan kannattavuutta ja lisää alueellista elinvoimaa sekä kehittymistä. Kestävän kehityksen näkökulmasta tarkasteltuna tällä tavoin pystytään luomaan vankka kivijalka, jonka päälle rakentaa myös sosiaalisesti ja kulttuurisesti kestävä yhteiskunta. (Työ- ja elinkeinoministeriö, 2022; Ympäristöministeriö, n.d.; Valtiovarainministeriö, n.d.)

Elintarviketeollisuuden toiminnassa syntyy vuosittain paljon jätevesiä ja ne sisältävät korkeita pitoisuuksia orgaanisia yhdisteitä sekä ravinteita. Nämä korkeakuormitteiset jätevedet poikkeavat normaaleista asumajätevesistä, vaikka niiden käsittely on järjestetty usein kunnallisilla jätevedenpuhdistamoilla. (Vesilaitosyhdistys & Helsingin seudun ympäristöpalvelut, 2011, ss. 52–56) Teollisuuden korkeakuormitteisten jätevesien käsittelemiseen on mahdollista toteuttaa jätevedenpuhdistamon sijaan reaktoritekniikalla, jonka hapettomassa hajoamisprosessissa (Anaerobic Digestion, AD) pystytään poistamaan tehokkaasti orgaanista ainesta (Chong, ym., 2012). Anaerobisessa hajoamisprosessissa syntyy myös metaanipitoista biokaasua, joka on hyödynnettävissä esimerkiksi yrityksen sähkön ja lämmön tuotannossa (Suomen Biokierto ja Biokaasu ry, n.d.-b).

Opinnäytetyössä toteutettiin jäätelöteollisuuden jätevesille laboratoriomittakaavan koeajo korkeakuormitteisilla koereaktoreilla. Koeajolla tutkittiin jäätelöteollisuuden jätevesien potentiaalia biokaasun syötteenä ja tuotettiin tuloksia jätevesien reaktorikäsittelyllä saavutettavasta metaanituotosta, orgaanisen aineen poistotehosta sekä arviotiin teollisuusmittakaavassa käsittelyllä saavutettavaa energiantuottoa. Jäteveden rinnalla testattiin myös sivuvirtavettä. Jätehierarkian ensisijaisuusjärjestykseen perustuen sivuvirtaveden arvokkaampi ja ensisijainen hyödynnyks on rehukäyttö (EUR-Lex, n.d.). Tähän perustuen opinnäytetyö keskittyy ensisijaisesti jäätelöteollisuuden jäteveden potentiaaliin biokaasun syötteenä.

2 Työn tausta ja tutkimuskysymykset

Opinnäytetyön toimeksiantajana toimi Hämeen ammattikorkeakoulun (HAMK) Bio-tutkimusyksikkö ja työ toteutettiin Teollisuusvesistä biokaasua ja arvokomponentteja- (Vesitar-) hankkeelle. HAMK Bio-tutkimusyksikön koordinoimaa hanketta ja siihen liittyvää tutkimusta toteuttivat Hämeen ammattikorkeakoulun lisäksi Oulun yliopiston Kemiällisen prosessitekniikan tutkimusyksikkö ja LUT-yliopiston Erotustekniikan osasto. Hankkeeseen osallistui myös yrityksiä usealta teollisuuden alalta sekä käsittelyratkaisuja edustavia teknologiayrityksiä. Hankkeen tavoitteena oli kokeellisesti määrittää erilaisille elintarvike-, kaivos- ja metsäteollisuuden vesille soveltuvia kiertotaloutta edistäviä kustannus- ja resurssiviisaita käsittelymenetelmiä yhdessä yritysten kanssa. Käsittelyratkaisujen avulla tavoiteltiin arvokkaiden jakeiden talteenottoa ja kierrätystä esimerkiksi biokaasuksi ja mikrolevien avulla tuotetuiksi arvokomponenteiksi veden puhdistamisen lisäksi. Hankkeen rahoittajana toimi Euroopan aluekehitysrahaston (EAKR) ja lisäksi yhteistyöyrityksiä. (Hämeen ammattikorkeakoulu, n.d.)

Opinnäytetyö oli osa hankkeessa tutkittavaa isompaa kokonaisuutta, jossa tutkitaan myös mikrolevänkasvatusta erilaisissa teollisuusvesissä, ja sen yhdistämistä korkeakuormitteiseen reaktoritekniikkaan ravinteiden hyödyntämiseksi. Hankkeen tutkimussuunnitelman mukaan mikrolevät käyttävät ravintonaan sivuvirta- ja jätevesien sisältämiä ravinteita, jolloin mikrolevänkasvatuksen avulla jäteveden ravinteet pystytään keräämään talteen tehokkaasti. Korkeakuormitteinen reaktorikäsittely ei poista jäteveden ravinteita, mutta reaktorin läpi käynyt vesi toimii ravinnonlähteenä mikrolevien tuotannossa vielä energian talteenoton jälkeenkin. Ravinnekierätyksen lisäksi mikrolevät sitovat hiiltä itseensä käyttämänsä hiilidioksidin avulla. Kokonaisprosessilla tavoiteltu hyöty yhdistämällä reaktorikäsittely ja mikrolevänkasvatus on saattaa korkeakuormitteiset teollisuusvedet mahdollisimman puhtaksi ravinteista energian talteenoton lisäksi, jolloin vesiä ei enää luokiteltaisi asumisjätevesistä poikkeaviksi jätevesiksi tai ne puhdistuisivat jopa niin puhtaksi, että ne voitaisiin laskea ojaan. Levämassaa voidaan hyödyntää esimerkiksi lannoitteena, energiana ja ravintona sekä vieläkin arvokkaampina jakeina kuten erottamalla niistä jatkokäyttöön rasvahappoja, pigmenttejä ja proteiineja. (Vesitar-hankkeen tutkimussuunnitelma, 2023)

Opinnäytetyöllä vastataan seuraaviin tutkimuskysymyksiin

- Miten potentiaalisia jäätelöteollisuudessa syntyvät jätevedet ovat korkeakuormitteiseen reaktorikäsittelyyn?

- Mikä on korkeakuormitteisella käsittelyllä laboratoriomittakaavassa saavutettava orgaanisen aineen poistoteho, sitä vastaava metaanituotto ja kuormitettavuus jäätelöteollisuuden jätevedelle?
- Soveltuvatko jäätelöteollisuuden jätevedet reaktorikokeen perusteella teollisuusmittakaavan korkeakuormitteiseen reaktorikäsittelyyn?

3 Biokaasun tuotanto

Suomessa nykyisellään tuotetaan vuosittain noin 1 TWh biokaasua, vuoteen 2030 mennessä tavoitteena on nostaa kansallinen biokaasun tuotanto 4 TWh. Tuotannon kasvulla haetaan Suomen huoltovarmuuden kasvattamista ja parannetaan liikenteen, maatalouden sekä lisäksi jätteiden ja jätevesien hiilikädenjälkeä eli hiilidioksidipäästövähennyksiä. Vuoteen 2030 mennessä maatalouden sivuvirtojen ja elintarviketeollisuuden jätteiden ja sivuvirtojen on tavoite tuottaa energiaa 2 TWh verran, mikä tarkoittaa nykytilanteeseen verrattuna isoja investointeja erityisesti maatilan ja elintarviketeollisuuden syötteitä käsitteleviin laitoksiin, sillä nykyinen biokaasun tuotanto koostuu lähinnä puhdistamolietteitä ja biojätteitä käsittelevistä laitoksista. Biokaasutuotannon kasvu ja ravinnerikkaiden biomassavirtojen kulkeminen biokaasulaitosten kautta on merkittävässä asemassa edistämässä myös kansallista ravinteiden kierrätystä ja lannoiteomavaraisuutta. (Suomen Biokierto ja Biokaasu ry, n.d.-a)

Biokaasuprosessi biologisena prosessina käyttää orgaanista, eloperäistä ainesta pääasiallisena substraattina eli raaka-aineena. Erilaiset maataloudessa, yhdyskunnassa ja teollisuudessa syntyvät jätteet ja sivuvirrat koostuvat helposti hajoavista orgaanisista yhdisteistä, kuten rasvat, hiilihydraatit ja proteiinit, jotka hajotessaan tuottavat hapettomissa olosuhteissa varsin nopeasti ja vaivattomasti biokaasua. Teollisuudessa ja erilaisissa jalostusketjuissa syntyvät jätteet, jätevedet ja sivuvirrat ovat, myös kestävyiden kannalta ihanteellisia syötemateriaaleja hyödynnettäväksi biokaasun tuotantoon. Biokaasutuotto ja biokaasun metaanipitoisuus riippuu syötemateriaalin koostumuksesta, sillä erilaiset orgaaniset yhdisteet hajotessaan tuottavat eri määrän biokaasua, jonka koostumus myös vaihtelee syötteittäin. Biokaasun energiakäytön kannalta ihanteellisinta on tuottaa biokaasua raaka-aineista tai niiden seoksista, joiden tuottaman biokaasun metaanipitoisuus on mahdollisimman korkea. (Kymäläinen & Luostarinen, 2015, ss. 21–22)

Biokaasu on uusiutuvaa energiaa, jota voidaan käyttää sähkön ja lämmön tuotantoon fossiilisen maakaasun sijasta. Raakakaasu voidaan jalostaa biometaaniksi poistamalla siitä hiilidioksidi, epäpuhtaudet ja kosteus, jolloin puhdistetun biometaanin käyttömahdollisuudet

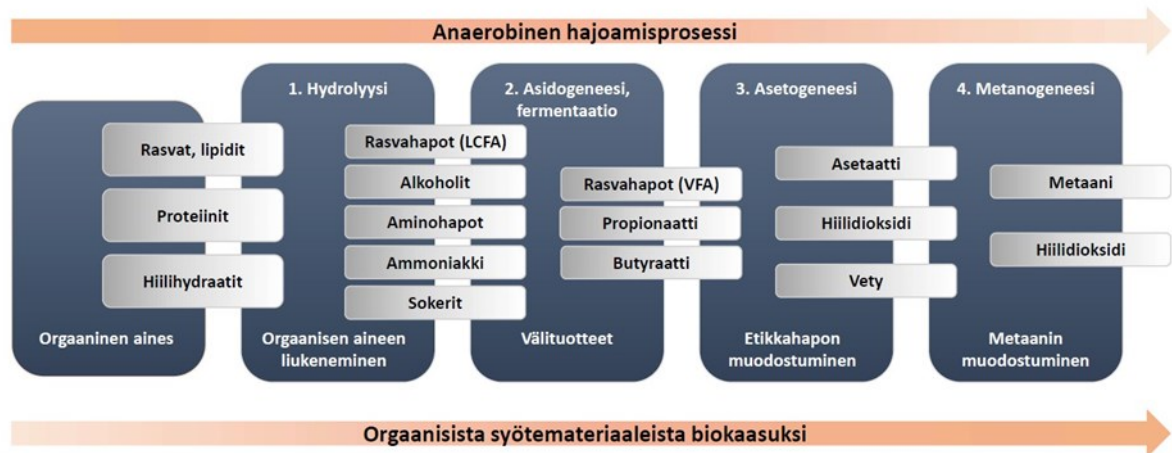
ovat laajemmat myös liikennepolttoaineena, teollisuudessa ja kaasuverkon kautta sähkön ja lämmöntuotannossa sekä myös sen ulkopuolella. Liikennepolttoaineeksi jalostettu biometaania myydään nesteytettynä (LBG) tai paineistettuna (CBG), jolloin sen varastointi ja kuljetus on helpompaa tiiviimmän olomuodon ansiosta. Fossiilisten polttoaineiden käytöstä pois pyrkiminen tuo voimakkaasti kasvavan tarpeen etenkin raskaan liikenteen ja teollisuuden käyttämän energian korvaamiseksi biokaasulla ja biometaanilla (Suomen Biokierto ja Biokaasu ry, n.d.-b)

Biokaasun energiasisältö on 6 kWh/m³ ja vastaavasti sähkönä 2 kWh/m³. Mikäli biokaasu puhdistetaan, on metaanin energiasisältö 10 kWh/m³. Biokaasun energiatuottoa ja kannattavuutta tarkasteltaessa on kuitenkin huomioitava, että vuositasolla biokaasutuottamiseen ja reaktorin sekä syötteiden lämmitykseen kuluu myös huomattava määrä energiaa. (Motiva Oy, n.d.-b, ss. 24–25)

3.1 Biokaasun tuotantoprosessi

Biokaasu on kaasuseos, joka syntyy hapettomassa prosessissa anaerobisten mikrobien hajottaessa biologista ainesta eli biomassaa, jonka mätänemisen loppuvaiheessa syntyy metaania (CH₄). Tämä prosessi on varsin tavallinen ja luonnollinen prosessi, sillä esimerkiksi soiden ja kosteikkojen hapettomissa olosuhteissa kasvimassojen hajotessa turpeeksi syntyy metaania (Ilmatieteen laitos, n.d.). Prosessissa syntyvän biokaasuseoksen laatu riippuu hajotettavasta biomassasta ja yleisimmin sisältää metaania 50–70 prosenttia ja hiilidioksidia (CO₂) 30–50 prosenttia sekä pieniä määriä muita epäpuhtauksia ja kosteutta. (Motiva, n.d.-a) Kuvassa 1 (s. 5) on kuvattu anaerobinen hajoamisprosessi, joka etenee monivaiheisesti ja kaikissa vaiheissa työskentelevien mikrobien toiminta on vahvasti kytköksissä koko prosessin etenemiseen ja metaanin muodostumiseen. Anaerobinen hajoamisprosessi jakautuu neljään päävaiheeseen: hydrolyysi, asidogeneesi, asetogeneesi ja metanogeneesi. (Khanal, 2008, ss. 29–30) Orgaanisen aineen isommat molekyylit pilkkoontuvat välivaiheiden kautta pienemmiksi molekyyleiksi, ja jäljelle jää lopulta hajoamaton biomassa sekä biokaasu. Biokaasureaktorin toimintaa ja olosuhteita kontrolloimalla pystytään luomaan optimaaliset olosuhteet anaerobisen hajoamisprosessin etenemiselle ja biokaasuntuotolle.

Kuva 1. Anaerobinen hajoamisprosessi vaiheittain (mukailten Khanal, 2008, s. 29; ks. myös Kymäläinen, 2015, s. 60).



3.2 Biokaasuprosessin hallinta ja toimintaolosuhteet

Biokaasu syntyy syötemateriaalin kuiva-aineen (TS) sisältämän orgaanisen kuiva-aineen (VS) hajotessa. Syötteen VS/TS-suhde määrittää onko biokaasun tuotanto kyseisistä materiaaleista järkevää. Suhteen kasvaessa, havaitaan syötteen orgaanisen aineen pitoisuuden olevan korkeampi ja käyttö biokaasuprosessiin kannattavampaa. Hyvin vesipitoisten syötteiden kuten jätevesien kuiva-aineen määrä on usein hyvin pieni ja orgaaninen aines veteen liuenneessa muodossa, jolloin orgaanisen aineen analysoimiseksi voidaan käyttää COD:n määrittystä eli kemiallista hapenkulutusta (Chemical Oxygen Demand), joka kuvaa orgaanisen aineen hajoamiseen kuluvan hapen (O_2) määrää. Biokaasuprosessiin sopivien syötteiden analysoinnissa määritetään usein typpi (N) ja hiili (C) sekä näiden suhde, fosfori (P), pH ja metaanituottoa voidaan testata kokeellisesti. (Kymäläinen & Luostarinen 2015, ss. 22–25) Syötteiden hajoamisen nopeuttamiseen ja biokaasuntuoton parantamiseen voidaan käyttää myös erilaisia fysikaalisia, kemiallisia ja biologisia esikäsittelymenetelmiä sekä lisäravinnelisyksiä (Jaakkola & Luostarinen, 2015, ss. 56–57).

Biokaasureaktorissa hajoamiselle pyritään luomaan optimaaliset olosuhteet ja tapahtuvaa hajoamisprosessia tarkkaillaan sekä ohjataan, jotta saavutetaan mahdollisimman suuri ja tasainen biokaasutuotto. Kaikilla hajoamisprosessin mikrobeilla on oma optimilämpötila ja -pH-alue, jossa ne toimivat ja jakaantuvat aktiivisesti. Anaerobisen biokaasuprosessin lämpötila asetetaan useimmiten mesofiilisten mikrobien 35–40 °C ja termofiilisten mikrobien 55 °C välille. Prosessin pH asettuu useimmiten syötemateriaalin mukaan omalle tyypilliselle

alueelle mutta tarvittaessa se säädetään kaikissa hajoamisvaiheissa toimivien mikrobin toiminta-alueelle neutraalin pH:n tuntumaan, yleensä välille 6,8–8,2. (Khanal, 2008, ss. 13, 43) Anaerobisessa hajoamisessa energiaa ei vapaudu lämpönä kuten aerobisessa hajoamisessa, vaan energia sitoutuu metaaniin. Käytännössä tämä tarkoittaa ulkoisen lämmityksen ja eristyksen järjestämistä biokaasuprosessiin. (Kymäläinen, 2015, s. 64)

Reaktorin puskurointikykyä ilmaistaan alkaliteettiarvolla, joka kuvaa reaktorin kykyä neutraloida happoja ja estää pH:n vaihtelut. Puskurointikykyyn vaikuttaa myös hajoamisprosessissa syntyvän hiilidioksidin liukeneminen veteen, joka muodostaa hiilihappoa, joka ionisoituessaan bikarbonaatiksi, ja siitä edelleen liuetessaan prosessissa syntyvien yhdisteiden kanssa lisää kykyä neutraloida hajoamisprosessissa syntyviä happoja eli haihtuvia rasvahappoja (VFA). Hajoamisprosessin voidaan havaita olevan epätasapanotilassa, jos VFA-arvot kohoavat ja alkaliteettiarvo laskee, vaikka pH ei olisi muuttunut. Tarvittaessa pH:n säätö on mahdollista toteuttaa kemikaalein, jos syötemateriaalien pH on hyvin erilainen kuin prosessin optimi-pH. Alkaliteettiarvot voivat olla hyvinkin erilaisia erilaisissa prosesseissa mutta tasaisen hajoamisen ja prosessin toimivuuden takaamiseksi on suositeltavaa, että VFA/alkaliteetti-suhde olisi alle 0,25 (Khanal, 2008, ss. 47–55)

Biokaasuprosessiin syötteiden mukana tulevat tai niiden hajoamisessa syntyvät inhiboivat ja toksiset aineet sekä yhdisteet häiritsevät hajoamisprosessia ja biokaasuntuottoa. Raja-arvoja näille kaikille on vaikea määrittää, sillä monet niistä ovat mikrobeille myös tarpeellisia ravinteita ja hivenaineita sekä prosessissa syntyviä hajoamistuotteita. Mikrobit voivat myös adaptoitua eli sopeutua pikkuhiljaa inhibiittoreiden nouseviin pitoisuuksiin. Antibiootit ja erilaiset desinfiointi aineet, jota elintarviketeollisuudessakin käytetään, on tarkoitettu tuhoamaan mikrobeja, jolloin ne ovat haitallisia myös biokaasureaktorin mikrobeille. Yleisiä inhibitiota aiheuttavia ja seuranta vaativia hajoamisprosessissa syntyviä yhdisteitä ovat ammoniakki, rikkivety ja pitkä- ja lyhytketjuiset rasvahapot (LCFA ja VFA). LCFA-inhibitio on tyypillinen riski rasvapitoisia syötteitä käytettäessä, jotka hajoavat pitkäketjuisiksi rasvahapoiksi. Hajoaminen voi alkaa jopa ennen reaktoriin syöttämistä. Myös lyhytketjuiset rasvahapot suurina pitoisuuksina aiheuttavat inhibitiota. (Kymäläinen, 2015, ss. 67–71)

Biokaasuprosessin hallinnan työkaluna optimaalisten syötteiden ja olosuhteiden lisäksi käytetään reaktorin orgaanista kuormitusta (Organic Loading Rate, OLR) ja viipymäaika (Hydraulic Retention Time, HRT), jotka on määritelty usein kokeellisesti jo prosessin suunnitteluvaiheessa. Molemmat vaihtelevat reaktorityypin ja käytettävien syötteiden mukaan. (Khanal, 2008, ss. 9–12) OLR ilmaisee yhden vuorokauden aikana reaktorin

toimintatilavuutta kohden syötettyä orgaanisen aineen määrää ja se lasketaan kaavalla 1 (s. 7).

Kaava 1. Biokaasureaktorin orgaaninen kuormitus, OLR.

$$OLR = \frac{\text{sisään virtaus} \times \text{orgaaninen kuiva} - \text{aines}}{\text{reaktorin tilavuus}}$$

Sopivaan kuormitukseen vaikuttavat olosuhteet, syötemateriaalit, mikrobien toimintakyky ja niiden adaptoituminen ympäröiviin olosuhteisiin ja syötteisiin. (Kymäläinen, 2015, ss. 72–73) HRT ilmaisee sitä, kuinka kauan kestää reaktorin koko tilavuuden korvautuminen uudella syötteellä. HRT lasketaan kaavalla 2 (s. 7).

Kaava 2. Viipymäaika, HRT.

$$HRT = \frac{\text{reaktorin tilavuus}}{\text{syötetyn syötteen tilavuus}}$$

Jätevesien viipymä voi olla suhteellisen lyhyt käytettävän reaktoriteknikan sekä jätevesiin liuenneen orgaanisen aineen ansiosta, jolloin hajoaminen ja biokaasutuotto tapahtuu nopeasti. OLR ja HRT ovat kytköksissä toisiinsa ja esimerkiksi korkeakuormitteisissa reaktoreissa, joissa kuormitus on korkea, syötteen käsittely tapahtuu lyhyellä viipymäajalla. (Kymäläinen, 2015, ss. 74–75)

3.3 Jäätelöteollisuuden jätevedet korkeakuormitteisten reaktoreiden syötteenä

Elintarviketeollisuudessa syntyvät jätevedet sisältävät paljon orgaanista ainesta ja raaka-aineista jäteveteen päätytty hiilihydraatteja, proteiineja ja rasvoja, erilaisia pesuaineita, suoloja, sekä säilöntä- ja desinfiointiaineita. Näille vesille on tyypillistä korkea biologinen hapenkulutus (Biological Oxygen Demand, BOD) ja COD, kiintoaine, fosfori- ja typpipitoisuus sekä pH:n vaihtelu (Suomen vesilaitosyhdistys, 2011, s. 52). Elintarviketeollisuudessa syntyvien jätevesien määrä ja laatu vaihtelee sen mukaan millä elintarviketeollisuuden alalla yritys toimii, ja toimiiko yritys esimerkiksi kausiluontoisesti. Esimerkiksi juoma- ja leipomoteollisuuden tuottama jäteveden määrä voi olla paljon pienempi, kuin mitä talousveden tarve, sillä tuotteisiin sitoutuu huomattava määrä vettä. Toisaalta kuivattavien tai muuten konsentroitavien tuotteiden valmistuksessa jäteveden määrä voi ylittää tarvittavan

talousveden määrän tuotteista haihtuvan veden vuoksi. Yleisesti elintarviketeollisuudessa syntyvät jätevedet ovat peräisin raaka-aineiden käsittelystä ja laitteistojen sekä tilojen pesuista. Monien elintarvikeyritysten jätevedet voidaan myös rinnastaa asumisjätevesiin. Vaihtelu alojen välillä on kuitenkin suurta, ja esimerkiksi rasvaisten tai paljon veteen irtoavaa orgaanista kiintoainesta päästävien raaka-aineiden käsittely, ja niistä tuotteiden tuottaminen voi nostaa jäteveden orgaanisen aineen pitoisuutta ja rasvaisuutta hyvin korkeaksikin, jolloin jätevedet poikkeavat normaaleista asumajätevesistä. (Maa- ja metsätalousministeriö, 2014, s. 11)

Kunnallisten jätevedenpuhdistamojen toimivuuden optimoimiseksi viemäriin johdettaville poikkeavien teollisuusjätevesien sisältämille aineille on asetettu raja-arvot. Esimerkiksi Helsingin seudun ympäristöpalvelut (HSY) on asettanut Viikinmäen ja Blominmäen jätevedenpuhdistamoille johdettaville elintarviketeollisuuden jätevesille seuraavat raja-arvot: pH-luku 6–11, kiintoaine 500 mg/l, rasva 150 mg/l sekä lisäksi tapauskohtaisesti BOD, jolla voidaan myös ilmaista orgaanisen aineen määrää vedessä. (HSY, n.d.-a). Orgaanisen aineen määrää vedessä ilmaisee myös COD. Vesistöjä rehevöittävästä ravinteista fosfori (P) ja typpi (N) ovat yleisesti tehtäviä analyyseja jätevesille, ja joiden poistamiseen myös jätevedenpuhdistamonprosessit perustuvat orgaanisen aineenpoiston lisäksi. Vesistä analysoidaan usein myös sähkönjohtavuus, jolla mitataan erilaisten liuenneiden suolojen määrää ja sitä pidetään jäteveden suolapitoisuuden mittarina (Oravainen, 1999, s. 10). Jätevesistä perittävät maksut ja tarkkailuveloitteet sekä raja-arvot ovat yrityskohtaisia ja ne on sovittu teollisuusjätevesisopimuksessa kunnallisen puhdistamon kanssa sekä ympäristöluvassa. Jätevesimaksun suuruus määräytyy viemäriverkostoon johdettavan jäteveden määrän ja laadun perusteella. (HSY. n.d.-b; HSY. n.d.-c). Jätevesien käsittelyä ja niille asettuja vaatimuksia ohjaavat:

- Ympäristösuojelulaki 527/2014
- Valtioneuvoston asetus ympäristönsuojelusta 713/2014
- Vesihuoltolaki 119/2001

Jätevedenpuhdistamon käyttämän aerobisen eli hapellisen käsittelyn ja etenkin ilmastusvaiheen energiantarve on huomattava. Energiantarve kasvaa, kun jäteveden orgaaninen kuormituskin kasvaa. Jätevesien puhdistaminen aerobisella käsittelyllä kuluttaa 75 prosenttia enemmän sähköä kuin anaerobinen käsittelytekniikka. Siirtymällä käyttämään anaerobisia käsittelytekniikoita on EU:n tasolla mahdollista pienentää vuosittain noin 32 TWh sähkökulutusta. EBA:n (European Biogas Association) työryhmä on selvittänyt teollisuuden jätevesistä saavutettavissa olevaa biokaasun tuotantopotentiaalia teollisuusaloittain.

Euroopassa kaikkien teollisuuden alojen yhteenlaskettu jätevesistä saatavissa olevan biokaasun energiaa vastaavaksi määräksi on arvioitu saatavan vuoteen 2050 mennessä 142 TWh vuodessa, josta Euroopan jäätelöteollisuuden osuus on 0,9 TWh vuosittain. (EBA, n.d.)

Meijeriteollisuudessa toimii erityyppisiä tuotteita valmistavia laitoksia, joiden välillä myös jätevesien määrä ja laatu vaihtelee. Jätevesien kuormitusta kaikilla meijeriteollisuuden aloilla aiheutuu kuitenkin suurimmaksi osaksi prosessien aloituksissa ja lopetuksissa syntyvistä vesi-tuote-rajapinnoista sekä putkistojen, säiliöiden ja muiden prosessilaitteiden alkuhuuhteista, joista kuormittavimpia ovat erityisesti viskoosisten ja rasvaisten tuotteiden alkuhuuhteet. Näistä vain laimeimmat ja nestemäisimmät jakeet päätyvät yleensä viemäriin ja muut hyvin kuormittavat jakeet kerätään talteen, päätyen useimmiten eläinrehuksi. Meijeriteollisuudessa arvioidaan noin 50–90 prosenttia kulutetusta vedestä kuluvan erilaisiin pesuihin. (Suomen vesilaitosyhdistys, 2011, s. 53)

Maidosta jäteveteen päätyvä orgaaninen aines sisältää maitosokeria, valkuaista ja vaikeasti hajoavaa rasvaa, jonka määrä jätevedessä voi kasvaa rasvaisia tuotteita valmistavilla meijereillä suureksikin. Keskiarvo COD-pitoisuus meijerien jätevesillä arvellaan olevan noin 2 000–4 500 mg/l. Meijerijäteveden fosforin ja typen ravinnekuorma ei ole kovin suuri ja koostuu yleensä pesuissa käytettävistä pesuaineista, erityisesti typpi, joka esiintyy nitraattityyppinä. Jätevedessä oleva ammoniumtyppi on yleensä peräisin maidon valkuaisesta. Pesukemikaalit (natriumhydroksidi ja typpihappo), desinfiointiaineet (natriumhypokloriitti, vetyperoksidi ja peretikkahappo ja niiden seokset) ja jätevedessä tapahtuva luonnollinen maitohappokäyminen vaikuttavat jäteveden pH-arvoon. Meijeriteollisuus esikäsittelee usein jäteveden ennen viemäriin johtamista. Käytettäviä esikäsitteilytekniikoita voivat olla virtaaman taseus, neutralointi, rasvanerotus sekä muut biologiset prosessit, joilla vähennetään veden orgaanista kuormitusta. Meijerien jätevesiä seurataan tutkimalla niistä säännöllisesti pH, kiintoaine, rasvapitoisuus, BOD, COD ja kokonaistyppi ja kokonaisfosfori. (Suomen vesilaitosyhdistys, 2011, s. 53)

Jäätelöteollisuudessa syntyvien jätevesien ja sivuvirtojen koostumukseen vaikuttaa se, että minkä tyyppisiä jäätelötuotteita kyseinen laitos valmistaa. Jäätelötyypeistä suurimman osan pääraaka-aineina toimivat kuitenkin yleensä rasva ja sokeri. Rasvan lähteenä käytetään maitoa, kermaa ja kasvirasvoja, jotka määrittelevät myös yhdessä rasvan määrän kanssa valmistettavan jäätelötuotetyypin. Yleisimmin rasvaa edellä mainituissa maito-, kerma- ja kasvirasvajäätelöissä on 4–15 prosenttia ja sokeria 13–15 prosenttia. Sorbetit ja mehujäät eivät sisällä rasvaa ja niiden valmistuksessa käytetään hedelmä- ja marjamehuja sekä niiden konsentraatteja, ja näillä sokeripitoisuus on hieman korkeampi. Jäätelöt sisältävät myös

proteiinia, emulgointi-, stabilointi-, väri-, ja makuaineita. Lisäksi jäätelömassaan, kuorrutuksiin ja koristeluun käytetään kaakaota, pähkinöitä, keksin, marjojen ja hedelmien paloja, karkkeja, suklaata, erilaisia kastikkeita ja vohveleita. (Tetra Pak Processing Systems & Bylund, 2003, ss. 400–404). Tuotteiden valmistuksessa syntyvien jätevesien lisäksi viemäriverkostoon lähtevään jätevesivirtaan sekoittuu yleensä myös laitoksen saniteettivedet ja jäähdytysvedet (Tetra Pak Processing Systems & Bylund, 2003, s. 433).

Ulkomailla on havaittavissa, että teollisuusyritykset hoitavat tuottamansa jäteveden puhdistuksen omalle tehtaan yhteyteen sijoitetulla puhdistusjärjestelmällä. Esimerkkinä 40 miljoonaa litraa jäätelöä vuodessa valmistama Unileverin Ben & Jerry's jäätelötehdas, joka on investoinut tehtaansa jätevesienkäsittelyjärjestelmään. Järjestelmä on toteutettu korkeakuormitteisella reaktoritekniikalla, johon on yhdistettynä myös jätevesien rasvaisuuden vuoksi esi- ja jälkikäsittely. Reaktorin 3,5 vuorokauden viipymäajalla pystytään jätevedestä poistamaan 90–95 prosenttia syötetystä COD:n määrästä ja tuotetun biokaasun keskiarvo päivässä on 1 750 kuutiota. Reaktorin päivittäinen käsittelykapasiteetti jätevedelle on maksimissaan 200 kuutiota ja COD:n maksimikuormitus 4 400 kg, keskiarvo 2 900 kg. (Paques, n.d.-a).

Paques UASB- ja IC-reaktoritekniikan luvataan käsittelevän jätevesiä 1 000–20 000 mg COD/l kuormitusväliltä sekä erityisen väkeville sekä rasvaisille ja proteiinipitoisille vesille luotu AFR- (Anaerobic Flotation Reactor) reaktorisovellus, joka on käytössä Ben&Jerry's jäätelötehtaalla. Sovellus sisältää itse reaktorin lisäksi myös siihen integroidun esi- ja jälkikäsittelyn (Paques, n.d.-b).

Rasva- ja proteiinipitoiset biomassat ovat metaanipotentialiltaan hyviä biokaasun raaka-aineita (Pyykkönen ym., 2023, s. 30). Rasva- ja proteiinipitoisen jäteveden on kuitenkin havaittu aiheuttavan ongelmia jatkuvatoimisilla sekoitussäiliöreaktoreilla (CSTR) suoritettussa anaerobisessa mädätyksessä. Rasva ja proteiinit nousevat reaktorin lietteen pinnalle kerrostuen, jolloin ne eivät hajoa kunnolla tai ollenkaan. Rasva- ja proteiinipitoisen jäteveden anaerobisen mädätyksen aikana syntyvien pitkäketjuisten rasvahappojen (LCFA) inhibiitio-/toksisuusvaikutus on merkittävä. (Hu ym., 2002, s. 965)

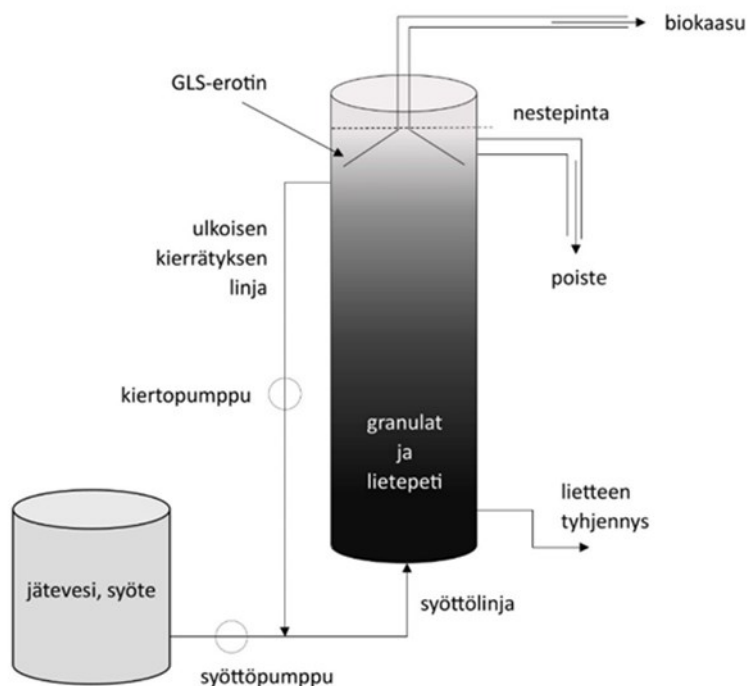
3.4 Korkeakuormitteinen reaktoritekniikka jätevesille

Korkeakuormitteiseksi määritellään sellaiset jätevedet, jotka sisältävät jotain seuraavista: yli 300 mg/l BOD, yli 330 mg/l liuennutta kokonaiskiintoainetta tai yli 100 mg/l öljyä ja rasvoja (Law Insider, n.d.). Korkeakuormitteisille jätevesille on kahden tyyppisiä AD-reaktoreita,

täyteaineellisia ja täyteaineettomia. Suodinpetireaktori on täyteaineellinen, jossa mikrobit ovat reaktorissa olevaan täyteaineeseen kiinnittyneinä. Lietepatjareaktori on täyteaineeton, jossa mikrobit muodostavat reaktorissa pohjalle laskeutuvia granuloita. (Kinnunen & Rintala, 2015, ss. 11, 14–15)

Tämän työn kokeellinen osio toteutettiin laboratoriomittakaavan täyteaineettomilla lietepatjareaktoreilla. Lietepatjareaktoreista yleisin on UASB- (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) reaktori eli ylösvirtauslietepatjareaktori, jonka toimintaperiaatteeseen jätevesille tarkoitetut korkeakuormitteiset AD-reaktorien erilaiset sovellukset pohjautuvat. Reaktorin toiminta jakautuu kahteen eri vaiheeseen, biologiseen mädätykseen ja kolmivaiheeseen kaasun, nesteen ja granulalietteen erottelevaan GLS- (Gas-Liquid-Solid) erotukseen. Kuvassa 2 (s. 11) on kuvattu UASB-reaktorin toimintaperiaate. (Chong, ym., 2012; ks. myös IWA, n.d.)

Kuva 2. UASB-reaktorin toimintaperiaate (mukaillen Nnaji, 2014, s. 2).



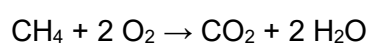
Anaerobisen kantaja-/täyteaineettoman lietepatjareaktorin biologisessa mädätyksessä biomassa pidättyy mikrobien muodostamien granuloiden pinnalle ja väleihin. Granuloituneet mikrobit hyödyntävät jäteveden orgaanista ainesta ravintonaan ja sen hajotessa mikrobien aineenvaihdunnan tuotteena syntyy metaanipitoista biokaasua. Puhdistettava vesi eli syöte pumpataan reaktorin pohjasta tiiviin mikrobigranulasta muodostuneen lietepatjan läpi ja

puhdistuessaan vesi nousee lieriömäisen kapean sekä korkean reaktorin yläosaan, poistuen ylivirtausperiaatteella reaktorista ulos. Myös mikrobilietteessä muodostunut kaasu nousee ylös, ja virtaa omaa reittiään ylös keräyssäiliöön. Granuloiden muodostama liete painuu reaktorin pohjaan painovoiman vaikutuksesta. Reaktorissa ei ole erillistä sekoitusta, mutta reaktorin nesteen ja lietteen sekoittumista tapahtuu samalla, kun kaasua vapautuu ja se nousee reaktorin yläosaan. (Chong, ym., 2012; ks. myös IWA, n.d.)

Reaktorin toimintaa voidaan tehostaa lisäämällä reaktoriin ulkoinen kiertolinja, joka yhdistetään syöttölinjaan. Kierrätys kierrättää reaktorissa jo puhdistunutta vettä uudelleen reaktorin läpi ennen, kun se virtaa ulos reaktorin yläosasta. IC- (Internal Circulation) reaktori on sovellus, jossa on kaksi UASB-reaktoria yhdistetty päällekkäin pitkäksi ja kapeaksi reaktoriksi. Tämä sovellus mahdollistaa erityisen kuormittavien vesien käsittelyn, jolloin kaksi peräkkäistä reaktoria mahdollistavat tarpeeksi pitkän viipymäajan ja tehokkaan prosessin, jolla erityisen kuormittavatkin vedet saadaan käsiteltyä. (Wang, ym., 2014)

Anaerobisessa mädätysprosessissa syntyy aerobista mädätystä vähemmän biomassaa, ja sen mikrobit selviävät ilman ravintoa pitkiäkin aikoja, eivätkä kuole niin herkästi, kuin aerobisten reaktoreiden mikrobit. Tämä mahdollistaa myös kausiluonteisen käsittelyn vaikkakin hitaammin kasvavien mikrobien prosessit ovat alttiimpia muutoksille sekä kuormituksen ja inhiboivien yhdisteiden haitallisille vaikutuksille. (Kinnunen & Rintala, 2015, ss. 13–16) Korkeakuormitteisten reaktoreiden etu on, että niihin voidaan syöttää reaktoritilavuutta kohden suhteellisen paljon orgaanista ainesta. (Wiesmann, ym., 2007, ss. 187–188). Korkeakuormitteiset reaktorit ovat myös kokoluokaltaan pienempiä, mikä laskee investointikustannuksia verrattuna kiintoainepitoisempien jätteiden ja lietteiden käsittelyyn käytettävien jatkuvatoimisten sekoitusreaktoreiden ja tulppavirtausreaktoreiden investoinnin suuruuteen. Lietepatjan muodostavien mikrobien typen ja fosforin tarve on vähäinen, jolloin niiden ravinteiden poistotehokin on yleensä alhainen. Yleisesti metaania syntyy korkeakuormitteisten jätevesien anaerobisessa käsittelyssä 0,1–0,33 m³ per poistettu COD kg, joka energiaksi muutettuna on 1,0–3,3 kWh per poistettu COD kg. (Kinnunen & Rintala, 2015, ss. 13–16) Teoreettinen metaanituotto pystytään laskemaan syötetyn COD määrän avulla käyttämällä seuraavaksi esitettyä metaanin palamisreaktioyhtälöä NTP-tilassa.

Kaava 3. Metaanin palamisreaktioyhtälö (Kymäläinen & Luostarinen, 2015, s. 29).



Yhtälöstä saadaan massasuhtemenetelmällä, että 1 grammasta O_2 eli 1 grammasta COD saadaan 0,35 litraa CH_4 (CH_4 tiheyden ollessa 0,72 g/l). Kaavalla laskettu metaanituotto tarkoittaa maksimituottoa, jossa kaikki sekä helposti, että vaikeammin hajoava orgaaninen aines hajoaa täysin ja tuottaa hajotessaan metaania täydellisesti. Käytännössä tätä ei pystytä saavuttamaan, mutta alustavan metaanituoton arvioimiseen ja kokeellisesti saatavien tulosten vertaamiseksi reaktioyhtälön kaavaan perustuvaan laskentatulokseen se on käyttökelpoinen työväline. (Kymäläinen & Luostarinen, 2015, s. 29)

Teollisuusmittakaavassa korkeakuormitteisten jätevesien tyypillinen viipymäaika reaktorissa on 0,2–2,0 vuorokautta ja orgaaninen kuormitus 2–25 kg COD/m³ vrk, josta käsittelyllä pystytään poistamaan 80–90 prosenttia. Taloudellisuuden näkökulmasta 2 000–3 000 mg COD/l on alhaisin jätevesien pitoisuus, jolla niiden kierrätys korkeakuormitteisessa reaktorissa on kannattavaa. (Weismann, ym., 2007, ss. 185, 188)

4 Jäätelöteollisuuden jätevesien koeajo laboratoriomittakaavassa

Kokeen suunnittelussa ja toteutuksessa on hyödynnetty Hämeen ammattikorkeakoulun Biotutkimusyksikön ja opinnäytetyön tekijän omia kokemuksia sekä koelaitteistolla kerättyä dataa aikaisemmin teollisuusjätevesillä toteutetuista koeajoista. Testattavina vesinä tässä kokeessa käytettiin Froneri Finland Oy:n Turengin jäätelötehtaan jäte- ja sivuvirtavesiä. Jätevedet sisälsivät laitoksessa syntyviä kiertopesupesuvesiä (CIP), muita pesuvesiä sekä lisäksi kaiken muun laitoksessa syntyvän jäte- ja saniteettiveden, jotka yhdistyvät samaksi virraksi laskettaessa viemäriverkostoon. Sivuvirtavedet koostuivat laitteistojen jäätelömassapitoisista alkuhuhteista ja tuotannosta poistoon menevien pakkauksellisten tuotteiden puristemassasta, jossa sulanut jäätelömassa on erotettu pakkausmateriaalista. Sivuvirtaveden orgaanisen aineen pitoisuus on korkeampi ja se on eläinrehuksi kelpaavaa, näin ollen sitä ei lasketa viemäriin. Alkuperäisen suunnitelman mukaan koeajo suunniteltiin suoritettavan vain jätevesillä. Ylösajon aikana ilmenneiden haasteiden vuoksi suunnitelmaa muutettiin ja rinnalle otettiin testattavaksi myös sivuvirtavettä vertailevana tutkimuksena ja ylösajosuunnitelmaa muokattiin. Jätevesi sisältää erilaisia pesuaineita ja desinfiointiaineita, joiden vaikutuksista reaktorin mikrobeille ei ollut kokemusta.

Reaktoreiden ylösajo aloitettiin loppuvuodesta 2023 ja testattavien vesien koeajo suoritettiin alkuvuodesta 2024 Hämeen ammattikorkeakoulun laboratoriossa laboratoriomittakaavan UASB-koereaktoreilla ja oheislaitteilla. Kaikki kokeeseen liittyvät analyysit tehtiin samaisessa laboratoriossa. Koe lopetettiin huhtikuun alkupuolella 2024.

4.1 Koelaitteisto

Koelaitteistona käytettyjen laboratoriomittakaavan UASB-reaktoreiden toimintaperiaate on samalainen, kuin mitä on esitetty aikaisemmin kuvassa 2 (s. 11). Lasisia 0,34 litran reaktoreita oli neljä kappaletta. Kuvassa 3 (s. 14) on esitetty koereaktorit lämpökaapissa, jossa ovat myös poisteiden keräysastiat kaapin alaosassa. Letkuja varten kaapin takaseinässä on läpiviennit kaapin taakse. Kaapin takana on jääkaappi, josta syöteastioihin asetetut syöteletkut kulkevat syöttöpumpuille ja siitä edelleen yhdistyen reaktorista kierrätyspumpun kautta tulevan nesteen palautuslinjaan edeten palautusveden seassa reaktorin alaosaan. Reaktorin yläosasta lähtevän biokaasuvirtauksen letkulinja ohjautuu kaapin takana jokaisen reaktorin omille pesupulloille ja sen jälkeen kaasumittareille.

Kuva 3. Laboratoriomittakaavan koereaktorit.



Pesupullot koostuivat kolmesta pullosta, joiden läpi reaktoreilta saapuva kaasu kulkee ennen kaasumittareille päätymistä. Ensimmäinen pullo oli tyhjä, johon kerätään reaktorista kaasulinjaan noussut neste. Nesteen nouseminen pulloihin ei ole kovin yleistä, mutta esimerkiksi letkujen tukkeutuminen voi estää nesteen virtaamisen oikean suuntaan, jolloin reaktorin nestepinta nousee. Tyhjällä pullolla estetään nesteen päätyminen varsinaisille

pesupulloille asti ja voidaan helposti havainnoida nesteen nousua ja sen määrää kaasulinjaan sekä tyhjentää se helposti ilman koko pesupullojärjestelmän uudistamista.

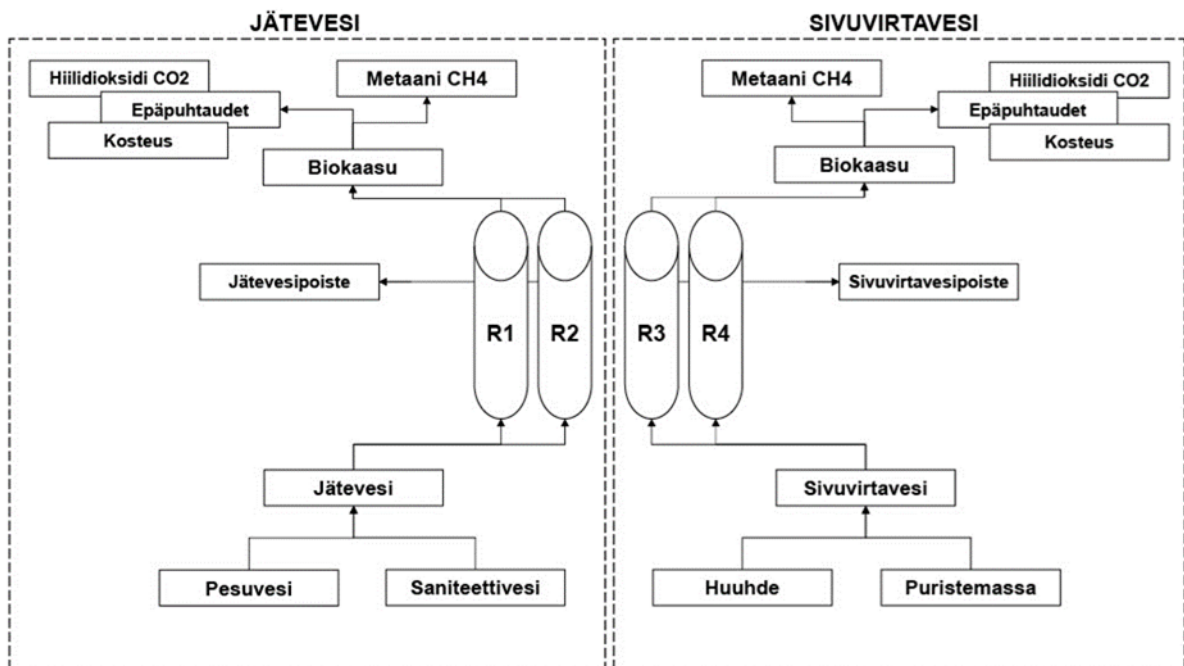
Pesupullojen tarkoitus on poistaa biokaasusta hiilidioksidia ja epäpuhtauksia, jolloin kaasumittarille virtaa vain reaktorien tuottaman biokaasun sisältämä metaani. Seuraavassa pesupullossa on tymoliftaleiinilla värjättyä 3 M NaOH-liuosta, jonka sininen väri toimii indikaattorina ja sen haalistuttua liuos vaihdetaan uuteen. Kolmas pullo sisältää biokaasun rikkivetyä (H_2S) itseensä sitovia rakeita. Pulloissa on tiiviit korkit, johon on liitetty kaasun tulo- ja poistoletkuille läpiviennit.

Kaasumittarit mittaavat vain niiden läpi virtaavan kaasun tilavuutta eikä sen koostumusta. Kaasun koostumus mitattiin erillistä kaasunkoostumusmittaria käyttämällä mittarin jälkeen. Kaasumittareiden läpi kulkenutta metaania kerättiin kaasun keräilyyn tarkoitettuihin pusseihin (Supelco) ja ne luettiin kaasumittarilla (Geotech GA 2000 Plus). Tällä todennettiin kaasun puhdistumista ja metaanipitoisuutta puhdistuksen jälkeen. Kaasun analysoinnista saaduilla tuloksilla pystyttiin korjaamaan lopuksi kokeella saavutettavaa metaanituottoa lähemmäs todellista.

4.2 Koesuunnitelma ja koeajon toteutus

Ylösajoa testattiin ensin kolmella rinnakkaisella reaktorilla, joiden syötteen seassa oli alusta asti jätevettä ja rinnalla lisäksi yksi etanolikontrolli, joille syötettiin samalla kuormituksella etanolisyötettä. Reaktorit eivät lähteneet näin kunnolla käyntiin, jonka vuoksi ylösajon suunnitelmaa muutettiin siten, että kaikki reaktorit ylösajettiin etanolilla. Tämän jälkeen alettiin syöttää jätevettä kahteen ja sivuvirtavettä kahteen rinnakkaiseen reaktoriin. Jäteveden COD oli odotettua alhaisempi ja sivuvirtaveden korkeamman COD:n avulla reaktoreita ajateltiin pystyttävän kuormittamaan myös korkeammalle, kuin jätevedellä. Kuvassa 4 (s. 16) on havainnollistettu koesuunnitelma, jossa on reaktoreiden toimintaperiaatteeseen perustuen esitetty ja nimetty reaktoreille syötettävät ja reaktoreista poistuvat virrat.

Kuva 4. Koesuunnitelma, josta käy ilmi myös reaktoriin syötettävät ja poistuvat virtaukset.



Tavoitteena kokeessa oli pyrkiä saavuttamaan vesillä yli 80 prosentin COD-poistuma ja selvittää metaanituotto poistunutta COD:ta kohden sekä pyrkiä nostamaan syötteen kuormitusta mahdollisimman korkeaksi. COD-poistuma % laskettiin kaavalla 4 (s. 16). Jäte- ja sivuvirtavesistä valmistettujen syötteiden ja kuormituksen muutoksista reaktoreille syntyvää riskiä minimoitiin aloittamalla uuden syötteen syöttäminen aina vain toiselle rinnakkaisista reaktoreista. Näin voitiin taata toisen reaktorin pysyminen toimintakuntoisena ja tarvittaessa toisenkin reaktorin syöttö voitiin ongelmien ilmetessä palauttaa rinnakkaisen reaktorin kanssa samaan syötteeseen ja kuormitukseen vaivattomasti.

Kaava 4. Poistuma % laskukaava.

$$Poistuma \% = \frac{poisteen\ COD - syötteen\ COD}{syötteen\ pitoisuus} \times 100$$

Laimennettujen syötteiden valmistuksessa käytettiin huoneenlämpöistä vesijohtovettä, joka keitettiin sen sisältämien mikrobeille haitallisten yhdisteiden poistamiseksi. Kaikkiin syötteisiin tehtiin puskurointi pH-vaihtelun minimoimiseksi lisäämällä laimennettuun syötteeseen natriumvetykarbonaattia (NaHCO_3) annostuksella 0,5 grammaa per 1 000 mg COD/l. Kaikkiin syötteisiin lisättiin myös Paques Andy Powermix-ravinneliuosta annostuksella 0,052 ml per litra syötettä. Ravinnelisäyksellä haluttiin turvata reaktorissa hajoamisprosessin eri vaiheiden

mikrobien toimintakykyä varmistamalla tärkeiden ravinteiden ja hivenaineiden saanti koko koejakson aikana tasaisesti joka reaktorin mikrobeille. Kaikkien syötteiden pH-arvo säädettiin syötteen valmistuksen yhteydessä lähelle neutraalia noin 7,5. PH:n laskeminen tehtiin 1 M HCl-liuoksella ja tarvittaessa pH-arvoa olisi voitu nostaa 15 prosenttisella NaOH-liuoksella mutta näin ei tarvinnut kertaakaan tehdä, sillä molemmilla vesillä pH-arvo oli korkeampi, kuin 7,5. pH-arvoa säädettiin myös tarvittaessa syötteen syötön tai säilytyksen aikana tapahtuvissa muutoksissa optimialueen 6,5–7,8 ulkopuolelle. Syötteiden pH-arvolla oli taipumus muuttua säilytyksen aikana

Reaktoripoisteen kerättiin 1 000 ml säiliöpulloihin ja ne punnittiin päivittäin, jotta varmistettiin reaktoreiden toiminnasta. Arkipäivisin jokaisesta reaktorista kerättiin analyysijä varten tarvittava määrä tuotetta poistetta puhtaisiin 200 ml näytepulloihin. Pitemmän ajan keräilyssä kuten viikonloppuisin käytettiin tilavampia muovikanistereita. Korkein käytöllä pyrittiin estämään poisteen haihtumista lämpökaapissa keräilyn aikana.

Kaasumittareista kirjattiin ylös kumulatiiviset kaasuvirtauslukemat arkipäivisin samalla, kun poisteastoiden tilalle vaihdettiin puhtaat näytepullot analyysihin tarvittavien poisteiden keräämiseen. Poisteiden määrät kirjattiin myös ylös. Reaktoreiden toiminnan seuraamista ja analyysien tuloksien laskemista sekä kirjaamista varten luotiin Exceliin laskentataulukot ja kuvaajat jokaiselle reaktorille, joilla pystyttiin helpottamaan reaktoreiden päivittäistä seuranta ja koko kokeen etenemistä sekä vertailemaan reaktoreiden toimintaa vaivatta toisiinsa.

Toiminnan seuraamiseksi, jokaiselle reaktorille laskettiin metaanin virtaus kaavalla 5 (s. 17), jossa kaasumittarille mittausaikana virranneen kaasun määrän ja mittausajan perusteella pystyttiin laskemaan metaanin virtaus. Vuorokauden aikana syntyneen metaanin tuotto laskettiin kaavalla 6 (s. 17). Todellinen ominaistuotto ja teoreettinen ominaistuotto laskettiin kaavalla 7 (s. 18).

Kaava 5. Metaanin virtauksen laskukaava.

Metaanin virtaus = kaasun virtaama mittausaikana – kaasun mittausaika

Kaava 6. Metaanin tuoton laskukaava.

*Metaanin tuotto = metaanin virtaus * 24 tuntia*

Kaava 7. Metaanin ominaistuoton laskukaava.

$$\text{Metaanin ominaistuotto} = \frac{\text{metaanin tuotto}}{\text{COD} - \text{poistuma}}$$

4.2.1 Jäte- ja sivuvirtavesien esikäsitely

Molemmat vedet esikäsiteltiin siivilöimällä 1–2 millin silmäkoon siivilän läpi kookkaampien kiintoaine hiukkasten poistamiseksi, jotta välttyttäisiin koelaitteiston letkujen tukkeutumiselta. Kuvassa 5 (s. 18) olivat vesistä siivilöidyt partikkelit, joiden määrä oli melko vähäinen varsinkin jätevedellä. Vedet pakattiin syötteiden valmistuksen helpottamiseksi eri kokoisiin muovipulloihin ja pakastettiin. Vesiä sekoitettiin erittäin hyvin pakkaamisen aikana, jotta kaikki pakastetut pullot olisivat mahdollisimman tasalaatuisia. Vesien pakastamisella varmistettiin, että ne säilyvät muuttumattomina ja koko kokeen ajan syötteiden valmistamiseen käytetyt vedet ovat mahdollisimman tasalaatuisia.

Kuva 5. Oikealla jätevedestä ja vasemmalla sivuvirtavedestä siivilöinnillä poistettu kiintoaine.



4.2.2 Alku- ja loppuanalyysit

Käsittelemättömille ja esikäsitellyille vesille tehtiin alkuanalyysinä TS- ja VS-pitoisuuden määrittäminen, COD, kokonaistyyppi, ammoniumtyppi, fosfori ja fosfaatti sekä pH:n mittaus. Kaikissa analyysissä käytettiin kolmea rinnakkaista näytettä, pois lukien pH:n mittaus. Loppuanalyysinä poisteille tehtiin kaikki samat analyysit, paitsi TS- ja VS- pitoisuuden määrittäminen. Alkuanalyysien TS- ja VS-pitoisuuden määrittämiseen käytettiin

standardimenetelmää SFS 3008: Veden, lietteen ja sedimentin kuiva-aineen ja hehkutusjäännöksen määrittäminen

COD:n määrittämiseksi käytettiin jätevesille tarkoitettua Hach Lange-pikamenetelmää, LCK514 kyvettejä ja polttolaitteena käytettiin Hach Lange-kuivalohkokotermostaattia LT200. Määrittäminen suoritettiin valmistajan ohjeen mukaan (Hach, 2019). Tuloksien lukeminen suoritettiin Hach Lange-spektrofotometrillä DR3900. COD:n määrittäminen tehtiin, koska vesistä valmistettavien syötteiden laimennusta ja reaktoreiden kuormitusta varten tuli tietää vesien COD-pitoisuus. Alkuanalyysijä varten jätevesinäytteet laimennettiin suhteessa 1:5 ja sivuvirtavesinäytteet 1:100. Loppunäytteitä näytteitä ei laimennettu. Laimennuksessa käytettiin deionisoitua vettä. Kaikki näytteet suodatettiin ruiskusuodattimen (Acrodisc 32, Syringe Filter 0,8/0,2µm Supor Membrane) läpi ennen kyvetteihin pipetointia. Kyveteistä luetut tulokset kerrottiin laimennuskertoimella. Poistenäytteiden tuloksia korjattiin syötteen laimennuskertoimella, jotta alkua- ja loppuanalyysin tulokset saatiin toisiinsa verrattaviksi tuloksiksi. Kerroin sivuvirtapitoisuudella oli 17,86. Jätevettä syötettiin reaktoreille tässä vaiheessa koetta laimentamomana ja tulosta ei tarvinnut korjata kertoimella.

Fosforin ja fosfaatin määrittämiseksi käytettiin myös jätevesille soveltuvaa Hach Lange-pikamenetelmän LCK349 kyvettejä. Polttolaite sekä spektrofotometri olivat samoja, kuin COD:n määrittämiseen käytetyt. Määrittäminen suoritettiin valmistajan ohjeen mukaan (Hach, 2020). Alkuanalyysien fosforinäytteisiin jätevesi laimennettiin 1:20 ja sivuvirtavesi 1:50 sekä fosfaatinäytteisiin jätevesi 1:7 ja sivuvirtavesi 1:50. Loppuanalyysin fosforinäytteet tehtiin jätevesipitoisuudelle 1:20 ja sivuvirtapitoisuudelle 1:50 sekä fosfaatinäytteet jätevesipitoisuudelle 1:5 ja sivuvirtapitoisuudelle 1:50. Fosfaatinäytteet suodatettiin samalla ruiskusuodattimella, kuin liukoisen COD:n määrittämisessä. Laimennuksessa käytettiin deionisoitua vettä. Poistenäytteiden tuloksia korjattiin syötteen laimennuskertoimella, jotta alkua- ja loppuanalyysin tulokset saatiin toisiinsa verrattaviksi. Kerroin sivuvirtapitoisuudelle 17,86. Jätevesipitoisuuden tulosta ei tarvinnut korjata, koska syötetty jätevesi laimentamomana.

Kjeldahl-menetelmään perustuva kokonaistypen sekä ammoniumtypen määrittäminen suoritettiin Kjeltec 8400-laitteistolla Laura Kanniston Hämeen ammattikorkeakoulun käyttöön laatiman käyttö- ja menetelmäohjeen mukaan (Henkilökohtainen tiedonanto, 15.8.2023). Kokonaistypenmäärittämistä varten valmistettiin kjeldahl-putket niiden omaan telineeseen siten, että varsinaisten näyteputkien lisäksi varattiin putki standardinäytteelle ja kaksi putkea nollanäytteille. Putkiin lisättiin ohjeen mukaan lusikan kärjellinen kiehumakiviä ja analysoitavat näytteet pipetoitiin putkiin vaa'alla, jotta näytteen painoa voitiin käyttää tislauksenvaiheessa analyysilaitteessa. Kaikki putket täytettiin deionisoidulla vedellä siten, että

jokaisessa putkessa lopputilavuus oli 50 ml. Standardiputkeen mitattiin 50 ml glysiiniliuosta ja nollaputkiin 50 ml pelkkää deionisoitua vettä.

Teline siirrettiin vetokaappiin ja kaikkiin putkiin lisättiin kjeldahl- katalyyttitabletit sekä annosteltiin 8 ml 98 prosenttista rikkihappoa. Putkien teline laitettiin FOSS Labtec DT220 Digester-polttokennostoon ja asetettiin kaasunpoistokansi paikalleen huolellisesti. FOSS SR219 Scrubber-neutralointilaitteisto ja polttolaitteisto käynnistettiin ohjeen mukaan tehtyjen valmistelujen jälkeen. Polttoajaksi oli valittu 1,5 tuntia ja lämpötilaksi 370 °C. Polton jälkeen laitteisto ohjelmoitiin jäähdyttämään 170 °C. Putket jäähdytettiin vielä huoneenlämpöiseksi ennen niiden analysointia. Tislaus aloitettiin ajamalla pesuohjelma kaksi kertaa ja sitten analysoitiin nollanäytteet sekä standardinäyte. Tämän jälkeen näytteet analysoitiin ja tulokset luettiin mg/l tuloksina. Näytteiden punnituksen yhteydessä talteen kirjatut näytteiden painot syötettiin laitteeseen analysoinnin yhteydessä, joten tuloksia ei tarvinnut enää korjata näytteen painojen mukaan. Tuloksia korjattiin kuitenkin standardiliuoksen tuloksen poiketessa sen laskennallisesta typpipitoisuudesta. Lopullinen typpipitoisuus saatiin kaavalla 8 (s. 20).

Kaava 8. Kokonais- ja ammoniumtypen korjauskertoimen kaava.

$$\text{Kokonaistyppipitoisuus} = \text{laitteen tulos} \times \frac{\text{standardiliuoksen laskennallinen typpi}}{\text{standardinäytteen tulos}}$$

Ammoniumtyppipitoisuuden määrittämistä varten putket ja näytteet valmistettiin kuten kokonaistyppipitoisuuden määrittämisessä mutta niihin ei laitettu kiehumakiviä, katalyyttitabletteja eikä rikkihappoa. Analyysilaitteella ajettiin ensin kaksi pesua ja sitten ammoniumtypen analyysiohjelmalla nollanäytteet, standardinäytteet ja varsinaiset näytteet. Näytteiden punnituksen yhteydessä talteen kirjatut näytteiden painot syötettiin laitteeseen analysoinnin yhteydessä, eikä tuloksia tarvinnut enää korjata näytteen painojen mukaan. Tuloksia korjattiin kuitenkin standardiliuoksen tuloksen poiketessa sen laskennallisesta pitoisuudesta. Lopullinen ammoniumtyppipitoisuus saatiin laskettua kaavalla 8 (s. 20).

Jäte- ja sivuvirtavesistä tehtyjen ravinneanalyysien tarkoituksena oli selvittää ja todentaa vesistöjä rehevöittävien ravinteiden poistumista ja liukoistumista reaktorin läpi kulkeneessa vedessä. Tämä tulos on merkitsevä todentamaan reaktorikäsittelyn lisäksi ravinteiden poistoon tarvittavia muita esi- tai jälkikäsittelyjä, joiden avulla voidaan tavoitella jätevesien saattamista jopa ojapuhtaaksi. Vesitar-hankkeessa tutkitaan jätevesienkäsittelyä ja ravinteiden kierrätystä yhdistämällä mikrolevienkasvatus ja AD-reaktorikäsittely.

Ravinneanalyysien tuloksia voidaan hyödyntää hankkeessa näiden yhdistelmäkäsittelyjen suunnittelussa.

4.2.3 Kooreaktoreiden ylösajo

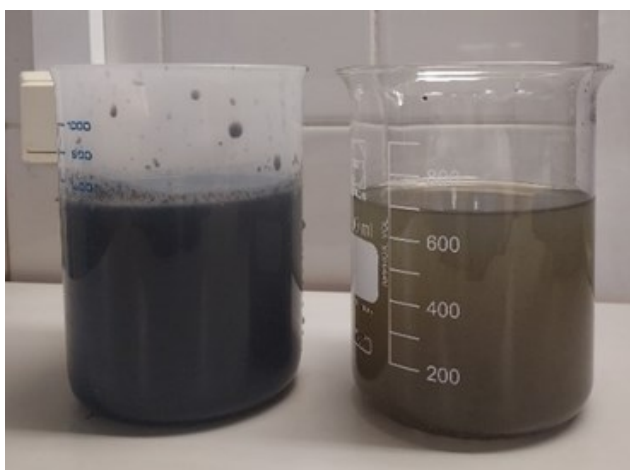
Reaktorien kokonaistilavuudesta puolet täytettiin teollisuusmittakaavan UASB-reaktorista hankitulla huoneenlämpöisellä granulalla. Granula säilyy kylmiössä omassa nesteessään pitkiäkin aikoja mutta se tulee olla huoneenlämpöistä ennen reaktorien täyttämistä.

Jokaiseen reaktoriin laitettiin granulaa saman verran ja annettiin laskeutua reaktorin pohjalle.

Granulaa lisättiin, jotta sitä kaikkien reaktoreiden granulan korkeus oli sama. Lopuksi reaktorit täytettiin nesteellä poistoletkuun asti varoen, ettei granulaa pääsisi letkuihin.

Kuvassa 6 (s. 21) on reaktoreiden täytön helpottamiseksi siivilöimällä erotettu granula nesteestä, sillä ne sekoittuvat erittäin helposti käsiteltäessä, jolloin saman granula määrän saaminen jokaiseen reaktoriin vaikeutuu huomattavasti.

Kuva 6. Granula ja neste erotettuna toisistaan reaktoreiden täytön helpottamiseksi.



Granulan asetuttua reaktorin pohjalle nesteen lisäämisen jälkeen käynnistettiin kiertopumput. Kiertopumput käynnistettiin ensin puolella nopeudella ja nostettiin hetken päästä täydelle nopeudelle 14,65 ml/min kierrättämään nestettä reaktorista ulos ja syöttöletkua pitkin takaisin reaktoriin. Pumppausnopeutena käytettiin aikaisempien koeajojen perusteella hyväksi todettua nopeutta. Syöttöpumppua ei käynnistetty vielä. Granulan tuli pysyä reaktorin pohjalla muodostaen tiiviin lietteen, jonka läpi vesi kiertää puhdistuen. Alussa liete ei vielä ollut kovin tiivistä ja saattoi nousta pohjalta pintaan, jonka vuoksi reaktoreita seurattiin useita kertoja päivässä. Reaktoreiden lämpökaapin lämpötilaa nostettiin pari astetta kerrallaan parin

viikon ajanjaksolla, kunnes lämpötila oli saavuttanut mesofiilisten mikrobien vaatiman minimilämpötilan 35 °C astetta ja reaktoreiden syöttö voitiin aloittaa.

Reaktoreita alettiin syöttää samalla syötevahvuudella, mitä granulan nesteestä oli mitattu COD:n määrittelyksellä. Syöte valmistettiin laimennetusta etanolisyötteestä ja laimennetusta jätevedestä. Jäteveden osuus koko syötteestä oli 4 prosenttia. Syöttöpumppu käynnistettiin syöttämään reaktoreille syötettä jääkaapin syötesäiliöstä 0,41 ml/min nopeudella.

Syöttönopeutena käytettiin aikaisempien koeajojen perusteella hyväksi koettua 13,82 tunnin viipymää ja vastaavaa pumppausnopeutta. Alhaisen COD-poistuman vuoksi reaktorien syöttöä pidettiin kiinni välillä yhden-kahden viipymän ajan, jotta reaktorin mikrobit saivat totutella olosuhteisiin. Alhainen COD-poistuma johtui siitä, ettei reaktorin mikrobit olleet toimintavalmiita käsittelemään kaikkea reaktoreihin syötettyä orgaanista ainesta ja niiden annettiin totutella muuttuneisiin olosuhteisiin. Tämä kesti kaksi viikkoa.

Aikaisemmissa reaktoreiden ylösajoissa oli käytetty laimennettua etanolisyötettä, jolla syötevahvuus oli nostettu halutulle tasolle, ja tämän jälkeen oli siirrytty asteittain vasta testattaviin jätevesiin. Tällä tavalla suoritetuilla ylösajoilla COD-poistuma oli ollut alusta asti lähellä 80 prosenttia. Tässä kokeessa haluttiin kuitenkin kokeilla ylösajoa sekoittamalla granulalle tutun etanolisyötteen joukkoon hieman jätevettä ja näin ylösajovaiheessa jo yrittää totuttaa mikrobit testattavaan jätevetteen, jolloin varsinaiseen koeajoon voitaisiin päästä nopeammin. Reaktorien tilan huonontuessa lopulta kuitenkin siirryttiin antamaan pelkkää etanolista laimennettua syötettä, jonka vahvuus oli 500 mg COD/l. Reaktorien toiminta koheni huomattavasti ja tilanteen tasaaminen tällä syötteen vahvuudella kesti kuukauden, ennen kun lähdettiin nostamaan syötevahvuutta varovasti. Syötevahvuutta nostettiin maksimissaan kaksi kertaa viikossa noin 200–400 mg COD/l kerrallaan ja niin pitkään, että kuormitus oli saavuttanut halutun tason. Tasoksi määritettiin jäteveden COD:lla saavutettava taso, joilla koetta lähdettiin toteuttamaan ylösajon jälkeen molemmilla testattavilla vesillä. Ennen jäteveden syöttöä etanolisyötteellä ajettiin vielä viikon ajan kuormituksen saavutettua haluttu taso, jotta varmistuttiin reaktoreiden toiminnan olevan stabiilia.

4.2.4 Prosessin seuranta ja analyysit

Reaktoreille laskettiin sisään menevän syötteen virtausnopeuden ja COD- pitoisuuden sekä ulos tulevan poisteen virtausnopeuden ja COD-pitoisuuden avulla COD-poistuma.

Vuorokausikohtainen teoreettinen metaanintuotto saatiin metaanin palamisreaktioyhtälön kaavaa 3 (s. 12) jalostamalla, jolloin voitiin laskea reaktorista poistuneesta COD:sta saantuneen metaanin teoreettinen määrä. Kaasumittareilta luetun kumulatiivisen lukeman ja

COD-poistuman avulla pystyttiin laskemaan todellinen metaanituotto. Reaktoreille laskettiin myös viipymä kaavalla 2 (s. 7) ja kuormitus kaavalla 1 (s. 7). Reaktorin tilavuus oli vakio koko ajan ja syöttöpumpun nopeus pysyi samana, jolloin viipymäkin oli koko kokeen ajan sama.

Kuormituksen nostoa edeltävänä toimena analysoitiin syötteestä ja poisteesta COD, VFA ja alkaliteetti. Hyvin hallitussa biokaasuprosessissa tavoitellaan seuraavia arvoja: COD-poistuman yli 80 prosenttia, VFA alle 200 mg/l, alkaliteetti suurempi kuin 500 mg CaCO₃/l ja VFA/alkaliteetti-suhde alle 0,3. Analyysit tehtiin pääsääntöisesti kaksi kertaa viikossa. Analyysit ja syötteen vahvuuden nostot sekä muut muutokset syötteissä toteutettiin siten, että analyysit tapahtuvat yhden-kahden viipymän kuluttua muutoksista, jotta voitiin tarkkailla reaktorien sopeutumisesta uuteen kuormitukseen ja reagoida nopeasti reaktorien tilan huonontuessa muutosten jälkeen. Poisteen ominaisuudet alkavat nopeasti muuttua, joten analyysit suoritettiin mahdollisimman nopeasti, jotta tuloksia voitiin pitää luotettavina. Etenkin pH:n mittaaminen suoritettiin mahdollisimman nopeasti.

Prosessin seurannan analyyseissä käytettiin samaa COD:n määrittämenetelmää ja laitteistoa, kuin alku- ja loppuanalyyseissä. Syötteiden COD:n analyyseissä käytettiin Hach Lange LCK514 kyvettejä. Poistenäytteissä oli matalampi COD, joten käytettiin LC1400 kyvettejä ja niiden menetelmäohjetta (Hach, 2019). Syötevahvuuksien noustessa kyvetien määrittärajaa yli, alettiin syötenäytteitä laimentaa 1:2.

Alkaliteetin ja VFA:n määrittämiseen käytettiin Hach TitraLab AT1000 Series -titrauslaitteistoa ja mukailtiin SFS 3005: Veden alkaliteetin ja asiditeetin määrittäminen. Analyysejä varten jokaiselta reaktorilta kerättyä poistetta mitattiin mittalasin avulla 30 ml dekanterilaseihin ja laimennettiin lisäämällä 30 ml deionisoitua vettä. Syötteistä tehtiin samanlaiset näytteet. Kaikki analyysoitavat näytteet tehtiin kahdella rinnakkaisella. Näytteisiin lisättiin magneetit titrauslaitteiston magneettisekoittajaa varten. Laite kalibroitiin kalibrointiliuosten avulla ennen näytteiden analysointia. Kaikki näytteet titrattiin HCl-liuoksella laitteen käyttöohjeen mukaan alkaliteetin analysointiohjelmaa käyttäen.

Alkaliteetin määrittämisen jälkeen kaikkia näytteitä keitettiin 3 minuuttia haihtuvien happojen haihuttamiseksi näytteistä. Näytteet jäähdytettiin huoneenlämpöiseksi ja titrattiin NaOH-liuoksella laitteen käyttöohjeen mukaan VFA analysointiohjelmaa käyttäen. Lopulliset tulokset laskettiin titrausliuosten vahvuutta vastaaviksi.

4.2.5 Jäte- ja sivuvirtaesiens koeajo

Reaktoreiden totuttaminen testattaviin vesiin aloitettiin korvaamalla keitettyyn veteen ylösajon yhteydessä kuvatulla tavalla valmistetusta etanolisyötteestä asteittain 20, 40, 60 ja 80 prosenttia saman vahvuisilla jäte- ja sivuvirtavedestä valmistetuilla syötteillä.

Jätevesisyötteet laimennettiin keitetyllä vedellä, puskuroitiin ja lisättiin ravinne sekä säädettiin pH kuten aikaisemmin on kuvattu toimittavan kaikkien syötteiden valmistuksessa.

Sivuvirtavesisyötteet valmistettiin lisäämällä keitetyn veden joukkoon pakasteesta sulatettua sivuvirtavettä ja puskuroitiin, lisättiin ravinne sekä säädettiin pH-arvo lähelle 7,5. Lopulta jätevesireaktorit saivat 100 prosentista jätevettä, johon tehtiin puskurointi, pH:n säätö ja ravinnelisäys. Sivuvirtavesisyöte laimennettiin edelleen keitettyyn veteen ja tehtiin puskurointi, pH:n säätö ja ravinnelisäys.

Reaktoreiden saavuttaessa 100 prosentista jätevettä vastaavan kuormituksen, tarkkailtiin reaktorien toimintaa viikon ajan, jotta varmistuttiin niiden stabiilista tilanteesta. Tässä vaiheessa aloitettiin kaasunmittareiden jälkeen kaasun kerääminen kaasupusseihin. Kaasupussien täytyttyä ne analysoitiin kaasumittarilla.

5 Tulokset ja niiden tarkastelu

Tuloksissa esitetään korkeakuormitteisilla koereaktoreilla jäteveden koeajossa saavutetut tulokset, etenkin metaanin tuoton ja COD-poistuman suhteen. Näiden perusteella arvioitiin saavutettavissa olevaa energiantuottopotentiaalia molempien vesien osalta. Tuloksissa esitetään myös jätevesille sekä reaktoripoisteille tehdyt analyysitulokset ja reaktoreiden toiminnan seuranta-analyysien tulokset, joilla todennettiin reaktorien toimintakykyä kokeen aikana ja tulosten luotettavuutta. Tulosten pääpaino ja tarkastelu olivat jätevesissä mutta samat tulokset esitetään myös sivuvirtaveden osalta liitteenä. Tuloksissa tarkasteltiin joiltakin osin myös molempien vesien tuloksia yhdessä, mikäli se oli katsottu tarpeelliseksi kokonaisuuden kannalta.

Tuloksissa esitetyt reaktoreiden kuvaajat alkavat ylösajosta etanolisyötteellä. Kuvaajiin lisättiin katkoviivoin merkit kokeen kannalta merkittäviin ajankohtiin. Ensimmäinen katkoviiva asetettiin kohtaan, jossa etanolisyötteellä suoritettu ylösajo oli saavuttanut jätevedellä saavutettavissa olevan kuormituksen sen COD-pitoisuudella 2 190 mg/l. Toinen katkoviiva asetettiin siirtymäkohdan alkuun, jossa reaktoreille on alettu syöttää etanolisyötteen seassa jätevettä. Kolmas ja tummennettu katkoviiva asetettiin kohtaan, jossa reaktoreille oli alettu

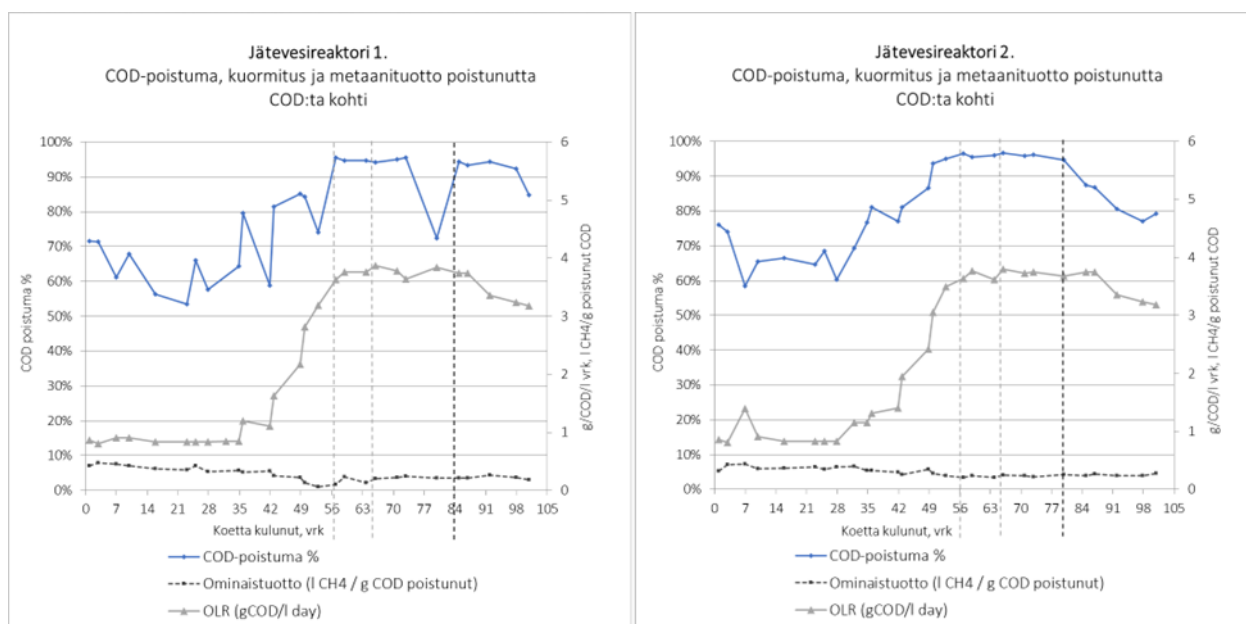
antaa pelkkää laimentamatonta jätevettä ja varsinainen koe oli alkanut. Rinnakkaisten reaktoreiden katkoviivojen sijainnit asetettiin eri kohtiin sen mukaan, milloin reaktorilla oli alkanut kyseinen ajanjakso, ja ajanjaksot olivat rinnakkaisilla reaktoreilla hieman eri pituisia, koska toiselle reaktorille muutokset tehtiin ennakoivasti.

Ylösajo etanolisyötteen sekaan lisätyllä jätevedellä todettiin reaktorin mikrobien toiminnan kannalta huonoksi ja siirryttiin pelkkään etanolisyötteeseen. Tuona aikana kerättyjen tulosten katsottiin olevan tarpeettomia tämän työn kannalta, koska reaktoreiden toiminnan havaittiin tasaantuneen pelkkään etanoliin siirryttäessä. Lisäksi kaikki reaktorit osoittivat ennen jätevesiin siirtymistä etanolisyötteellä ajetun muutoksettoman ajanjakson aikana toimivan normaalisti. Tässä työssä tulosten tarkastelu rajattiin viimeisen viivan jälkeen eli varsinaisen kokeen aikana saavutettuihin tuloksiin. Kuvaajat muodostettiin reaktoreilta kerätyn datan perusteella eikä niihin ole korjattu kaasun koostumusmittauksella saatuja tuloksia. Puhdistetun kaasun metaanipitoisuus oli tarkastelujaksolla jätevesireaktoreilla 90 prosenttia ja sivuvirtavesireaktoreilla 91 prosenttia. Reaktoreiden keskiarvotuotto korjattiin vastaamaan analysoitua kaasunkoostumusta ja korjattua metaanin keskiarvotuottoa on käytetty energiatuoton tarkasteluissa.

5.1 Jäteveden metaanituotto, COD-poistuma ja kuormitus

Varsinainen koe 100 prosenttisella jätevedellä (musta katkoviiva) kesti 1 jätevesireaktorilla 21 vuorokautta ja 2 jätevesireaktorilla 26 vuorokautta. Varsinaisella kokeella saavutettu kahden rinnakkaisen jätevesireaktorin metaanin ominaistuoton keskiarvo oli $0,2 \text{ m}^3$ metaania poistettua COD kiloa kohti, kun kuormitus oli $3,5 \text{ g COD//vrk}$ ja viipymä 13,82 tuntia. Ominaisuotto laskettiin kaavalla 7 (s. 18) ja kuormitus kaavalla 1 (s. 7). Ominaisuuton tulosta korjattiin vastaamaan todellista ominaisuottoa ja kerrottiin puhdistetun kaasun metaanipitoisuudella 0,9. Vastaavalla ajanjaksolla COD-poistuman keskiarvo oli 88 %, joka laskettiin kaavalla 4 (s. 16). Kuvassa 7 (s. 26) molempien rinnakkaisten reaktoreiden tuloksissa havaittiin kuormituksessa ja COD-poistumassa laskua mutta kaasuntuotto vaikutti tasaiselta.

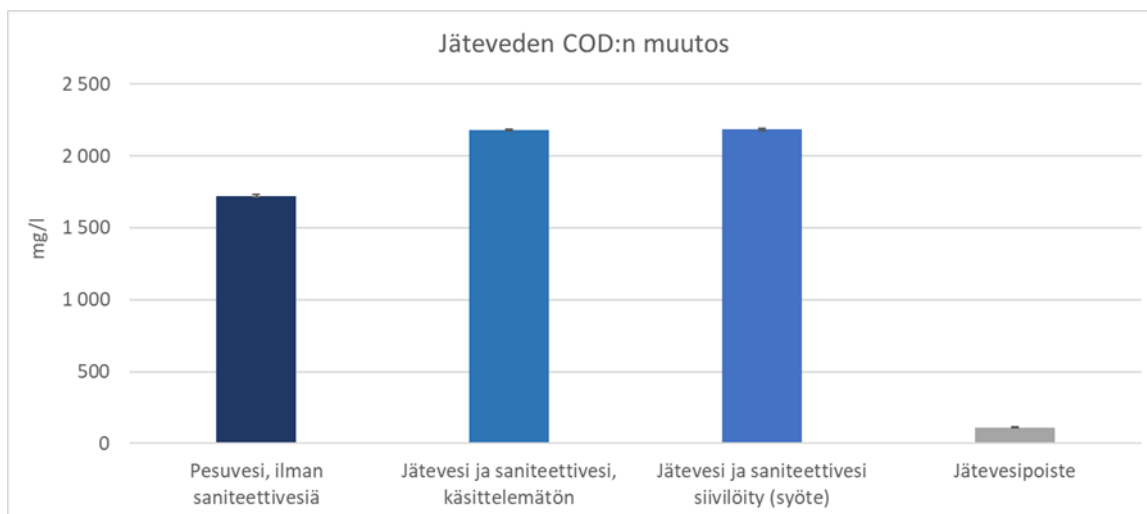
Kuva 7. Jätevesireaktoreiden COD-poistuma, kuormitus ja metaanituotto poistunutta COD:ta kohti.



COD-poistumassa ja kuormituksessa havaitulle laskulle ei löydetty varmaa syytä. Syötettä valmistettiin tässä vaiheessa koetta viikon annos kerrallaan. Syötteen valmistuksessa käytettiin laskennallista COD:tä, joka oli mitattu alussa jätevedestä. Näytteissä on mitattu syötteen todellinen COD ja tämän pohjalta laskettu todellinen OLR. Vaihteluun voidaan havaita mahdolliseksi syyksi syötekohtaiset erot, joissa tavoiteltiin syötteen COD-pitoisuuden olevan 2 190 mg ja todellisuudessa reaktoreihin menevän syötteen COD oli alhaisempi. Näytteenotto ja analysointipäivä ei ollut samana päivänä, kuin syötteen valmistuspäivä, jolloin syötteen rasvaa on ehtinyt takertua laskeneen pinnan yläpuolelle syöteastiaan. Vastaavat tulokset sivuvirtavedelle tarkasteltavissa liitteessä 3. Sivuvirtaveden vastaava metaanin keskiarvo ominaistuotto poistunutta COD:ta kohti oli 0,25 m³ ja COD-poistuman keskiarvo 90 % kuormituksella 3,5 g COD/l/vrk ja viipymällä 13,82 tuntia.

Jäteveden kiintoaineksen siivöinti ennen reaktoreille syöttöä ei vaikuttanut alentavan COD-pitoisuutta ja vesien sisältämä orgaanisen aineen arveltiin suurimmaksi osaksi olevan liuenneena veteen. Poistenäytettä kerättiin viikon ajan ennen kokeen päättymistä molemmista jätevesireaktoreista koontinäytteeksi varsinaisen koeajon aikana. Kuvassa 8 (s. 27). osoitettiin yhteenveto jätevesien ja reaktorin läpikäyneiden rinnakkaisten reaktoreiden koontipisteestä tehtyjen COD-määritysten tuloksista. Tulokset osoittivat, että jäteveden käsittelyllä pystyttiin poistamaan jopa 95 prosenttia jäteveden COD:sta. Vastaavat tulokset sivuvirtaveden COD:n muutoksesta reaktorikäsittelyssä tarkasteltavissa liitteessä 5.

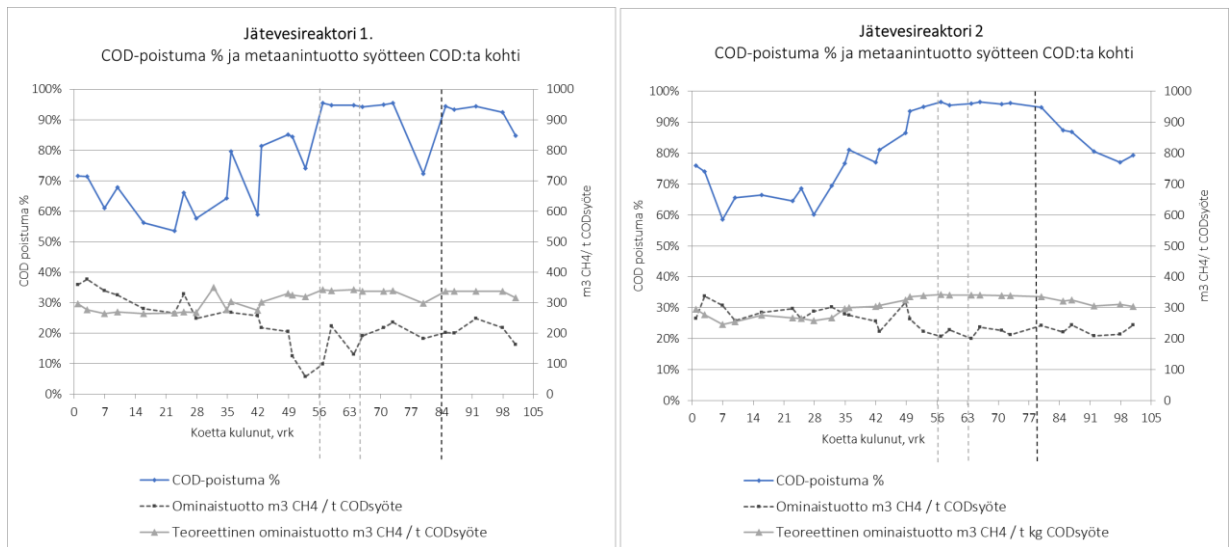
Kuva 8. Jäteveden COD:n muutokset reaktorikäsittelyssä.



Kirjallisuudessa esitettiin taloudellisesti kannattavaksi tuottaa biokaasua jätevesistä, joiden COD vähintään 2 000–3 000 mg/l, jonka minimirajan tuntumassa jäteveden COD oli. Jätevettä oli otettu 150 litraa koetta varten ja määrä oli varsin pieni otanta jäätelötehtaassa syntyvistä jätevesistä. Jäteveden ottoajankohta ei ole ollut laitoksen vilkkaimman tuotannon hetkellä. Mahdollisesti tuotannon vilkkaammassa vaiheessa otetussa jätevedessä COD-pitoisuus olisi voinut olla korkeampikin. Reaktoreiden kuormitusta jätevedellä olisi pystytty nostamaan huomattavasti korkeammaksi, mikäli veden COD-pitoisuus olisi sen sallinut.

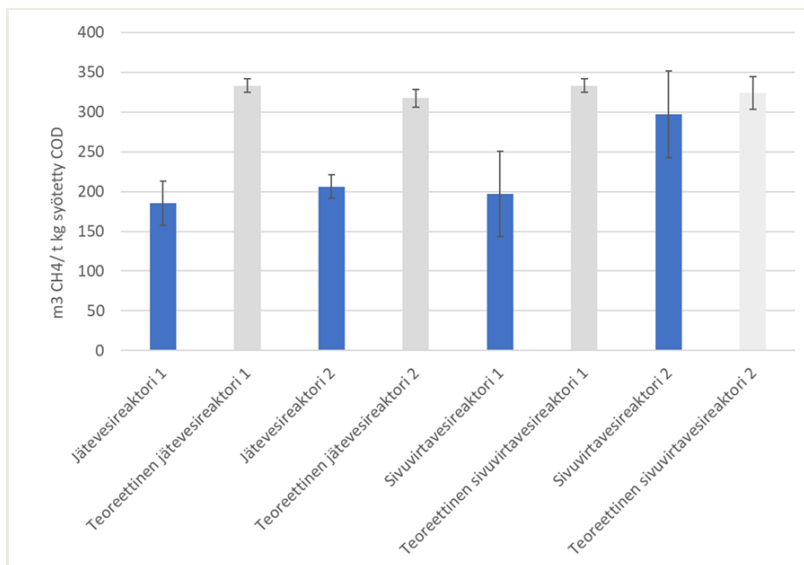
Jätevesireaktoreiden tuloksista muodostettiin vielä kuvaajat, jossa metaanin ominaistuotto esitettiin syötettyä COD:ta kohti rinnakkain teoreettisen ominaistuoton ja COD-poistuma % kanssa sekä skaalattiin isompaan mittakaavaan. Kuvassa 9 (s. 28) esitettävällä kuvalla tuloksia voidaan tarkastella teollisuuden mittakaavaan skaalatuilla tuloksilla ja ominaistuoton kanssa rinnakkain. Ominaisuutossa havaittiin näissä kuvaajissa paremmin muutoksia. Ominaisuuttoon vaikuttaa kumulatiivinen kaasulukema, joka on luettu mittarilta. Kaasulukema luettiin vain arkipäivisin, kun poisteen tai analyysiin kerättävän poisteen pullo on vaihdettu. Viikonlopun aikana lukemaa ei ole luettu, jolloin mittausaika on ollut pitempi. Reaktoreiden toimintaa tarkasteltiin eri mittausajan perusteella kokeen aikana ja pystyttiin huomaamaan, että kaasua ei syntynyt tasaisesti ja sitä ei silloin virrannut mittareillekaan tasaisesti. Kuvaajasta poistettiin muutaman tunnin mittaiset mittausjaksot, jolloin kaasua ei ollut välttämättä virrannut mittareille yhtään, ja metaanin tuotto olisi näyttänyt olevan nollassa. Kuvaajassa esitettiin noin vuorokauden mittaisten ajanjaksojen ja viikonlopun aikana virranneen kaasulukeman perusteella laskettu ominaistuotto. Vaihtelun arveltiin johtuneen edellä mainitusta syystä.

Kuva 9. COD-poistuma % ja metaanintuotto syötteen COD:ta kohti skaalattuna lähemmäs teollisuuden mittakaavaa.



Seuraavassa kuvassa 10 (s. 29) esitettiin yhteenvetona jäteveden ja sivuvirtaveden molempien rinnakkaisten reaktoreiden metaanituotot teoreettisen metaanituoton rinnalla. Samalla kuormituksella ja viipymäajalla molempien vesien tulokset havaittiin melko tasaisiksi. Sivuvirtareaktori 2 toiminta oli koko kokeen ajan hieman vahvempaa ja reaktorissa vaikutti olevan hieman enemmän granulaa kuin muissa, vaikka se oli täytetty samaan tasoon muiden kanssa. Tälle ei löydetty varmaa syytä. Kaikki reaktorit oli kytketty samaan pumppausnopeuteen, oli kaikissa reaktoreissa silti pieniä eroja. Laskennassa käytettiin pumppuihin asetettuja pumppaus- ja kierrätysnopeuden arvoja ja jokaisen yksittäisen reaktorin täsmällisen syöttönopeuden selvittäminen olisi vaatinut myös jokaisen reaktoriin syötetyn syötteen määrän täsmällistä mittausta samalta ajanjaksolta, kuin kaasun ja poisteen määrän mittaus. Vastaavat sivuvirtareaktoreiden tulokset tarkasteltavissa liitteessä 4.

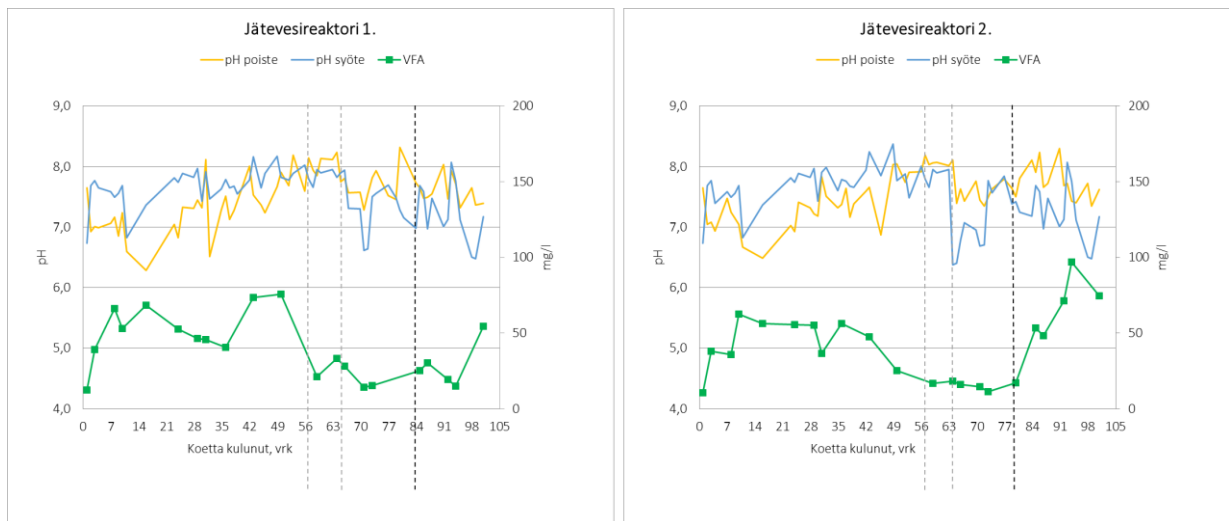
Kuva 10. Kokeella saavutetut metaanituotot ja teoreettiset metaanituotot yhteenvetona.



5.2 Reaktorien toiminnan seuranta

Syötteiden valmistuksen yhteydessä pH-arvo säädettiin 7,5 tuntumaan ja mikäli se muuttui paljon syötön aikana, sitä säädettiin takaisin 7,5 tuntumaan. Syötteiden pH-arvon säätäminen samalle tasolle oli hankalaa, sillä suurimman osan ajasta kaikilla reaktoreilla oli eri syöte, vasta 84 vuorokauden jälkeen rinnakkaisten reaktoreiden syöttö asetettiin samaan syöte astiaan. Syötettä valmistettiin korkeintaan viikon annos ja vaikka syötteet puskuroitiin, niiden pH-arvo lähti monesti nousemaan. pH-arvoa laskettaessa kävi helposti niin, että seuraavana päivänä pH oli laskenut liian alas. Kuvasta 11 (s. 30) pystyttiin arvioimaan pH-arvon pääosin olleen optimialueella 6,8–8.

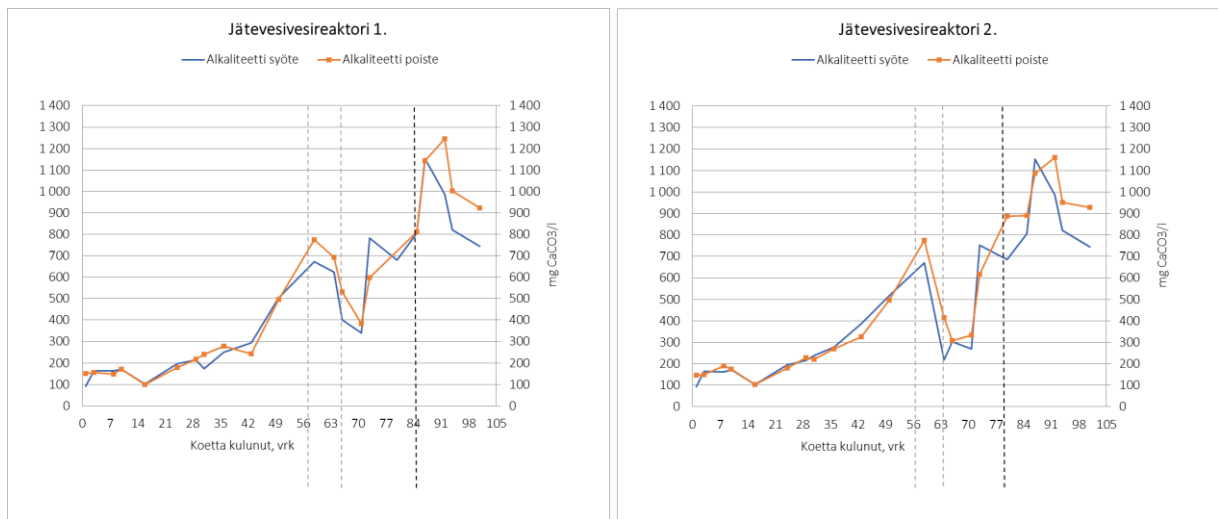
Kuva 11. Jätevesireaktorioiden seuranta tulokset pH ja VFA.



Syötteessä tapahtuneet muutokset ja biologinen prosessi ovat voineet aiheuttaa VFA:n vaihtelua. Arvojen havaittiin olevan kuitenkin vaihtelusta huolimatta normaalilla alueella eikä muutoksia pidetty huolestuttavina

VFA/alkaliteetti-suhteen tulisi olla alle 0,3. Se oli koko koejakson ajan alle 0,1, ja tulos vastasi tavoitetta. Reaktorin puskurointikykyä ilmaisevan alkaliteetin havaittiin kuvassa 12 (s. 31) laskevan ja VFA-arvojen kohoavan kokeen loppua kohti. Kirjallisuudessa oli esitetty rasvaisten syötteiden haasteeksi, että ne voivat pilaantua jo ennen reaktoriin syöttöä. Vedet säilytettiin pakastettuna, sulatettiin kylmiössä ja niistä valmistetut syötteet säilytettiin koko viikon syötön ajan jääkaapissa. Vedet sisälsivät kuitenkin paljon herkästi pilaantuvaa rasvaa ja maidosta peräisin olevia yhdisteitä sekä saniteettivettä. Rasva- ja proteiinipitoisen jäteveden anaerobisen mädätyksen aikana syntyvien pitkäketjuisten rasvahappojen (LCFA) inhibiitio-/toksisuusvaikutus voi aiheuttaa haasteita biokaasuprosessiin. Tässä työssä tehdyissä kokeissa VFA arvot pysyivät kuitenkin erittäin alhaisina ja puskurointikyky hyvänä, joten biokaasuprosessia voidaan pitää hyvinvoivana. Metaanin tuotto ei vaikuttanut kärsineen, kuin vasta ihan loppuvaiheessa. Vastaavat tulokset sivuvirtaveden reaktoreiden seurannasta liitteessä 6.

Kuva 12. Jätevesireaktoreiden syötteen ja poisteen alkaliteetin analyysitulokset.



Molempien vesien rasvaisuuden havaittiin aiheuttavan jonkin verran haasteita koereaktoreille ilman esikäsitelyä. Rasva nousi kellumaan veden pinnalle jääkaapissa ja pinnan laskiessa se takertui syöteastian seinämille sekä kertyi koereaktorin letkuihin. Syöteastian seinämille jääneen rasvan arveltiin olevan myös syy siihen, että mitattu COD-pitoisuus syötteillä saattoi olla syötteen analysoinnin hetkellä huomattavasti pienempi, kuin mitä sen olisi pitänyt laskennallisesti olla. Silmämääräisesti tarkasteltuna myös mikrobigranulan pinnalla havaittiin olevan harmahtava kerros. Tämän arveltiin johtuvan vaaleasta rasvaisesta syötteestä. Syöteastioiden sekoituksella olisi voitu ongelmaa saada hieman vähennettyä, mutta kirjallisuudessa oli esitetty rasvaisuuden aiheuttaneen samankaltaisia ongelmia jatkuvatoimisilla sekoitussäiliöreaktoreillakin. Sekoitus ei välttämättä olisi poistanut kuvattua ongelmaa.

5.3 Ravinteiden muutokset

Typen (N) ja fosforin (P) muutoksia haluttiin selvittää, jotta voitiin arvioida jäteveden jatkokäsittelyn tarvetta ja yhdistelmäkäsittelyn mahdollisuutta mikrolevien kasvatuksen kanssa. Taulukko 1 (s. 32) osoittaa, että kokeessa korkeakuormitteinen anaerobinen käsittely ja biokaasun tuotanto jätevedestä ei poistanut ravinteita. Voitiin todeta, että jätevesiä ei pystytä saattamaan ojapuhtaiksi ilman erillistä jälkikäsitelyä. Jätevedenpuhdistamon kannalta kuitenkin voitiin todeta, että vesien kuormittavuutta käsittelyllä olisi mahdollista poistaa hyvinkin tehokkaasti. Taulukossa on mukana myös pelkän pesuveden tulokset, jotta voitiin havainnoida pesuvesien ja saniteettivesien

sekoittumisessa samaksi jätevedeksi tapahtuvia muutoksia COD:n ja ravinteiden osalta, vaikka pelkkää pesuvettä ei erikseen tutkittu reaktoreilla.

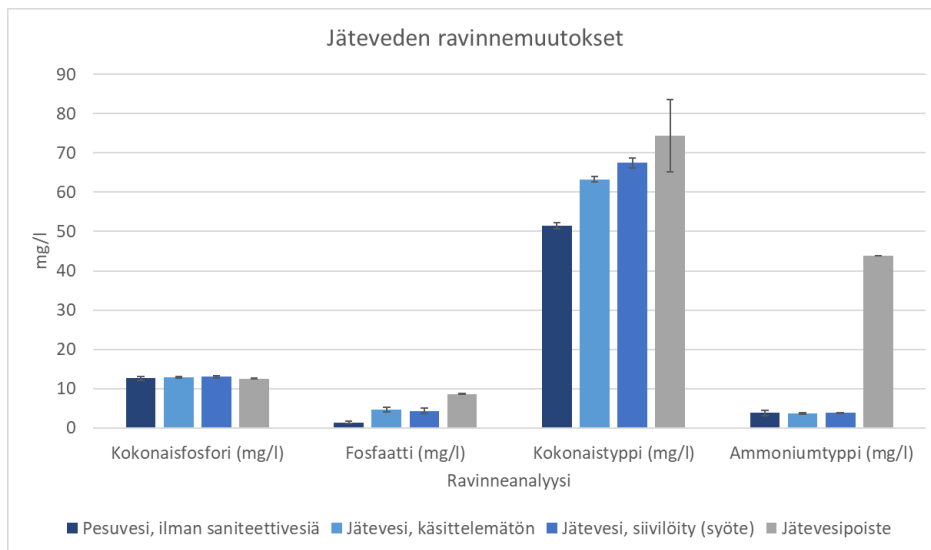
Taulukko 1. Jäteveden ravinneanalyyysien tulokset.

	Pesuvesi, ilman saniteettivesiä	Jätevesi käsittämätön	Jätevesi siivilöity (syöte)	Jätevesipoiste	Muutos %
Kokonaisfosfori (mg/l)	12,6 ± 0,8	13,0 ± 0,3	13,0 ± 0,3	12,6 ± 0,0	-3
Fosfaatti (mg/l)	1,4 ± 0,3	4,6 ± 0,6	4,3 ± 0,7	8,7 ± 0,0	89
Kokonaistyyppi (mg/l)	70,8 ± 33,5	63,3 ± 0,9	67,5 ± 1,7	80,6 ± 11,3	27
Ammoniumtyppi (mg/l)	3,8 ± 0,8	3,7 ± 0,3	3,8 ± 0,1	45,4 ± 0,0	1 127
CODliukoinen (mg/l)	1728	2 187 ± 6	2 178 ± 9	114 ± 2	-95

Mikrolevien kannalta anaerobisen reaktorin läpikäyneen jäteveden eli jätevesipoisteen havaittiin liukoistavan tyyppiä ja fosforia, eikä niiden kokonaismäärä pienene käsittelyn aikana. Yhdistelmäkäsittelyn kannalta jäätelöteollisuuden jätevedet todettiin potentiaalisiksi mahdollisuuksiksi.

Kuvassa 13 (s. 33) voitiin havaita kokonaisfosforin pysyneen lähes muuttumattomana reaktorikäsittelyn aikana, samoin kokonaistypen. Kokonaistypen analyysissä havaitaan olevan hajontaa enemmän, kuin muissa näytteissä. Oletetaan, että mikäli rinnakkaisia näytteitä olisi tehty enemmän, olisi jätevesipoisteen kokonaisfosfori ollut lähellä käsittelemättömän ja siivilöidyn jäteveden tuloksia. Syötteen kokonaisfosforista 67 prosenttia liukoistui fosfaatiksi. Vastaavasti myös syötteen kokonaistypestä liukoistui ammoniumtypeksi 67 %. Liitteessä 7 vastaavat tulokset sivuvirtaveden ravinne muutoksista ja molempien vesien sekä poisteen pH:n mittaustulokset liitteessä 8.

Kuva 13. Jäteveden ravinnemuutokset.

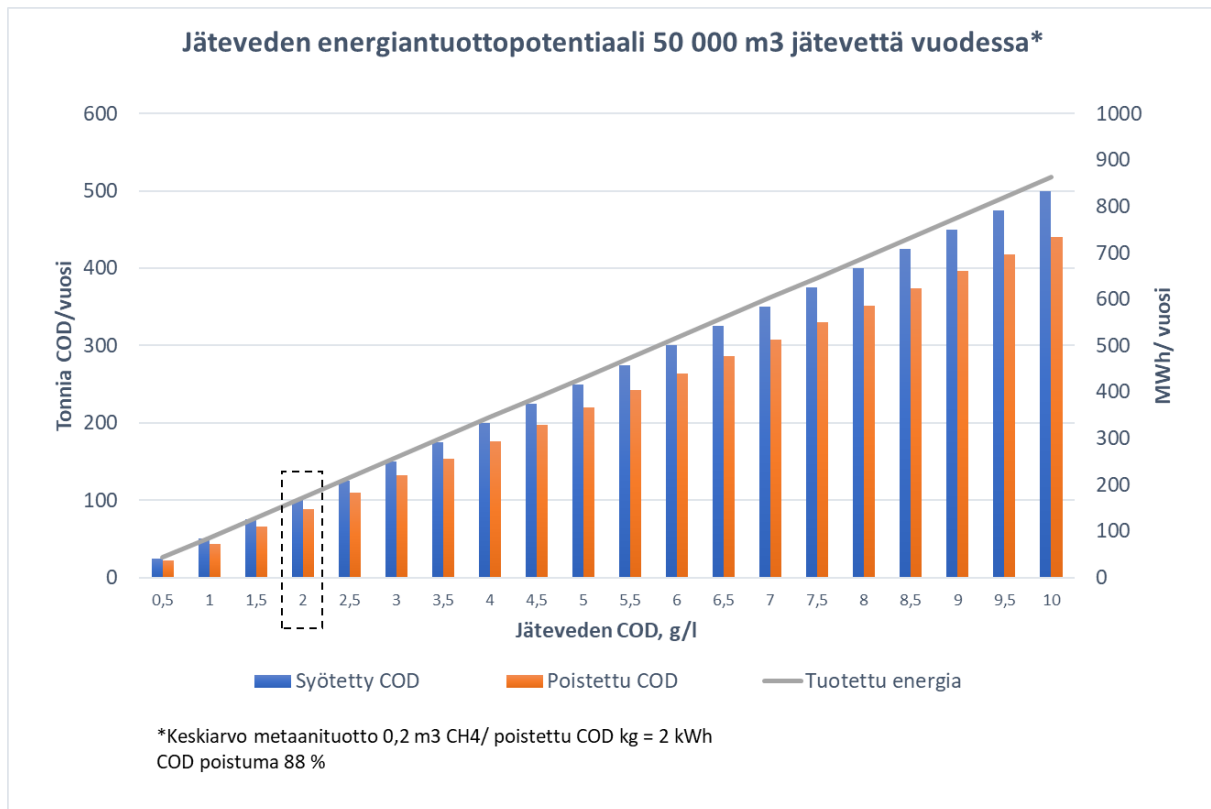


5.4 Energiantuottopotentiali

Teollisuusmittakaavassa saavutettavissa olevan energiantuottopotentialin havainnointia varten valittiin jäteveden vuosittaiseksi määräksi 50 000 kuutiota. Jäteveden määräksi valittiin sellainen määrä, joka oli tarpeeksi suuri ja suhteutettavissa helposti todelliseen jäteveden määrään Fronerin Turengin jäätelötehtaassa, sillä tarkkaa vuosittaista jäteveden määrää ei ollut tiedossa.

Kuvassa 14 (s. 34) jäteveden energiantuottopotentiali vuodessa on muodostettu siten, että x-akselilla jäteveden COD grammaa litrassa jätevettä ja vasemmalla y-akselilla vuosittainen COD:n määrä sekä oikealla y-akselilla tuotettu energian määrä. Palkein esitettiin syötetyn ja poistetun COD:n määrää. COD-poistumana käytettiin kokeessa jätevedellä saavutettua poistumaa. Metaanituottona käytettiin kokeesta saatua jätevesireaktoreiden keskiarvoista metaanituottoa. Kuvaan merkittiin katkoviivoin reaktorikokeessa testatun jäteveden COD-pitoisuus, jonka perusteella energiantuottopotentialia on arvioitu.

Kuva 14. Koeajon tulosten perusteella arvioitu vuosittainen energiantuottopotentiali jätevedelle.



Tulosta voitiin pitää suuntaa antavana, mutta todellisuudessa tarkemman arvon tekeminen vaatisi kuitenkin tarkempia ja laajempia tutkimuksia ja koeajon kuormittavammalla vedellä. Kuvasta havainnoitiin kuitenkin selkeästi, että veden COD-pitoisuuden kasvaessa käsittelyn hyödyt kasvavat. Poistetun COD:n määrän voitiin havaita olevan merkittävä teollisessa mittakaavassa ja veden kuormitusta olisi mahdollista vähentää tuntuvasti anaerobisella reaktorikäsittelyllä korkeakuormitteisista jäätelöteollisuuden jätevesistä. Jäteveden COD:n kasvaessa jätevedestä tuotetun biokaasun kautta saatava energian määrän havaittiin myös kasvavan, jolla on vaikutusta taloudelliseen kannattavuuteen.

Vastaava kuva sivuvirtavedelle on esitetty liitteessä 9. Sivuvirtaveden COD-pitoisuudella muodostetun kuvan perusteella voitiin todeta, että korkeakuormitteisten reaktorien kuormituksen kasvaessa tuotetun energian määrä on jo merkittävä. Karkeasti voitiin ajatella, että taloudellisesti hyvin kuormittavien vesien käsittely korkeakuormitteisellä anaerobireaktorilla voi olla kannattavaa. Mutta kuten aikaisemmin mainittiin taloudellisen kannattavuuden selvittäminen, vaatisi tarkempia tietoja ja hieman enemmän laitteistojen ja prosessien suunnittelua. Laskentaa varten tulisi tietää tarkemmin myös laitoksen

energiankulutus, syntyvän jäteveden määrä ja pitemmältä ajalta selvitetty jäteveden kuormitus.

6 Yhteenveto ja pohdinta

Työn keskeisimpiä tavoitteita oli suunnitella ja toteuttaa Froneri Finland Oy:n Turengin jäätelötehtaan jätevesillä toteutettava laboratoriomittakaavan koe, jolla selvitettiin jäätelöteollisuuden jätevesien potentiaalia korkeakuormitteisella anaerobisella reaktorilla tuotetun biokaasun syötteenä. Laboratoriomittakaavassa toteutetun kokeen tavoitteena oli selvittää jäätelöteollisuuden jätevesillä saavutettavissa olevaa orgaanisen aineen poistotehoa eli COD-poistumaa ja sitä vastaavaa metaanituottoa sekä kuormitusta. Kokeen perusteella pystyttiin myös arvioimaan jäätelöteollisuuden jätevesien potentiaalia ja energiantuottopotentiaalia teollisen mittakaavan anaerobireaktorilla tuotetun biokaasun syötteenä.

Laboratoriomittakaavan korkeakuormitteisilla reaktoreilla suoritetun kokeen tulosten perusteella jäätelöteollisuuden jätevesien voitiin todeta olevan hyvinkin potentiaalisia syötteitä biokaasun tuottamiseen myös teollisuuden mittakaavassa, edellyttäen kuitenkin huolellista prosessisuunnittelua ja laitteistojen valintaa sekä etenkin taloudellisen kannattavuuden selvitystä.

Kokeella osoitettiin, että korkeakuormitteisilla koereaktoreilla pystyttiin poistamaan jäätelöteollisuuden jätevesistä yli 80 %, jopa enemmänkin syötetystä orgaanisesta aineksesta ja saavuttamaan kirjallisuudessa esitetty metaanituotto 0,1–0,3 m³ metaania (CH₄) syötettyä COD kiloa kohti. Vaikka jäätelöteollisuuden jätevesien rasvaisuuden havaittiin aiheuttava haasteita koereaktoreille ilman esikäsitteilyä, päästiin kuormituksessa kuitenkin kirjallisuudessa esitetylle teollisuusmittakaavan kuormitusalueelle vaikkakaan ei erityisen korkealle tasolle. Esikäsitteilyn avulla jäätelöteollisuuden rasvapitoisten jätevesien uskotaan olevan hyvinkin potentiaalisia biokaasun syötteitä teollisuusmittakaavan korkeakuormitteiseen reaktorikäsitteilyyn. On huomioitava kuitenkin, että jätevesien COD-pitoisuuden on oltava riittävän korkea, jotta reaktorin tuottamasta biokaasusta saatava energia riittää kattamaan koko reaktorin ja oheislaitteistojen kuluttaman energian määrän ollakseen kannattava investointi sekä sen takaisinmaksuajan kohtuullinen. Tähän vaikuttaa myös laitoksen nykytilanteessa käyttämän energian alkuperä ja hinta.

Sivuvirtaveden rehukäytön taloudellista hyötyä tai volyymiä tarkastelematta, sekä jätehierarkian näkökulmasta sivuvirtaveden ajatellaan olevan arvokkaampi jae hyödynnettäväksi ensisijaisesti rehukäytössä. Mikäli kuitenkin tutkittua jätevettä halutaan teollisessa mittakaavassa käsitellä korkeakuormitteisella reaktoritekniikalla, voidaan yhtenä mahdollisuutena pitää mahdollisuus väkevöidä tarvittaessa sivuvirtavedellä sellaisina hetkinä, kun jätevesi ei ole tarpeeksi vahvaa. Tasaisen kuormituksen järjestämiseksi reaktorille tarvitaan säiliö tai allas jätevesien tasausta varten, jossa myös pH-arvo pystytään säätämään reaktorin optimaaluuksi. Tässä altaassa olisi mahdollista myös väkevöidä jäteveden COD-pitoisuutta sivuvirtavedellä tarvittaessa.

Rasvaisuuden vaikutuksesta mikrobien toimintaan sekä saatuihin tuloksiin ei osattu ottaa kantaa mutta se herätti mielenkiintoa jatkoselvitykselle aiheesta. Rasvainen syöte on biokaasutuoton kannalta erinomainen syöte, mutta kokeen perusteella sen havaittiin tarvitsevan todennäköisesti teollisessa mittakaavassakin jonkinlaisen esikäsittelytekniikan ennen reaktorin syöttämistä. Reaktorille syötettävän syötteen tulisi pysyä tasalaatuisena ja pelkän sekoituksen järjestäminen ei todennäköisesti riitä pitämään jätevettä homogeenisena.

Tällä työllä tuotettiin alustavaa tietoa Froneri Finland Oy:lle Turengin jäätelötehtaassa syntyvien jätevesien potentiaalista biokaasun syötteenä. Vesien koeajolla pystyttiin tuottamaan arvokasta esitietoa yritykselle jätevesien potentiaalista biokaasun syötteenä, joiden pohjalta yritys voi halutessaan jatkaa jätevesien käsittelyratkaisun tarvittavan laitteiston, kokoluokan sekä taloudellisen kannattavuuden selvityksiä. Työ tuotti myös tärkeää ja myöhemmin hyödynnettävissä olevaa tutkimustietoa tilaajana toimineelle HAMK Bio-tutkimusyksikölle ja Vesitar-hankkeelle teollisuusjätevesien soveltuvuudesta AD-reaktorikäsittelyyn ja sen yhdistämisen mahdollisuudesta levänkasvatuksen kanssa. Työ syvensi myös opinnäytetyön tekijän omaa asiantuntijuutta jätevesien biokaasupotentiaalista, AD-biokaasuprosessin hallinnasta ja erityisesti itsenäisen tutkimuksen tekemisestä. Tutkimustyössä ja elävien mikrobien kanssa työskentelyssä vaaditaan pitkäjänteisyyttä ja syvällistä pohdintaa reaktorissa ja sen mikrobeissa tapahtuvien muutosten analysointiin.

Lähteet

- Chong, S., Sen, T., Kayaalp, A. & Ang, H. (2012). *The performance enhancements of upflow anaerobic sludge blanket (Uasb) reactors for domestic sludge treatment – A State-of-the-art review*. *Water Research*, 46(11), 3434–3470.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.03.066>
- EBA. (n.d.). *The role of biogas production from industrial wastewaters in reaching climate neutrality by 2050*. <https://www.europeanbiogas.eu/wp-content/uploads/2021/04/Paper-The-role-ofbiogas-production-from-wastewater-in-reaching-climate-neutrality-by-2050.pdf>
- EUR-Lex. (n.d.). *Jätehierarkia*. European union. <https://eur-lex.europa.eu/FI/legal-content/glossary/waste-hierarchy.html>
- Eurooppa neuvosto. (n.d.). *Energian hinnat ja toimitusvarmuus*. Euroopan unionin neuvosto. <https://www.consilium.europa.eu/fi/policies/energy-prices-and-security-of-supply/>
- Hach®. (2019). *LCI400 Chemical Oxygen Demand (COD)*. Hach Company.
<https://uk.hach.com/asset-get.download.jsa?id=25593618015>
- Hach®. (2019). *LCK514 Chemical Oxygen Demand (COD)*. Hach Company.
<https://uk.hach.com/asset-get.download.jsa?id=25593604663>
- Hach®. (2020). *LCK349 Phosphorus total / Phosphate ortho*. Hach Company.
<https://uk.hach.com/asset-get.download.jsa?id=25593618014>
- HSY. (n.d.-a). *Viikinmäen ja Blominmäen jätevedenpuhdistamoille johdettavien jätevesien raja-arvot*. Helsingin seudun ympäristöpalvelut HSY. <https://www.hsy.fi/vesi-ja-viemarit/jateveden-raja-arvot/>
- HSY. (n.d.-b). *Poikkeaminen normaalista jäteveden käyttömaksusta*. Helsingin seudun ympäristöpalvelut HSY. <https://www.hsy.fi/vesi-ja-viemarit/poikkeaminen-normaalista-jateveden-kayttomaksusta/>
- HSY. (n.d.-c). *Poikkeavat jätevedet*. Helsingin seudun ympäristöpalvelut HSY.
<https://www.hsy.fi/vesi-ja-viemarit/poikkeavat-jatevedet/#Teollisuusj%C3%A4tevedet>
- Hu, W., Thayanithy, K., & Forster, C. (2002). *A kinetic study of the anaerobic digestion of ice-cream wastewater*. *Process biochemistry* (1991), 37(9), 965–971.
[https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(01\)00310-7](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(01)00310-7)
- Hämeen ammattikorkeakoulu. (n.d.). *Vesitar Teollisuusvesistä biokaasua ja arvokomponentteja*. Hämeen ammattikorkeakoulu.
<https://www.hamk.fi/projektit/vesitar/>
- Ilmatieteen laitos. (n.d.). *Kasvihuonekaasujen pitoisuudet*. Ilmatieteen laitos.
<https://www.ilmatieteenlaitos.fi/kasvihuonekaasujen-pitoisuudet>
- IWA. (n.d.) *Up Flow — Anaerobic Sludge Blanket Reactor (UASB)*. International Water

- Association. <https://www.iwapublishing.com/news/flow-anaerobic-sludge-blanket-reactor-uasb>
- Jaakkola, U. & Luostarinen, S., (2015). Biokaasutuotannon raaka-aineiden esikäsittely. Teoksessa M. Kymäläinen & O. Pakarinen (toim.) (2015). *Biokaasuteknologia – Raaka-aineet, prosessointi ja lopputuotteiden hyödyntäminen*. (ss. 56–57). Hämeen ammattikorkeakoulu.
- Khanal, S. K. (2008). *Anaerobic biotechnology for bioenergy production: Principles and applications*. Wiley-Blackwell.
- Kinnunen, V. & Rintala, J., (2015). Biokaasualan monet mahdollisuudet. Teoksessa M. Kymäläinen & O. Pakarinen (toim.) (2015). *Biokaasuteknologia – Raaka-aineet, prosessointi ja lopputuotteiden hyödyntäminen*. (ss. 11, 13–16). Hämeen ammattikorkeakoulu.
- Kymäläinen, M. (2015a). Anaerobinen hajoaminen ja sen hallinta biokaasureaktorissa. Teoksessa M. Kymäläinen & O. Pakarinen (toim.) (2015). *Biokaasuteknologia – Raaka-aineet, prosessointi ja lopputuotteiden hyödyntäminen*. (ss. 60, 64, 67–75) Hämeen ammattikorkeakoulu.
- Kymäläinen, M. & Luostarinen S. (2015). Biokaasutuotannon raaka-aineet. Teoksessa M. Kymäläinen & O. Pakarinen (toim.) (2015). *Biokaasuteknologia – Raaka-aineet, prosessointi ja lopputuotteiden hyödyntäminen*. (ss. 21–22, 25) Hämeen ammattikorkeakoulu.
- Law Insider. (n.d.). *High-strength wastewater definition*.
<https://www.lawinsider.com/dictionary/high-strength-wastewater>
- Maa- ja metsätalousministeriö. (2014). *ELINTARVIKETEOLLISUUS VESIHUOLTOLAITOKSEN ASIAKKAANA. Opas yhteistyön järjestämiseen*.
https://mmm.fi/documents/1410837/1720628/mmm_elintarvikehuolto_WEB.pdf
- Motiva Oy. (n.d.-a). *Biokaasu*. Motiva Oy.
https://www.motiva.fi/ratkaisut/uusiutuva_energia/bioenergia/biokaasu
- Motiva Oy. (n.d.-b). *Biokaasuntuotanto maatilalla*. Motiva Oy.
https://www.motiva.fi/files/6958/Biokaasun_tuotanto_maatilalla.pdf
- Nnaji, C. C. (2014). *A review of the upflow anaerobic sludge blanket reactor*. *Desalination and water treatment*, 52(22–24), 4122–4143.
<https://doi.org/10.1080/19443994.2013.800809>
- Oravainen, R., (1999). *VESISTÖTULOOSTEN TULKINTA-OPASVIHKONEN*. Kokemäenjoen vesistön vesiensuojeluyhdistys ry. <https://kvvy.fi/wp-content/uploads/2015/10/opasvihkonen.pdf>
- Paques. (n.d.-b). *Anaerobic COD removal*.
<https://en.paques.nl/applications/featured/anaerobic-cod-removal>
- Paques. (n.d.-a). *Ben & Jerry's ice cream production*.
<https://en.paques.nl/mediadepot/18143fcd1cb1/WEBCaseleafletBIOPAQAFRBenJerr>

- Pyykkönen, V., Winqvist, E., Virkkunen, E., Annunen, V. & Rasi, S. (2023). *Biokaasulaskurin käyttöohje 21.12.2023*. Luonnonvarakeskus.
<https://maatalousinfo.luke.fi/fi/laskurit/biogas>
- Suomen Biokierto ja Biokaasu ry. (n.d.-a). *Biokaasu 2030*.
<https://biokierto.fi/biokaasu/biokaasu2030/>
- Suomen Biokierto ja Biokaasu ry. (n.d.-b). *Biokaasun käyttö*.
<https://biokierto.fi/biokaasu/kaytto/>
- Suomen vesilaitosyhdistys & Helsingin seudun ympäristöpalvelut-kuntayhtymä. (2011). *Teollisuusjätevesiopas - Asumajätevesistä poikkeavien jätevesien johtaminen viemäriin*. Suomen vesilaitosyhdistys: Helsingin seudun ympäristöpalvelut.
- Tetra Pak Processing Systems & Bylund, G. (2003). *Dairy processing handbook* (2nd, rev. ed.). Tetra Pak.
- Työ- ja elinkeinoministeriö. (10.11.2022). *Tilannekuva: Energian hinnan nousu painaa yritysten kannattavuutta ja lisää riskejä, vaikka talous- ja työllisyystilanne on vielä suhteellisen hyvä*. <https://tem.fi/-/tilannekuva-energian-hinnan-nousu-painaa-yritysten-kannattavuutta-ja-lisaa-riskeja-vaikka-talous-ja-tyollisyystilanne-on-viela-suhteellisen-hyva>
- Valtiovarainministeriö. (n.d.). *Vihreä siirtymä-elpymis- ja palautumissuunnitelma*.
<https://vm.fi/vihrea-siirtyma>
- Wang, J., Xu, W., Yan, J., & Yu, J. (2014). *Study on the flow characteristics and the wastewater treatment performance in modified internal circulation reactor*. *Chemosphere* (Oxford), 117, 631–637.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.09.088>
- Wiesmann, U., Choi, I. S., & Dombrowski, E. (2007). *Fundamentals of biological wastewater treatment*. Wiley-VCH.
- Ympäristöministeriö, (n.d.). *Mitä on kestävä kehitys?*. <https://ym.fi/mita-on-kestava-kehitys>

Liite 1. Aineistonhallintasuunnitelma



AINEISTONHALLINTASUUNNITELMA

Insinööri (AMK) opinnäytetyö
Bio- ja elintarviketekniikka
Kevät 2024
Katja Heikkinen

1 Tutkimusaineiston tallennus ja säilytys

Tutkimusaineisto tallennetaan ja sitä säilytetään työn suunnittelu- ja toteutusvaiheissa opinnäytetyön toimeksiantajan eli Hämeen ammattikorkeakoulun Bio-tutkimusyksikön Vesitar-hankkeen Teams-kansiossa. Teams-kansiota pääsevät tarkastelemaan vain ne henkilöt, jotka työskentelevät Hämeen ammattikorkeakoulun Bio-tutkimusyksikössä ja Vesitar-hankkeen toteuttamissa tutkimuksissa. Tutkimusaineistoa käsitellään opinnäytetyön toteuttajan yksityisessä työkäytössä olevalla Hämeen ammattikorkeakoulun kannettavalla tietokoneella.

2 Henkilötietojen ja arkaluonteisten tietojen käsittely

Opinnäytetyössä ei käsitellä, eikä julkaista henkilötietoja. Vesitar-hankkeessa ja opinnäytetyössä tehtävien tutkimuksien suunnittelua varten yrityksen esiintuomia ja toimittamia arkaluonteisia tietoja ei esitetä missään muodossa opinnäytetyössä. Vesitar-hanke on allekirjoittanut Froneri Finland Oy:n laatiman salassapitosopimuksen, jossa on esitetty yksityiskohtaisempi selvitys salassapidosta ja sen rikkomisesta aiheutuvasta menettelystä.

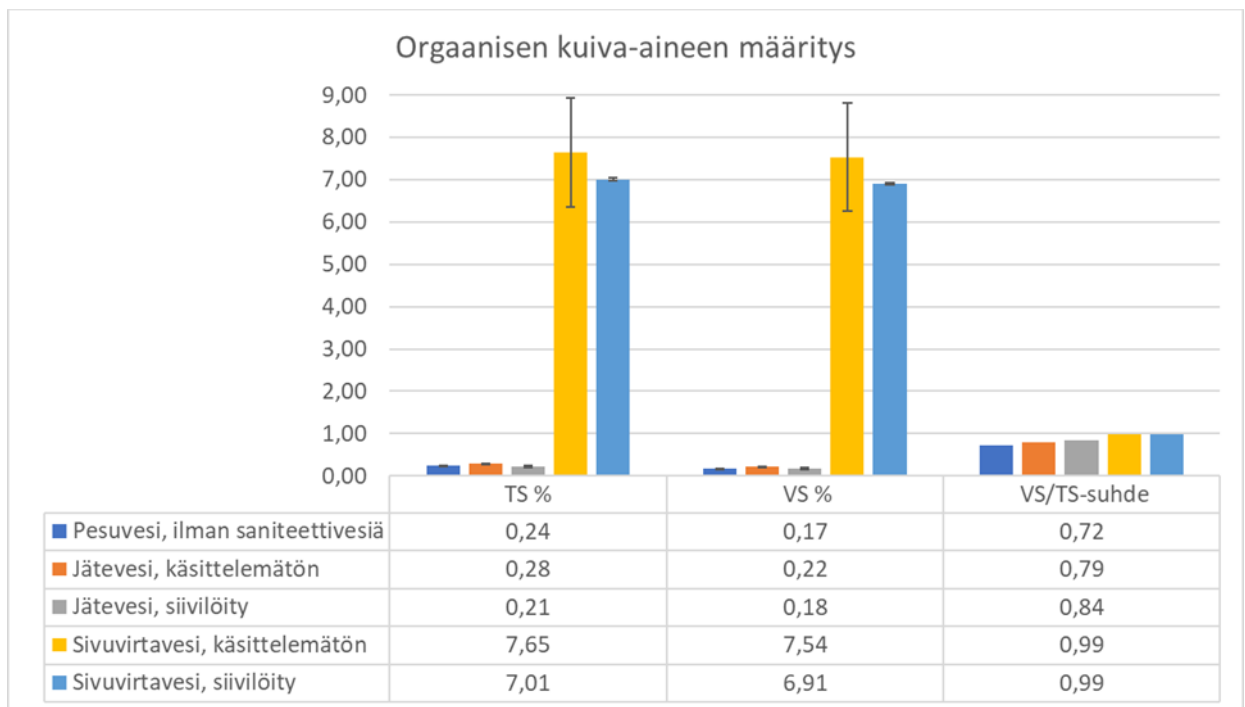
3 Opinnäytetyöaineiston omistajuus

Opinnäytetyön toimeksiantaja omistaa opinnäytetyöaineiston. Opinnäytetyöstä on tehty tilaajan kanssa erillinen sähköisesti allekirjoitettu oikeuksiensiihtosopimus, jossa on esitetty yksityiskohtaisempi selvitys.

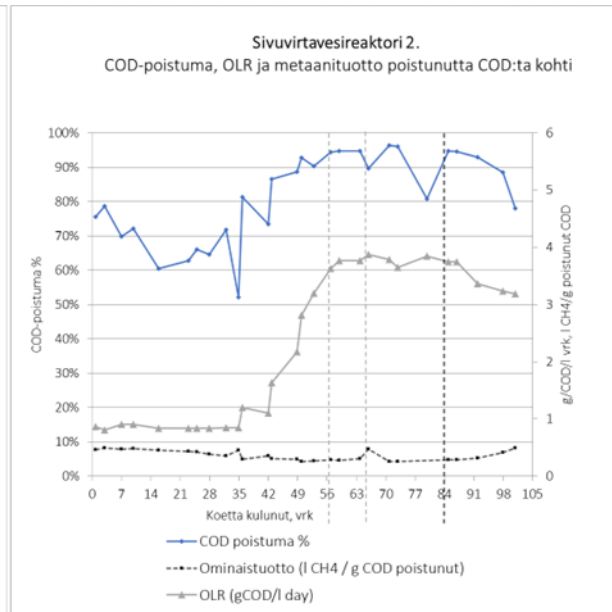
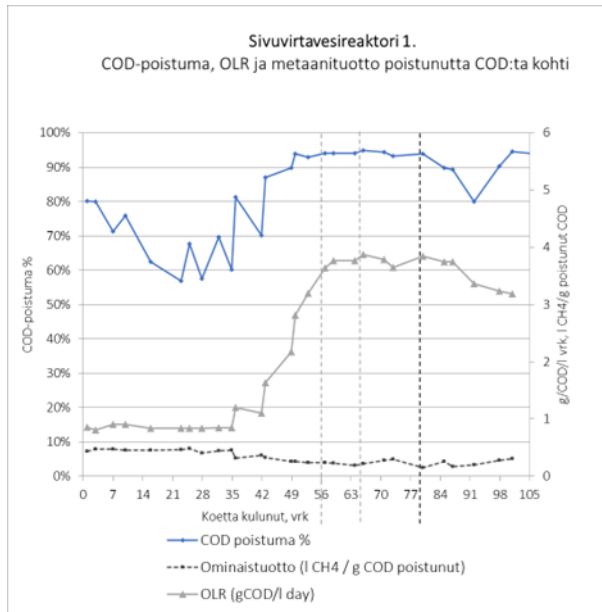
4 Opinnäytetyöaineiston jatkokäyttö työn valmistuttua

Opinnäytetyön aineisto luovutetaan työn toimeksiantajalle Hämeen ammattikorkeakoulun Bio-tutkimusyksikön Vesitar-hankkeelle. Opinnäytetyöstä on tehty tilaajan kanssa erillinen sähköisesti allekirjoitettu oikeuksiensiihtosopimus, jossa on esitetty yksityiskohtaisempi selvitys.

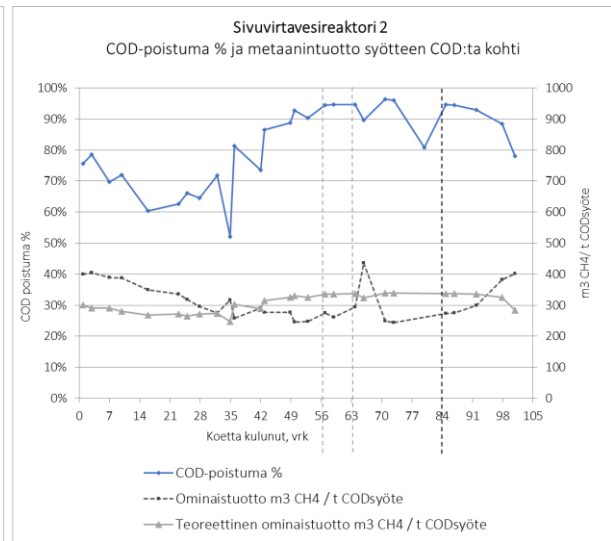
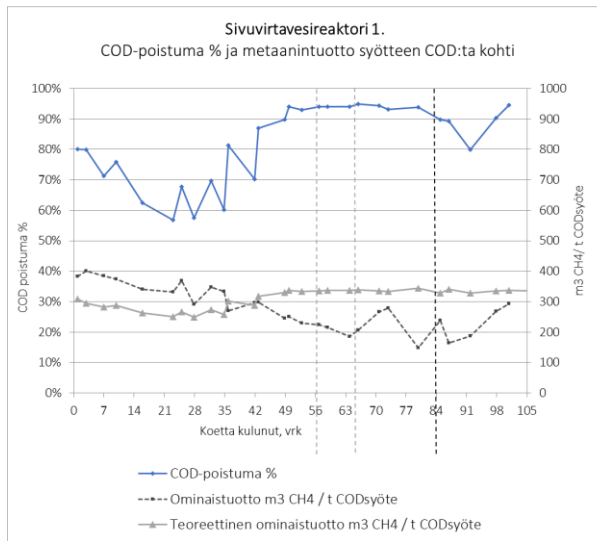
Liite 2. Orgaanisen kuiva-aineen määrittämisen tulokset

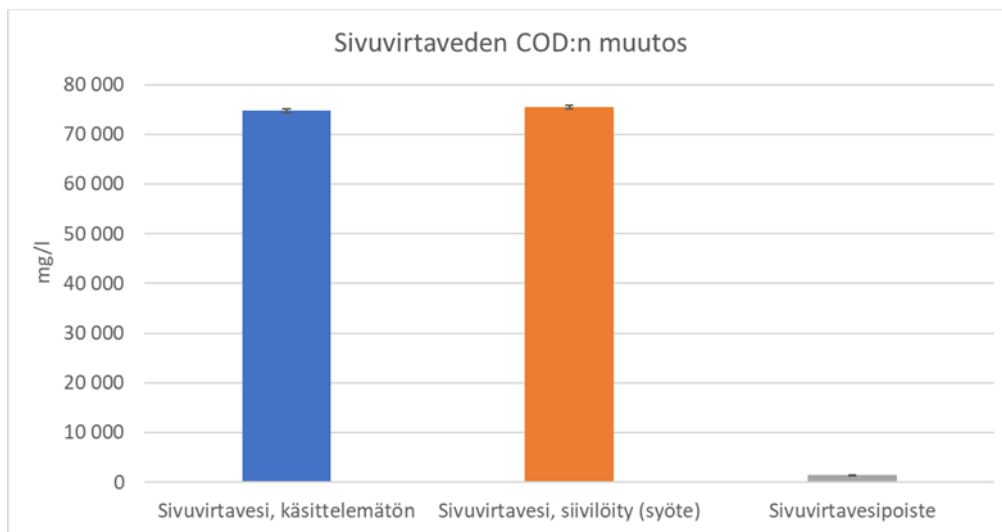


Liite 3. Sivuvirtavesireaktorien COD-poistuma, OLR ja metaanituotto poistunutta COD:ta kohti

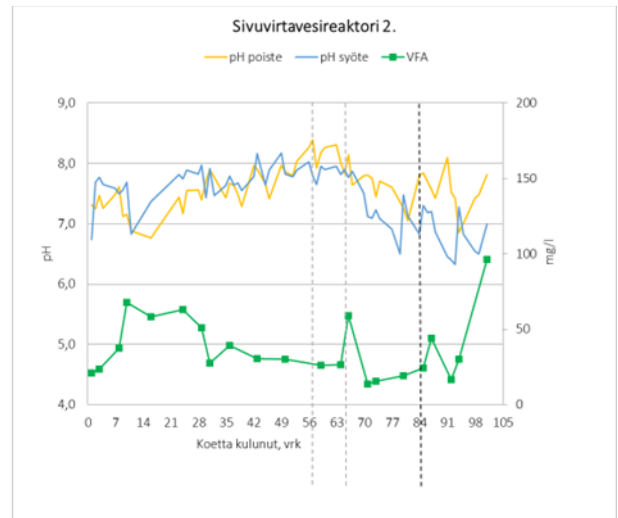
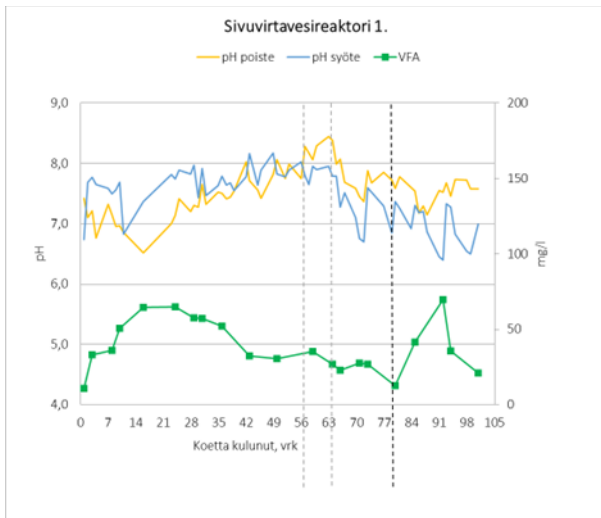


Liite 4. Sivuvirtareaktori COD-poistuma % ja metaanituotto syötteen COD:ta kohti

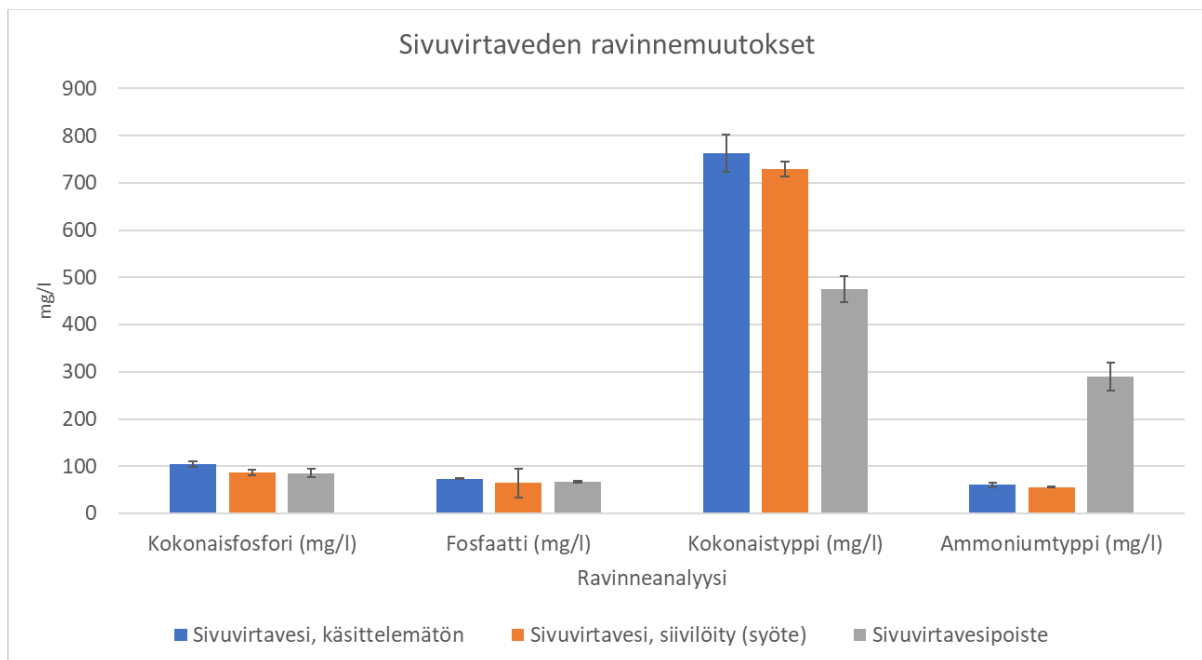


Liite 5. Sivuvirtaveden COD:n muutos

Liite 6. Sivuvirtavesireaktoreiden seurannan analyysitulokset



Liite 7. Sivuvirtaveden ravinnemuutokset



	Sivuvirtavesi, käsittelemätön	Sivuvirtavesi, siivilöity (syöte)	Sivuvirtapoiste	Muutos %
Kokonaisfosfori (mg/l)	104,2 ± 5,7	87,0 ± 6,1	85,7 ± 0,5	-21
Fosfaatti (mg/l)	73,8 ± 0,2	64,7 ± 0,2	66,1 ± 0,1	-10
Kokonaistyyppi (mg/l)	763,5 ± 48,4	729,4 ± 19,0	475,0 ± 1,9	-38
Ammoniumtyppi (mg/l)	60,6 ± 5,5	55,7 ± 0,7	291,0 ± 1,7	380
CODliukoinen (mg/l)	75 000 ± 1	75 367 ± 4	1 392 ± 1	-98

Liite 8. Jäte- ja sivuvirtavesien sekä poisteiden mitatut pH-arvot

pH	
Pesuvesi, ilman saniteettivesiä	11,5
Jätevesi ja saniteettivesi, käsittelemätön	11,4
Jätevesi ja saniteettivesi, siivilöity	11,3
Sivuvirtavesi, käsittelemätön	4,9
Sivuvirtavesi, siivilöity	4,8
Jätevesipoiste	7,7
Sivuvirtapoiste	7,5

Liite 9. Sivuvirtaveden energiantuottopotentiali

