

Leena Pekurinen

MBR-LIETTEEN SEKÄ
MAATALOUDESTA JA
TEOLLISUUDESTA PERÄISIN
OLEVIEN SEOSTEN SOVELTUVUUS
ANAEROBISEEN KÄSITTELYYN

Opinnäytetyö
Ympäristötekniikan koulutusohjelma


Marraskuu 2015




MAMK

University of Applied Sciences

KUVAILULEHTI

	Opinnäytetyön päivämäärä 20.11.2015
Tekijä(t) Leena Pekurinen	Koulutusohjelma ja suuntautuminen Ympäristötekniikan koulutusohjelma
Nimeke MBR-lietteen sekä maataloudesta ja teollisuudesta peräisin olevien seosten soveltuvuus anaerobiseen käsittelyyn	
Tiivistelmä Opinnäytetyö on tehty Metsäsairila Oy:n toimeksiannosta kesän ja syksyn aikana 2015. Tarkoituksena oli selvittää MBR-lietteen soveltuvuus anaerobiseen käsittelyyn. Lisäksi selvitettiin maatalous- ja teollisuuslietepohjaisten seosten, teollisuuslietteen ja rasvanerotuskaivolietteen metaanintuottopotentiaalit. Selvitusten tuloksia on tarkoitus hyödyntää Metsäsairila Oy:n tulevan biokaasulaitoksen suunnittelussa. Biokaasutuksesta on runsaasti tietoa saatavilla, ja kirjallisuudessa on esitetty arvoja eri materiaalien metaanintuottopotentiaaleista. MBR-lietteen biokaasun ja metaanin tuottopotentiaaleista ei ollut ennestään tietoa, johtuen ainakin osittain siitä, että MBR-tekniikkaa ei vielä ole juurikaan sovellettu Suomessa käytäntöön. Muutama pilottiprojekti on kuitenkin käynnissä. Biokaasukokeet toteutettiin mädättämällä materiaaleja 2 litran panospulloissa termofiilisessä (55 °C) lämpötilassa 26–33 vrk. Käytetyistä materiaaleista määritettiin TS, VS, pH ja typpipitoisuus ja ne esikäsiteltiin mädätykseen sopiviksi. Biokaasun ja metaanin määrää mitattiin säännöllisesti kokeen aikana. Tuloksena saatiin selville MBR-lietteen soveltuvuus biokaasutukseen sekä teollisuuslietteen, rasvanerotuskaivolietteen ja kahden syöteseoksen metaanintuottopotentiaalit. MBR-lietteen metaanintuotto oli 50 m ³ CH ₄ /tVS. Metaanintuotto jäi alhaisemmaksi kuin perinteisen puhdistamolietteen metaanintuotto, eikä sitä yksinään voi suositella mädätettäväksi. Syynä saattaa olla MBR-lietteen mahdollisesti sisältämät metaanintuottoa inhiboivat aineet. MBR-lietteen koostumusta kannattaakin tutkia tarkemmin. Seospanosten sekä teollisuusliete- ja rasvakaivolietepanosten kaasuntuotto oli alhaisempi kuin laskennallisesti oli odotettavissa. Seospanoksissa osa raaka-aineista oli saattanut menettää osan biokaasuntuottopotentiaalistaan ja siten myös metaanintuottopotentiaalistaan jo ennen koetta. Lisäksi kaasuntuottoa saattoivat alentaa virheet koejärjestelyissä, riittämätön sekoitus sekä metanogeenibakteereille riittämätön aika sopeutua. Seospanoksissa käytettävien materiaalien suhteet seoksessa vaikuttavat metaanintuottoon oleellisesti. Niihin kannattaa panostaa suunniteltaessa biokaasulaitoksen materiaalivirtoja ja lopputuotteiden hyötykäyttöä.	
Asiasanat (avainsanat) anaerobiset menetelmät, biokaasu, jätevesiliete, kalvotekniikka, metaani, mädätys, orgaaninen aines	
Sivumäärä 35 sivua + liite	Kieli suomi
Huomautus (huomautukset liitteistä)	
Ohjaavan opettajan nimi FT, TKI-asiantuntija Sami Luste DI, tutkimuspäällikkö Hanne Soininen	Opinnäytetyön toimeksiantaja Metsäsairila Oy, Mikkeli

DESCRIPTION

	Date of the bachelor's thesis 20.11.2015
Author(s) Leena Pekurinen	Degree programme and option Environmental engineering
Name of the bachelor's thesis The feasibility of MBR-sludge and industrial-based compounds for anaerobic treatment	
Abstract <p>This thesis was made on Metsäsairila Oy's assignment during the summer and autumn 2015. The purpose was to find out the feasibility of MBR-sludge and some compounds of agriculture and industrial based alloys for anaerobic digestion, optimized according to literary sources.</p> <p>The basis of compounds was the proportion of the materials to be used in the future biogas facility and regional availability. In addition it was separately found out the methane potentials of industrial sludge and sludge of fat separator. The meaning is to use the findings in the planning of the biogas facility of Metsäsairila Oy.</p> <p>There is lots of data available for example literary values of methane yield potentials for different materials. Apart from few pilot projects MBR-technology is not much applied in Finland yet. Therefore any data was available of its' feasibility for anaerobic digestion.</p> <p>The tests were carried out using 2 litre bottles as batch reactors, at the temperature of 55 °C (thermophilic process) with 32,3g volatile solids concentration. The digestions remained 26–33 days. Before the digestions Total Solids, Volatile Solids, pH and nitrogen content was determined from the materials and required pretreatments were done as well. The accumulation of biogas and methane were measured regularly during the digestion. As the result it was found out the methane potentials of MBR-sludge and two mixed compounds, as well as industrial sludge and the sludge of fat separator.</p> <p>The yield of methane of MBR-sludge was 50 m³ CH₄/tVS. It is lower than in conventional sewage sludge, which makes it alone not very suitable for digestion. MBR-sludge might include particles that inhibits the methane yield. It is worth to examine the composition of MBR-sludge more. The mixed compounds biogas yield was lower than expected according to literary values. The share of methane remained low by many possible reasons. Some of used materials could have lost their biogas and methane yield potentials even before the tests. In addition for example mistakes in test setup, inadequate blending and the lack of time for methanogenic bacteria to adapt could be reasons for low methane yield.</p> <p>The composition of mixed compounds affects to methane productivity essentially. It is worth to focus on them when planning the material flows and the benefit use of the end products.</p>	
Subject headings, (keywords) anaerobic method, biogas, sewage sludge, membrane technic, methane, anaerobic digestion, organic substance	
Pages 35 pages + appendice	Language finnish
Remarks, notes on appendices	
Tutor PhD, RDI Officer Sami Luste M.Sc. Research Manager Hanne Soininen	Bachelor's thesis assigned by Metsäsairila Oy, Mikkeli

ALKUSANAT

Tämä opinnäytetyö tehtiin Metsäsairila Oy:lle kesän ja syksyn aikana 2015. Haluan kiittää Metsäsairila Oy:tä opinnäytetyön aiheesta. Tämän opinnäytetyön puitteissa olen saanut oppia aiheesta paljon, mutta selvää on se, että paljon enemmän on vielä oppimatta.

Haluan osoittaa kiitokseni myös ohjaajilleni Hanne Soiniselle ja Sami Lusteelle sekä Mikkelin ammattikorkeakoulun laboratorioinsinöörille Sari Seppäläiselle, joka kärsivällisesti on ohjannut työskentelyäni laboratoriossa ja antanut vinkkejä matkan varrella. Sami Lusteen rooli projektin aikana on ollut valtava.

Opinnäytetyön tekeminen on edellyttänyt runsasta ajankäyttöä laboratoriossa. Työnantajalleni haluan lausua kiitokset siitä, että olen saanut pitää lomat ja muut vapaat joustavasti silloin, kun olen niitä tarvinnut.

Suuri kiitos tämän opinnäytetyön valmistumisesta kuuluu puolisololleni, joka on huolehtinut kodin arkisista askareista tänä aikana, kuunnellut ja kannustanut – ja jaksanut vierelläni.

Mikkelissä 20.11.2015

Leena Pekurinen

SISÄLTÖ

1	JOHDANTO	1
2	ANAEROBINEN MÄDÄTYSTEKNIikka	1
2.1	Anaerobinen hajoaminen	2
2.2	Reaktoriyyypit	3
2.2.1	Jako lämpötilan mukaan	4
2.2.2	Jako kuiva-ainepitoisuuden mukaan	4
2.2.3	Jako syöttötavan mukaan	5
2.2.4	Yksi- ja monivaiheiset prosessit	6
2.3	Yhteismädätys.....	6
3	BIOKAASUN RAAKA-AINEET JA LOPPUTUOTTEET.....	7
3.1	Biokaasuprosessiin soveltuvat raaka-aineet	7
3.1.1	Jätevedenpuhdistamolietteet	8
3.1.2	Teollisuuden lietteet.....	10
3.1.3	Maatalouspohjaiset raaka-aineet.....	10
3.1.4	Kasvibiomassat	10
3.2	Biokaasun muodostumiseen vaikuttavat tekijät.....	11
3.3	Biokaasutuksen lopputuotteet.....	13
4	SOVELLETTAVA LAINSÄÄDÄNTÖ.....	14
5	TUTKIMUSMENETELMÄT JA MATERIAALIT.....	15
5.1	Metsäsairila Oy.....	16
5.2	Panosreaktorit	17
5.3	Käytetyt raaka-aineet.....	20
5.4	Tehdyt määritykset	22
6	TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU.....	23
6.1	Materiaalit.....	24
6.2	Panoskokeet	25
7	YHTEENVETO	32

LIITTEET

1 Panosten koostumus seospanoksissa

KÄYTETYT TERMIT

Alkaliteetti	Kyky vastustaa pH:n muutoksia, puskurointikyky
Inhibiittori	Haluttua reaktiota hidastava tekijä
MBR-liete	Jätevedenpuhdistamoliete, joka on suodatettu kalvosuodattimella
Mädäte	Biokaasuprosessista jäljelle jäävä liete
Orgaaninen aines	Elollinen tai eloperäinen aines
TS	(Total Solids) Kokonaiskuiva-aine
VFA	(Volatile Fatty Acids) Haihtuvat rasvahapot
VS	(Volatile Solids) Orgaaninen aine, anaerobisesti hajoava kuiva-aine
Ympäri	Täysmittakaavan biokaasuprosessissa syntynyttä mädätettä

1 JOHDANTO

Jätteiden hyödyntäminen energian tuotannossa on viime aikoina saanut yhä enemmän kiinnostusta. Kaatopaikoille on kertynyt runsaasti metaania. Ottamalla se talteen ja hyödyntämällä energiana voidaan myös kasvihuonekaasupäästöjä vähentää. Metaani on noin 20 kertaa hiilidioksidia voimakkaampi kasvihuonekaasu.

Biokaasua voidaan tuottaa hallitusti biokaasulaitoksilla, joissa orgaaninen aines hajoaa anaerobisessa prosessissa biokaasuksi, joka sisältää enimmäkseen metaania (n. 55–70 %) ja hiilidioksidia (30–45 %). Biokaasua voidaan hyödyntää sähkön ja lämmön tuotannossa ja siitä voidaan jalostaa liikennepolttoainetta. Prosessissa syntyvä mädäte voidaan hyödyntää maanparannusaineena tai lannoitteena.

Biokaasua voidaan tuottaa maatalouden ja teollisuuden jätelietteistä, biojätteestä, pelto- ja metsäbiomassoista ja varta vasten kasvatetuista energiakasveista. Käsiteltävän materiaalin määrä ja ominaisuudet sekä lopputuotteen käyttötarkoitus toimivat perustana biokaasuprosessin suunnittelussa.

Tässä opinnäytetyössä selvitetään membraanikalvosuodatuksella (MBR) käsitellyn jätevedenpuhdistamolietteen soveltumista biokaasuprosessiin sekä Metsäsairila Oy:n tulevassa biokaasulaitoksessa käytettävien materiaalien optimaalista seossuhdetta ottaen huomioon materiaalien alueellinen saatavuus sekä mädätteen hyötykäyttömahdollisuudet.

2 ANAEROBINEN MÄDÄTYSTEKNIikka

Biokaasun tuotantotekniikka on satoja vuosia vanha. Kiinalaisista kymmenistä miljoonista biokaasureaktoreista suurin osa on kotitalouksissa. (Suomen Biokaasuyhdistys.) Nepalissa biokaasua tuotetaan karjan lannasta, ja sillä korvataan ruuanvalmistuksessa käytettävää polttopuuta. Biokaasulaitosten avulla ehkäistään metsäkatoa ja hillitään ilmastomuutosta ja niillä vaikutetaan ihmisten terveyteen, turvallisuuteen, elämänlaatuun ja koulutusmahdollisuuksiin. (WWF Suomi.)

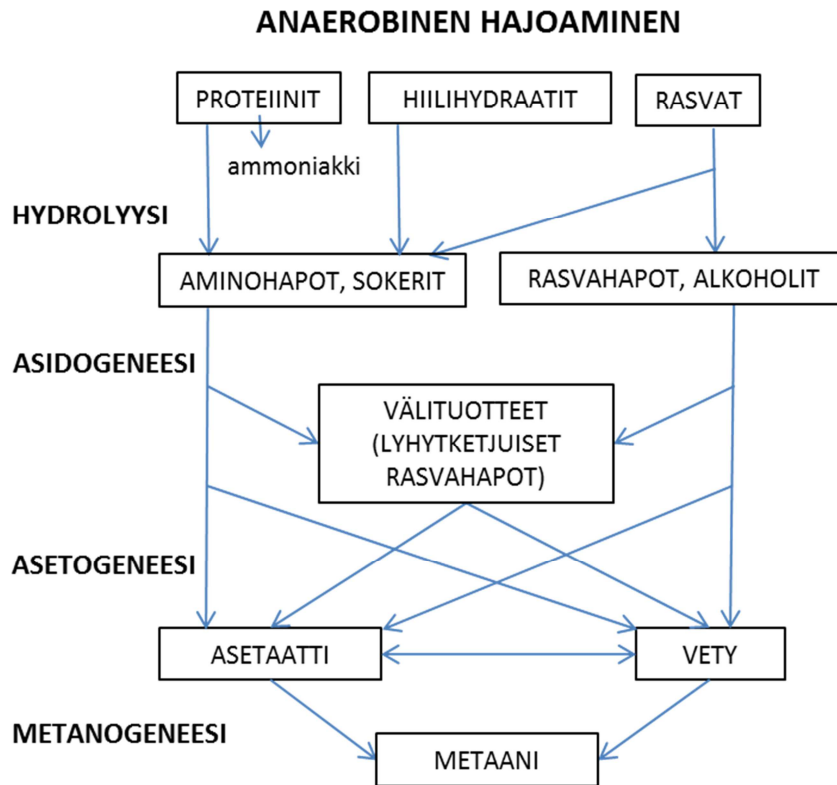
Suomessa biokaasun tuotantoa kokeiltiin ensimmäisen kerran 1900-luvun alussa, ja nykyisin biokaasua tuotetaan jätevedenpuhdistamoiden biokaasulaitoksilla, maatilojen yhteydessä toimivilla biokaasulaitoksilla ja yhdyskuntajätteen biokaasulaitoksilla. Myös kaatopaikoilta kerätään biokaasua talteen. (Suomen Biokaasuyhdistys.) Määdätteen hyötykäytöllä lannoitevalmisteena edistetään ravinteiden kierrättämistä ja vähennetään teollisten lannoitteiden käyttöä. Se puolestaan vähentää lannoiteteollisuuden aiheuttamaa ympäristökuormitusta. (Sitra 2007, 20.)

Mädätysprosessissa pystytään tuhoamaan patogeenejä ja hajottamaan torjunta-aineita. Määdätteen hajuhaitat ovat pienemmät kuin mädättämättömän lietteen, eikä lannasta aiheudu niin paljoa metaanipäästöjä. Koska mädätyslaitosten rejektivedet johdetaan usein jätevedenpuhdistamolle käsiteltäväksi, voi rejektivesien käsittely muodostua ongelmalliseksi niillä mädättämöillä, joiden läheisyydessä ei ole jätevedenpuhdistamoita. (Sitra 2007, 20.)

Biokaasua tuotetaan anaerobisissa olosuhteissa, jossa orgaaninen aines hajoaa nelivaiheisessa prosessissa. Lämpötilan ollessa noin 35–37 °C on kyse mesofiilisestä prosessista ja lämpötila-alueella 50–55 °C on kyse termofiilisestä prosessista. (Latvala 2009, 29.)

2.1 Anaerobinen hajoaminen

Anaerobisen hajoamisen ensimmäisessä vaiheessa eli hydrolyysivaiheessa orgaaninen aines (hiilihydraatit, proteiinit ja lipidit) pilkkoutuu sokereiksi, aminohapoiksi ja pitkäketjuisiksi rasvahapoiksi. Seuraavassa, happokäymisvaiheessa eli asidogeneesivaiheessa, muodostuu propionaattia ja butyraattia. Kolmannessa, asetogeneesivaiheessa propionaatti ja butyraatti hajoavat etikkahapoksi ja vedyksi. Viimeisessä vaiheessa metaania tuottavat bakteerit muodostavat niistä metaania. (Latvala 2009, 29.) Kuvassa 1 on havainnollistettu anaerobisen hajoamisen vaiheet ja niiden välituotteet.



KUVA 1. Anaerobisen hajoamisen vaiheet ja niiden tuotokset (Luostarinen).

Lämpötilalla on suuri vaikutus anaerobisen hajoamisen nopeuteen. Metaanin tuotanto voi nousta jopa satakertaiseksi kun lämpötila nostetaan 20 °C:sta 40 °C:seen. (Väisänen & Salmenoja, 8.)

Biokaasuprosessin jälkeen välivarastoon siirretty mädäte tuottaa biokaasua vielä noin 5–10 % kokonaistuotosta. Mädätteen ravinteiden ja epäorgaanisen aineksen pitoisuudet eivät muutu lähes lainkaan biokaasuprosessin aikana. Fosforipitoinen humus ja ammoniumtyyppipitoinen rejektivesi erotetaan vedenerotuksessa välivarastoinnin jälkeen. (Watrec Oy, 7.)

2.2 Reaktoriyydit

Reaktoriyydit voidaan jakaa lämpötilan, kuiva-ainepitoisuuden tai syöttötavan mukaan. Eri reaktoriyydyt voidaan yhdistellä parhaan kaasuntuoton saavuttamiseksi, ja reaktoreita voidaan sijoittaa peräkkäin eri mädätysvaiheiden olosuhteiden optimoimiseksi.

2.2.1 Jako lämpötilan mukaan

Biokaasuprosessit voidaan operointilämpötilan perusteella jakaa käytännössä mesofiiliseen prosessiin (lämpötila-alue 35–38 °C) tai termofiiliseen prosessiin (lämpötila-alue noin 55 °C). Psykrofiilinen käsittely tapahtuu alle 20 °C:n lämpötilassa. Siinä anaerobinen hajoaminen on hidasta, eikä psykrofiilistä prosessia juurikaan käytetä. Mesofiilistä ja termofiilistä prosessia on lämmitettävä, koska anaerobinen prosessi itsessään ei tuota juurikaan lämpöä. (Lehtomäki ym. 2007, 31.)

Mesofiilinen prosessi on vakaa eikä se ole kovin herkkä prosessiolosuhteiden muutoksille. Sen viipymäaika on pidempi kuin termofiilisessä prosessissa, joten reaktoritilavuutta tarvitaan enemmän. Se nostaa laitoksen perustamiskustannuksia, mutta toisaalta prosessin lämmityskustannus voi olla pienempi. (Lehtomäki ym. 2007, 31–32.)

Termofiilisessä prosessissa hajoaminen tapahtuu nopeammin kuin mesofiilisessä prosessissa ja siinä muodostuu enemmän biokaasua. Termofiilinen prosessi on kuitenkin herkkä häiriötekijöille kuten lämpötilan ja pH:n muutoksille. Myös muut inhibitot vaikuttavat herkemmin termofiilisen prosessin toimivuuteen. Termofiilisen prosessin vaatima reaktoritilavuus on pienempi kuin mesofiilisen prosessin vaatima tilavuus, mistä syystä reaktorin rakentamiskustannukset ovat pienemmät. Kustannuksia syntyy kuitenkin enemmän prosessin suuren lämmitystarpeen vuoksi. (Lehtomäki ym. 2007, 31–32.)

2.2.2 Jako kuiva-ainepitoisuuden mukaan

Biokaasuprosessi voidaan jakaa myös reaktoriin syötettävän kuiva-ainepitoisuuden mukaan märkä- ja kuivaprosesseihin.

Märkäprosessi on perinteinen biokaasuteknologia, jossa kuiva-ainepitoisuus on enimmäkseen 10–13 %. Pienen kuiva-ainepitoisuuden omaavat syötemateriaalit on helppo pumpata ja sekoittaa mekaanisesti. Sekoituksen tarkoituksena on levittää mikrobeja tasaisesti syötteen sisällä, tasata lämpötilaeroja reaktorissa, estää kiintoaineen laskeutumista ja pintalietteen muodostumista sekä vapauttaa biokaasukuplat materiaalista. Märkäprosesseja on helpompi hallita ja automatisoida kuin kuivaprosessit, mutta niiden kaasuntuotto jää usein alhaisemmaksi kuin kuivaprosessissa. Kaasuntuottoa

voidaan kasvattaa lisäämällä käsiteltävään seokseen kuivempia materiaaleja, esimerkiksi kasvibiomassaa. Kiinteitä aineita voidaan syöttää prosessiin mm. ruuvikuljettimien, syöttömäntien ja huuhtelujärjestelmien avulla. (Lehtomäki ym. 2007, 32–33.)

Kuivaprosessissa syötteen kuiva-ainepitoisuus on yleensä noin 20–40 %, jolloin korkeamman kuiva-ainepitoisuuden johdosta reaktoritilavuutta kohti saadaan suurempi kaasuntuotto. Kuivaprosessit voivat toimia joko panosperiaatteella tai ne voivat olla jatkuvatoimisia. Haluttaessa ne voidaan varustaa sekoituksella, ja prosessi voi olla yksi- tai monivaiheinen. Jatkuvatoimiset kuivaprosessit voivat toimia tulppavirtausperiaatteella (plug flow) ja panosperiaatteella toimivat kuivaprosessit voivat toimia nk. suotopetiprosesseina. Siinä suotovettä kierrätetään käsiteltävän materiaalin läpi edistämään mikrobien, ravinteiden ja hajoamistuotteiden tasaista jakautumista materiaalis- sa. (Lehtomäki ym. 2007, 33.)

Kuivaprosessin metaanintuotto reaktoritilavuutta kohti on usein korkeampi kuin märkäprosessin metaanintuotto. Alhaisemman nestepitoisuuden vuoksi materiaalin lämmitykseen kuluu vähemmän energiaa eikä materiaali kellu tai prosessin tehokkuutta haittaava pintakerros muodostu niin helposti. Prosessia on kuitenkin valvottava ja ohjattava tarkemmin alhaisen puskurikapasiteetin vuoksi, ja materiaalin syötössä käytettävät laitteet ovat monimutkaisia ja kalliita. Käsiteltäessä kasvibiomassaa kuivaprosessissa reaktorissa tapahtuu nk. autotermistä lämpenemistä. Ilmiön vuoksi reaktorin lämmitystarve on vähäisempi, mutta toisaalta lämpötila voi nousta liikaa ja tarvitaan jäähdytystä. (Lehtomäki ym. 2007, 33.)

2.2.3 Jako syöttötavan mukaan

Biokaasuprosessi on jatkuvatoiminen, kun mädätettävää materiaalia syötetään reaktoriin ja käsiteltyä materiaalia sieltä pois säännöllisesti tilavuuden pysyessä samana. Panosprosessissa reaktori täytetään yhdellä kertaa ja käsitelty materiaali tyhjenetään kerralla, esimerkiksi noin kuukauden välein. (Lehtomäki ym. 2007, 34.)

Jatkuvatoimisessa prosessissa materiaalin syöttö reaktoriin on automatisoitua ja kaasun tuotto tasaista (Lehtomäki ym. 2007, 34). Periaatteena on, että materiaalin syötön konsentraatio, paine ja lämpö pysyvät samoina ajan kuluessa. Reaktoreita voidaan asentaa useita rinnakkain tai peräkkäin. (Väänänen 2014, 15.) Sekoitussäiliöreaktoria

käytetään suurille ainemäärille, ja siinä oleva sekoitin huolehtii nimensä mukaan sekoituksesta. Sekoitussäiliöreaktorissa olevan tankin kautta reaktoriin voidaan lisätä ja sieltä voidaan poistaa materiaalia käytön aikana. (Väänänen 2014, 15.)

Tulppavirtausreaktorin toimintaperiaate on virtaus. Sitä kutsutaan myös putkireaktoriiksi. Reaktorin virtaus on tulppamaista, eikä sekoittumista tapahdu virtauksen suunnassa. Reaktoriin syötettävät materiaalit omaavat saman viipymääjan, ja reaktio edistyy riippuen reaktorin tilavuudesta. Tulppavirtausreaktorin rakenne on yksinkertainen, mutta lämpötilan säätäminen ja lämmön siirto ovat vaikeita toteuttaa. (Väänänen 2014, 17.)

Panostoimisessa prosessissa reaktorin täyttö- ja tyhjentämisvaiheet vaativat työtä, mutta muuten panosprosessi vaatii vain vähän hoitoa. Tosin kaasuntuotto yhdellä reaktorilla on epätasaista, joten useita reaktoreita kannattaa operoida rinnakkain. (Lehtomäki ym. 2007, 34.)

2.2.4 Yksi- ja monivaiheiset prosessit

Anaerobisessa prosessissa eri mikrobit osallistuvat hajottamiseen mädätysprosessin eri vaiheissa. Yksivaiheisessa prosessissa olosuhteet kaikille mikrobeille ovat samat. Monivaiheisessa prosessissa eri vaiheille pyritään saamaan optimaaliset olosuhteet kullekin vaiheelle tarkoituksena hajoamisen ja kaasuntuoton tehostuminen. (Lehtomäki ym. 2007, 34.)

Monivaiheisessa prosessissa eri vaiheet tapahtuvat eri reaktoreissa. Esimerkiksi kaksivaiheisen prosessin optimoinnissa ensimmäisen reaktorin olosuhteet pyritään saamaan otollisiksi hydrolyysin ja happokäymisen kannalta, ja toisen reaktorin olosuhteet pyritään saamaan otollisiksi metaanin muodostumisen kannalta. (Lehtomäki ym. 2007, 34.)

2.3 Yhteismädätys

Yhteismädätyksellä tarkoitetaan mädätysprosessia, jossa syöte koostuu useammasta kuin yhdestä syötelajista. Yhteismädätyksellä tavoitellaan mahdollisimman hyvää metaanin tuottoa ja ravinnetasapainoa biokaasuprosessissa. Seosten perusmateriaalina

käytetään useimmiten joko lantaa tai puhdistamolietettä niiden ravinteiden, korkean puskurointikyvyn ja saatavuuden vuoksi. Muut seoksen raaka-aineet valitaan muilla perusteilla. Niitä ovat esimerkiksi materiaalin saatavuus, porttimaksut, lisäenergia, kuljetustarve, prosessiongelmien ratkaiseminen ja lopputuotteen hygienia. (Heikkinen 2011.)

Yhteismädätystä harkittaessa on huomioitava myös mädätteen loppukäyttö. Puhdistamolietettä käytettäessä sen suurempi raskasmetallipitoisuus voi vaarantaa lietteen hyötykäytön. Yhdistettäessä lantaa ja energiarikkaita teollisuusjätteitä voidaan biokaasun tuottopotentiaalia kasvattaa, mikä parantaa myös laitoksen kannattavuutta. Sian lanta sisältää paljon typpeä, ja sen joukkoon voi lisätä hiukan turvetta, joka sitoo ammoniumtyppeä. (Sitra 2007, 21.)

3 BIOKAASUN RAAKA-AINEET JA LOPPUTUOTTEET

Biokaasu on orgaanisesta raaka-aineesta anaerobisessa prosessissa tuotettua kaasua. Se sisältää pääasiassa metaania ja hiilidioksidia. Lisäksi siinä on pieniä määriä rikki- ja muita yhdisteitä. Biokaasua voidaan tuottaa teollisuuden ja jätevedenpuhdistamojen lietteistä, maatalojen lietteistä ja lannasta, biojätteistä ja viherbiomassoista.

Kaatopaikoilla biokaasua muodostuu jätteen mätänemisen seurauksena ja luonnossa biokaasua muodostuu kosteikoissa ja vesistöjen pohjakerroksissa sekä eläinten suolistossa (Suomen Biokaasuyhdistys).

3.1 Biokaasuprosessiin soveltuvat raaka-aineet

Biokaasun raaka-aineiksi käyvät kaikki orgaanista ainetta sisältävät materiaalit. Esimerkiksi yhdyskuntien ja teollisuuden jätevesilietteet, maatalouden lietteet ja lannat, kasvibiomassat ovat biokaasun tuotantoon soveltuvia materiaaleja. Niiden käyttäytyminen prosessissa, biohajoaminen ja kaasuntuottopotentiaalit ovat erilaisia ja niillä voi olla prosessia tukevia tai sitä haittaavia vaikutuksia. Myös yksiköt, joilla kaasuntuottoa kuvataan, vaihtelevat lähteen mukaan. (Kiviluoma-Leskelä, 32.) Taulukossa 1 on eri lähteistä koottuna biokaasun ja metaanin tuottopotentiaaleja.

TAULUKKO 1. Metaanin tuottopotentiaaleja eri lähteiden mukaan.

Materiaali	Metaanintuottopotentiaali, m ³ CH ₄ /tVS	Lähde
Biojäte	300–400 500–600	Heikkinen 2011; Kiviluoma-Leskelä, 37 Watrec Oy, 9
Hevosien kuivikelanta	96 * 400	Vänttinen ym., 784 Luste ym. 2013a, 23
Kasvibiomassa	300–450	Lehtomäki ym. 2007, 19
Nurmi	410	Luostarinen 2013, 14
Lehmän lanta	200–250	Watrec Oy, 9
Naudan kuivalanta	126–250	Luostarinen 2013, 13
Paistorasvajäte	690–700	Heikkinen 2011
Puhdistamoliete	200–400	Kiviluoma-Leskelä, 34; Watrec Oy, 9; Vänttinen ym., 784
Rasvanerotuskaivon liete	920	Luostarinen 2013, 14
Sian lietelanta	300–400	Watrec Oy, 9
Teollisuusliete (met- säteollisuus)	100–120	Vänttinen ym., 784
Teurasjäte	570 210–910	Watrec Oy, 9 Vänttinen ym., 784

* m³ CH₄/tTS

Biokaasuprosesseissa käytetään usein syötteenä kahden tai useamman materiaalin sekoitusta ja saatavuuden mukaan syötelajit ja -suhteet voivat vaihdella. Eri materiaaleja yhdistämällä pyritään lisäämään biokaasun tuotantoa, laimentamaan inhiboivia yhdisteitä sekä lisäämään laitoksen kannattavuutta ja materiaalien hajoavuutta. (Luostarinen 2013, 14.)

3.1.1 Jätevedenpuhdistamolietteet

Suomessa vesihuollossa ja jätevedenpuhdistuksessa syntyy jätevesilietettä noin miljoona kuutiota vuodessa. Jätevedenpuhdistamolietteet koostuvat raakalietteestä ja ylijäämalietteestä. Sekaliete sisältää kumpaakin. Raakaliete on ylijäämalietettä raskaampaa ja sen kuivaus on helpompaa. Ylijäämaliete sisältää enemmän biologista materiaalia ja se laskeutuu hitaammin kuin raakaliete. Jäteveden orgaaninen aines sitoutuu lietteeseen ja mikrobit käyttävät sitä ravintonaan. Fosfori saostetaan kemiallisesti, ja

biologisessa prosessissa poistetaan typpeä nitrifikaation ja denitrifikaation avulla. (Laitinen ym. 2014, 9.)

Puhdistamoliete sakeutetaan ja kuivataan joko lingolla, suotonauhapuristimilla, liete-lavoilla. Kuivaus voi tapahtua myös imeyttämällä turvelavoilla. Vuonna 2007 Suomessa 15 jätevedenpuhdistamolla liete mädätettiin ja kuivattiin mekaanisesti. (Sitra 2007, 5.)

Jätevedenpuhdistamojen lietteiden mädättämisessä tulee kannattavuuden arvioinnissa huomioida lietteen loppukäyttö ja sivutuoteasetuksen vaatimukset, etenkin jos lietteen seassa käytetään muita liete- ja jätejakeita. Puhdistamolietteiden yleensä muita lietejakeita suurempi raskasmetallien määrä voi rajoittaa puhtaampien lietejakeiden jatkokäytön. (Sitra 2007, 21.)

MBR-liete

Lyhenne MBR tulee sanasta membraanibioreaktori (engl. *membrane bioreactor*). Se on jäteveden puhdistusmenetelmä, jossa biologinen prosessi ja mekaaninen membraanisuo-datus yhdistyvät. Membraani on kalvo, joka on yleensä valmistettu erilaisista polymeereistä. Myös keraamisia ja metallikalvoja käytetään, mutta harvemmin jäteveden puhdistuksessa. Membraanisuo-datuksella tarkoitetaan biologista puhdistusprosessia, jossa membraani päästää läpi vain osan lietteen kemiallisista ja fysikaalisista komponenteista. Puhdistetussa jätevedessä ei ole lähes lainkaan kiintoainetta. (Nissinen 2014, 6–7.) Membraanin rakenne koostuu tukirakenteesta ja huokoisesta pintamateriaalista. Huokoskoko on keskimäärin alle 0,1 µm. Huokoskoko määrittää membraanin selektiivisyyden. (Nissinen 2014, 7.)

Membraanibioreaktoreita on käytetty 1980-luvun lopulta asti. Tekniikan ja membraanien kehittyessä 2000-luvulla markkinat ovat kasvaneet räjähdysmäisesti. Suomessa ensimmäinen membraanireaktori jätevedenpuhdistuksessa otettiin käyttöön vuonna 2009. Membraanibioreaktorin huonoina puolina ovat sen korkeampi hinta ja suurempi energian kulutus perinteiseen aktiivilieteprosessiin verrattuna. Toisaalta teknologian-kehittyminen ja prosessien tuntemus ovat parantuneet, mikä edistää membraanibioreaktoreiden yleistymistä. (Nissinen 2014, 7.)

MBR-teknologian avulla jätevedestä voidaan poistaa kiintoainetta, joitakin patogeenisia mikro-organismeja ja ravinteita sekä ammoniumia. Siksi se on hyvä vaihtoehto vesistöjen läheisyydessä tapahtuvalle puhdistusprosessille. Mikkelin uudelle jätevedenpuhdistamolle on kaavailtu MBR-teknologiaan perustuvaa puhdistusprosessia. Parhaillaan tekniikkaa testataan pilottikokeilla. (Nissinen 2014, 11–12, 24.)

3.1.2 Teollisuuden lietteet

Teollisuuden lietteitä syntyy eri teollisuuden aloilta, esimerkiksi elintarviketeollisuudesta sekä metsä- ja puunjalostusteollisuudesta. Elintarviketeollisuuden lietteitä syntyy vuosittain noin 68 000 tonnia. Osa johdetaan suoraan viemäriin, mutta joillakin elintarviketeollisuuslaitoksilla jätevedet käsitellään itse. (Sitra 2007, 4.)

3.1.3 Maatalouspohjaiset raaka-aineet

Lietteistä suurin osa tulee maataloudesta. Siellä arvioidaan muodostuvan lietelantaa noin 20 miljoonaa kuutiota vuodessa. Arviolta 95 % lantamäärästä tulee naudoista ja sioista. (Sitra 2007, 4.)

Maatalouden liete ja lanta soveltuvat hyvin biokaasutuotannon pohjamateriaaliksi lannan hyvän puskurointikyvyn vuoksi ja pH:n vaihteluiden tasaamiseksi (Korhonen & Virkkunen 2012, 2). Lannan metaanintuottokyky on alhainen, mutta sen etuna on suuri määrä mikrobien tarvitsemia ravinteita. Lisäsyötteiden avulla voidaan biokaasutuotantoa parantaa merkittävästi. (Virkkunen & Möttönen.)

3.1.4 Kasvibiomassat

Kasvibiomassoja ovat esimerkiksi kesantopeltojen vihermassat, ylituotantona ja vuoroviljelyssä syntyvät kasvibiomassat sekä viljellyt energiakasvit. Energiakasvin viljelyssä tavoitteena on saada runsaasti biomassaa mahdollisimman pienillä panostuksilla. Viljelyn, sadonkorjuun ja varastoinnin tulisi olla helppoa ja metaanintuottopotentiaalilin mahdollisimman korkea. Tehokkaimpia biokasveja ovat monivuotiset heinäkasvit kuten nurmiheinä. Biokaasua voidaan tuottaa myös mm. ruokohelvestä, maartisokasta, sokerijuurikkaasta, apilasta ja oljesta. (Lehtomäki ym. 2007, 20.)

3.2 Biokaasun muodostumiseen vaikuttavat tekijät

Biokaasun muodostumiseen vaikuttavat monet eri tekijät ja niiden yhteisvaikutukset. Lämpötila on yksi merkittävimmistä biokaasun muodostumiseen vaikuttavista tekijöistä. Mesofiilisessa prosessissa lämpötilan tulisi olla noin 35–37 °C ja termofiilisessa prosessissa noin 50–55 °C. Optimaalinen pH-alue metaanintuottobakteereille on 6,5–7,5 ja haponmuodostajabakteereille 5,2–6,3. Termofiilinen prosessi on herkempi inhiboiville tekijöille, ja muutokset olosuhteissa häiritsevät prosessia nopeammin. (Latvala 2009, 24–25.) Jos lämpötila ja pH kohoavat liikaa, ammoniakkin määrä nousee, mikä inhiboi metaanin tuottoa. Inhiboiva vaikutus ilmenee varsinkin korkeammassa lämpötilassa toimivassa termofiilisessa prosessissa. Myös liukoisen orgaanisen aineen kasvulla ja rasvahappojen kertymisellä on metaanintuottoa inhiboiva vaikutus. (Lehtomäki ym. 2007, 32.)

Myös kuormitus on tärkeä tekijä, sillä se vaikuttaa myös pH:n muutoksiin. Tyypillinen kuormitus on 3–9 kg VS/r-m³/d. (Latvala 2009, 24–25.) Orgaanisen kuormituksen ollessa liian suuri prosessiin voi syntyä välituotteista aiheutuvaa inhibitiota. Metaania tuottavat bakteerit toimivat hitaammin kuin prosessin edeltävissä vaiheissa toimivat bakteerit. Pitkäketjuiset rasvahapot, haihtuvat rasvahapot ja/tai asetaatti kertyvät prosessiin alentaen pH:ta, mistä johtuen biokaasun ja metaanin tuotto laskee. Ylikuormituksen jatkuessa voi koko prosessi pysähtyä. Riittävän pitkällä viipymäajalla kuormitusta voidaan keventää. (Luostarinen 2013, 11.)

Haihtuvien rasvahappojen (VFA, Volatile Fatty Acids) pitoisuuden muutokset kertovat biokaasuprosessin toimivuudesta. Kuormituksen ollessa liian suuri VFA:n määrä lisääntyy reaktorissa merkittävästi ja rasvahapot heikentävät mikrobitoimintaa. Toimivassa prosessissa VFA-pitoisuus pysyy tasaisena. Yli 250 mg/l haihtuvien rasvahappojen pitoisuus vaikuttaa inhiboivasti (Kiviluoma-Leskelä, 32). Alkaliteetilla tarkoitetaan reaktorin puskurikapasiteettia. Tarvittava alkaliteetti määritetään titraamalla. Alkaliteetin yksikkö on mg CaCO₃/l tai mmol/l. Prosessi on toimiva, kun VFA/alkaliteetti-suhde on korkeintaan 0,25. (Latvala 2009, 25.)

Biokaasun muodostamiseen tarvitaan riittävästi ravinteita. Tärkeimmät ravinteet ovat hiili (C), typpi (N) ja fosfori (P), joita on oltava sopivassa suhteessa orgaaniseen ainekseen nähden. Anaerobisessa hajoamisessa hiilen ja typen optimaalinen suhde

(C/N-suhde) on noin 25:1. (Kaivola 2013, 37.) Typpi on välttämätön biokaasun muodostuksessa, mutta varsinkin biojätettä ja lantaa mädätettäessä se voi olla haitallista (Sitra 2007, 21). Ammoniumtyypen muodostuminen proteiinien hajotessa on prosessille hyväksi, koska se puskuroi pH:n alenemista vastaan. Liian suuri ammoniumtyypen määrä kuitenkin inhiboi prosessia. Mitä suurempi lämpötila ja pH, sitä suurempi osuus ammoniumtypeistä on ammoniakkimuodossa. Erityisesti metaania tuottaville bakteereille liian suuri ammoniumtyypipitoisuus on haitallista. (Luostarinen 2013, 11.)

Osa ammoniumtypeistä on aina ionisoimattomassa muodossa, eivätkä bakteerisolut kykene estämään sen tunkeutumista soluihin, jolloin ne häiritsevät bakteerien normaalia toimintaa. Kirjallisuudessa on esitetty, että esimerkiksi ammoniumtyppi(NH_4^+)pitoisuus 1,5–2,5 g/l voi häiritä metaanin tuottoa ja pitoisuudella 1,13 g/l metaanintuotto voi olla 50 % alhaisempi. (Luste 2011, 25.)

Anaerobisessa prosessissa muita välttämättömiä hivenaineita ovat mm. rikki, kalsium, magnesium, kalium, rauta, sinkki, kupari, koboltti, molybdeeni ja seleeni. (Väisänen & Salmenoja, 7.) Syötteissä olevat klooratut hiilivedyt, antibiootit, pentakloorifenoli ja raskasmetallit heikentävät biokaasun muodostumista. Raskasmetallit vaikuttavat vain liuennena, ja nostamalla pH:ta niiden haitallinen vaikutus voidaan ehkäistä. Natrium, kalium, kalsium ja magnesium inhiboivat prosessia kun niiden pitoisuus kasvaa. Pieninä pitoisuuksina ne lisäävät biokaasun tuottoa. Redox-potentiaalin tulisi olla alle -350 mV, jotta se ei inhiboi metaanintuotantoa. (Kiviluoma-Leskelä, 31–32.)

Viipymääjalla on merkitystä orgaanisen aineen reduktioon ja biokaasun määrään. Pidemmällä viipymääjalla ne paranevat. Viipymäaikaan vaikuttavat materiaalin homogeneisuus, kuiva-ainepitoisuus (TS), orgaanisen aineen määrä (VS), lämpötila, sekoitus ja reaktoritilavuus. Termofiilisen prosessin viipymäaika on lyhyempi kuin mesofiilisen prosessin viipymäaika, joka vaihtelee 12:sta 30:een vuorokauteen. Viipymäaika on riittävä, kun orgaanisen aineen reduktio on 50–60 % eikä biokaasun tuotanto vaihtele. (Latvala 2009, 25.)

Sekoittamalla edistetään ravinteiden tasaista jakautumista ja mikrobien pääsyä parempaan kosketukseen hajotettavan materiaalin kanssa sekä lämpötilan tasaista jakautumista reaktorissa. (Kaivola 2013, 38.) Riittämättömän sekoituksen seurauksena reaktorin pohjalle laskeutuu tiivis sakka, mikä pienentää tehokasta reaktioutilaa. Ylikuormi-

tuksen, sekoituksen, pinta-aktiivisten yhdisteiden, vettä hylkivien aineiden ja rihmamaisten mikrobien aiheuttama vaahtoaminen ovat tyypillisiä biokaasulaitosten ongelmia. Vaahtoamista voidaan hillitä vaahdonestoaineilla, pintalietteen poistamisella ja rihmamaisten mikrobien hajottamisella. Rypsiöljyn käyttö syöteseoksessa voi ehkäistä vaahton muodostumista. (Latvala 2009, 37.)

3.3 Biokaasutuksen lopputuotteet

Biokaasutuksen lopputuotteena syntyy biokaasua ja mädätettä. Biokaasusta noin 55–75 % on metaania (CH_4), 25–45 % hiilidioksidia (CO_2), 0–0,3 % hiilimonoksidia (CO), 1–5 % typpeä (N_2), 0–3 % Vetyä (H_2) ja 0,1–0,5 % rikkivetyä (H_2S). Korkeampi metaanipitoisuus voidaan saavuttaa paljon rasvaa sisältävillä aineksilla. Paljon hiilihydraatteja sisältävät materiaalit tuottavat alhaisemman metaanipitoisuuden. (Motiva Oy, 3; 10.)

Biokaasua voidaan hyödyntää monella eri tavalla. Yhdestä kuutiometristä metaania saadaan energiaa noin 10 kWh eli sama määrä, joka saadaan yhdestä litrasta kevyttä polttoöljyä. Biokaasusta saadaan sähköä ja lämpöä, ja sitä voidaan polttaa kattilassa lämmöksi. Puhdistettua biokaasua voidaan käyttää liikennepolttoaineena ja joissakin tapauksissa biokaasua voidaan syöttää maakaasuverkkoon. (Watrec Oy, 5.)

Biokaasuprosessissa syntyvän mädätteen jatkokäsittely riippuu lietteen laadusta ja hyötykäytöstä. Maanparannuksessa voidaan käyttää mädätettä, joka on biokaasutettu termofiilisesti 21 vuorokautta tai mesofiilisesti ja stabiloitu esimerkiksi kompostoimalla, Kemicond-käsittely tai kalkkistabiloitu. (Sitra 2007, 20.) Biokaasuprosessissa käytettyjen raaka-aineiden sisältämät ravinteet säilyvät mädätteessä. Ravintosisältö riippuu raaka-aineiden laadusta, biokaasuprosessista ja viipymääjasta. (Motiva Oy, 13.) Mädatejäännöksen hyötykäytön suhteen on tiukemmat vaatimukset, kun puhdistamolietteen seassa mädätetään lantaa tai lantatuotteita. Mädate on hygienisoitava esimerkiksi pitämällä sitä 70 °C:ssa vähintään 60 minuuttia, kompostoimalla tai termisellä kuivaamisella. Pelkkä lantamädate ei edellytä hygienisointia, mutta se on jälkikypsyttävä kompostoimalla jos sitä aiotaan hyötykäyttää lannoitteena tai lannoitevalmisteena. (Sitra 2007, 20.) Yhteismädätykseen valittaviin materiaaleihin vaikuttaa käytännössä lopputuotteelle asetettavat hyödynnettävyyksivaatimukset (Luste).

4 SOVELLETTAVA LAINSÄÄDÄNTÖ

Ympäristönsuojelulain (YSL 527/2014) sisältämät säännökset maaperän, ilman ja vesien suojelusta koskevat myös biokaasulaitoksia. Sitä tarkentaa ympäristönsuojeluasetus (VNa 713/2014), jonka 1 §:ssä luetellaan ympäristölupaa edellyttävät toiminnot. Biokaasulaitos, joka käsittelee jätettä vähintään 5 000 tonnia vuodessa, on hankittava toimintaansa ympäristölupa ympäristönsuojeluviranomaiselta (alueelliselta ympäristökeskukselta). Toiminnalta edellytetään parasta käytettävissä olevaa tekniikkaa. Ympäristönsuojeluasetuksen 37 §:ssa on tarkennettu parhaan käytettävissä olevan tekniikan määrittelyä ja lueteltu tekniikan sisältöä arvioitaessa asiat, jotka on otettava huomioon. (YSL 527/2014; VNa 713/2014.)

Euroopan parlamentin ja neuvoston antamassa asetuksessa 1774/2002/EY (ns. sivutuoteasetus) annetaan ohjeita sivutuotteiden käsittelytavoista, lopputuotteen laadusta ja hyödyntämismahdollisuuksista sekä loppusijoituksesta. Sivutuotteet jaetaan kolmeen luokkaan niiden käsittelyvaatimusten mukaan. Taulukossa 2 on koottuna eri luokat ja niiden käsittelyvaatimukset. (Latvala 2009, 16.)

TAULUKKO 2. Biokaasulaitoksissa käsiteltävien eläinperäisten sivutuotteiden luokat ja käsittelyvaatimukset (Latvala 2009, 17).

	Luokka 1	Luokka 2	Luokka 3
Materiaali	Sivutuotteet joissa on TSE-taudin riski, tuntematon riski, tai ne sisältävät kiellettyjen aineiden tai ympäristömyrkköjen jäämiä	Sivutuotteet joissa on muiden eläintautien kuin TSE-tautien tai eläinlääkejäämien riski	Sivutuotteet jotka on saatu ihmisravinnoksi hyväksytyistä eläimistä, mutta joita ei kuitenkaan käytetä elintarvikkeena tai sen raaka-aineena
Syötteen käsittely ennen reaktoria tai sen jälkeen	Ei sovellu käsiteltäväksi biokaasulaitoksessa	Sterilointi (133 °C, 3 bar, 20 min. partikkelikoko <50 mm)	Hygienisointi (70 °C, 60 min., partikkelikoko <12 mm) ²⁾
Esimerkkimateriaaleja		Lanta ¹⁾ , itsestään kuolleet tai muutoin kuin ihmisravinnoksi teuras-tetut tuotantoeläimet	Elintarviketeollisuuden sivutuotteet, ruokajäte (kansallinen hyväksyntä; ei edellytä hygienisointiyksikköä, jos termofiilinen käsittely)

1) Lantaa voidaan käyttää biokaasulaitoksen syötteenä ilman esikäsitteilyä, mikäli lanta ei sisällä vakavan tartuntataudin riskiä.

2) Myös muut prosessit voidaan hyväksyä, jos voidaan osoittaa että niillä pystytään minimoimaan biologiset riskit. Käytettävä prosessi on tällöin validoitava erikseen.

Taulukon mukaan vain luokkien 2 ja 3 sivutuotteita voidaan käyttää biokaasulaitosten syötemateriaalina. Luokan 2 sivutuotteet on steriloitava ja luokan 3 sivutuotteet hygienisoitava ennen tai jälkeen reaktoria. Termofiilisessa prosessissa hygienisointi tapahtuu prosessissa itsessään.

Jos biokaasuprosessissa syntynyttä mädätettä aiotaan käyttää lannoitevalmisteena tai sen raaka-aineiden valmistuksessa, markkinoinnissa, käytössä, kuljetuksessa ja osittain valmistuksessa omaan käyttöön, siihen sovelletaan Lannoitevalmistelakia (539/2006). Sitä sovelletaan myös sivutuoteasetuksen valvontaan ja täytäntöönpanoon. (Lehtomäki ym. 2007, 14.) Maa- ja metsätalousministeriön asetuksessa lannoitevalmisteista (24/2011) määritellään lannoitevalmisteiden tyyppinimiluettelo ja tyyppinimikohtaiset vaatimukset sekä käsittelyä koskevat asiat.

Maataloudesta peräisin olevien nitraattien vesiin pääsyn rajoittamisesta annetussa valtioneuvoston asetuksessa 931/2000 (ns. nitraattiasetus) sisältää lannoitevalmisteiden käytön vaatimuksia. Lannoitevalmisteita koskevan toiminnan harjoittamisesta ja sen valvonnasta on säädetty tarkemmin Maa- ja metsätalousministeriön asetuksessa 13/2007. Valtioneuvoston päätös 282/1994 sisältää puhdistamolietettä koskevia säädöksiä ja raja-arvoja lietteelle, jota aiotaan käyttää maanviljelyksessä. (Lehtomäki ym. 2007, 15; 17.)

5 TUTKIMUSMENETELMÄT JA MATERIAALIT

Opinnäytetyössä tutkittiin MBR-lietteen soveltuvuutta biokaasuprosessin raaka-aineeksi ja pyrittiin löytämään yhteismädätykseen optimaalinen seossuhde niistä raaka-aineista, joita Metsäsairila Oy mahdollisesti käyttää tulevassa biokaasulaitoksessa. Seossuhteita määritettäessä lähtökohtana olivat käsiteltävien raaka-aineiden saatavilla olevat määrät sekä mädätejäännöksen hyötykäyttömahdollisuudet. Tutkimuksessa määritettiin maatalouspohjaisiin materiaaleihin ja teollisuuspohjaisiin materiaaleihin jaettavien seosten soveltuvuus yhteismädätykseen ja biokaasun tuottopotentiaali. Sekä teollisuusseoksissa että maataloukseoksissa ymppinä käytettiin lantapohjaista mädätettä, koska sopivan bakteerikannan omaavaa puhdistamoliete- tai teollisuuslietepohjaista ymppiä ei ollut saatavilla.

Maatalouspohjaisen seoksen materiaalit eivät edellytä hygienisointia, mutta teollisuuslietepohjainen seos on hygienisoitava joko ennen mädätystä, mädätyksen yhteydessä tai sen jälkeen ennen kuin sitä voi hyödyntää maanparannus- ja lannoitekäytössä. Määräyksiä sisältävät mm. kansallinen lannoitevalmistelaki 539/2006, Maa- ja metsätalousministeriön asetus 24/2011, Euroopan parlamentin ja neuvoston asetus (EY) N:o 1069/2009 (ns. sivutuoteasetus) ja komission asetus (EU) N:o 142/2011 (Marttinen ym. 2013, 8). Mädätteen hyödynnettävyyden ja prosessin kustannustehokkuuden kannalta on todennäköistä, että maatalous- ja teollisuuslietevirrat tullaan pitämään erillään (Luste).

Lisäksi tutkittiin vaneriteollisuudessa syntyvän teollisuuslietteen ja rasvanerotuskaivo-lietteen metaanintuottopotentialit. Näistä materiaaleista ei ollut kirjallisuudesta saatavilla riittävää referenssitietoa. Yksittäisten metaanintuottopotentialien avulla voidaan päätellä yhteismädätyksen synergioista. Muista kokeessa käytetyistä materiaaleista on runsaasti yksittäiskokeina määritettyjä tuloksia (esim. Luste ym. 2013b).

5.1 Metsäsairila Oy

Metsäsairila Oy on Mikkelin kaupungin omistama jätehuolto-yhtiö. Sen liikevaihto vuonna 2014 oli 5,97 miljoonaa euroa. Henkilöstöä oli 13 henkilöä. Metsäsairila Oy huolehtii toimialueensa noin 57 000 asukkaan ja alueen 13 500 vapaa-ajanasunnon jätehuollosta. (Metsäsairila Oy 2014a, 6.)

Metsäsairila Oy vastaanotti vuonna 2014 jätteitä yhteensä 90 000 tonnia jätettä. Lisäksi se pumppasi 78 700 m³ suotovettä Kenkäveronniemen jätevedenpuhdistamolle ja keräsi talteen 317 000 m³ kaatopaikkakaasua. Kaasun metaanipitoisuus oli keskimäärin 56 % ja se hyötykäytettiin sähköinä ja lämpönä. (Metsäsairila Oy 2014a, 15–17.)

Metsäsairila Oy aikoo perustaa Metsä-Sairilan jätekeskuksen alueelle biokaasulaitoksen, jossa on tarkoitus käsitellä enintään 19 500 tonnia jätettä vuodessa. Käsiteltäviä jätteitä olisivat jätevedenpuhdistamon lietteet (n. 4 000 t), teollisuuslietteet ja -rasvat (n. 1 500 t), biojäte (n. 4 000 t), elintarviketeollisuudessa syntyvä jäte, maatalouden separoidut kiinteät lietteet (n. 10 000 t) sekä puutarhajäte ja viherbiomassa. Puhdistamolietteestä 2/3 on esiselkeyttimen lietettä ja 1/3 MBR-lietettä. (Metsäsairila Oy 2014b, 1; Hirvonen 2015.)

Biokaasulaitoksen prosessi on termofiilinen jatkuvatoiminen kuivaprosessi ja sen käyttöaika on 365 päivää vuodessa. Jatkuvatoimiset tulppavirtausreaktorit toimivat noin 55 °C:n lämpötila-alueella keskimäärin 45–60 vuorokauden ajan, minä aikana tuotteet myös hygienisoituvat. Poikkeustilanteissa tuotteet hygienisoidaan lämmön, kemikaalien tms. avulla erikseen. (Metsäsairila Oy 2014b, 5.)

Prosessista saatavaa biokaasua käytetään laitoksen sähkön ja lämmön tuotantoon sekä liikennepolttoaineena. Ennen hyödyntämistä liikennepolttoaineena kaasu kerätään kaasuvaraan, puhdistetaan ja paineistetaan. Määdetejäännös hyödynnetään lannoite- ja maanparannusaineena. Tarkoituksena on myös vähentää kasvihuonekaasupäästöjä korvaamalla fossiilisia polttoaineita biokaasulla. (Metsäsairila Oy 2014b, 4–5.)

5.2 Panosreaktorit

Mädätykset toteutettiin panoskokeina Mikkelin ammattikorkeakoulun ympäristöteknologian laboratoriossa termofiilisessa (lämpötila n. 55 °C) märkäprosessissa. Kustakin näytteestä tehtiin kaksi rinnakkaista panosta. Lisäksi bakteeriympöistä tehtiin omat rinnakkaiset panokset. Biokaasu kerrytettiin kaasupusseihin, jotka tarkastettiin ja tarvittaessa tiivistettiin uudelleen ennen käyttöä. Tiiviys testattiin vesivaa'alla. Kokeissa käytetyt letkut ja liittimet tarkistettiin myös huolellisesti ennen käyttöä mahdollisten vuotokohtien havaitsemiseksi. Tarvittaessa liitoskohtia tiivistettiin uudelleen ja osia vaihdettiin.

Panosreaktoreina toimivat 2,0 litran lasipullot, joihin kiinnitettiin kaasupussit letkun avulla. Letkuun liitettiin kaasunäytteen ottamista varten kanyyli, josta kaasua injektoidiin ruiskulla metaanin määritystä varten. Ensimmäistä koetta varten käytössä oli ns. Body-lämpökaappi. Toinen koe toteutettiin laboratorion toisessa lämpökaapissa, johon panokset saatiin sopimaan. Ensimmäisessä kokeessa panokset asetettiin magneettisekoittajan päälle, jolloin sekoitus saatiin tasaiseksi koko ajan. Kuvassa 2 näkyy panoksia aseteltuna lämpökaappiin. Toisessa koe-erässä panoksia sekoitettiin käsin.



KUVA 2. Panoksia magneettisekoittajan päällä. Kaasua kerrytettiin alumiinisiin kaasupusseihin. Letkuun kiinnitettynä kanyyli metaanimittauksia varten.

Mädätyskokeet toteutettiin eri aikaan simuloiden termofiilista märkäprosessia. Esikäsitellyt raaka-aineet punnittiin panospulloihin. Seospanosten koostumukset on taulukoitu liitteessä 1. Valmiit panokset tyytettiin, eli panoksiin johdettiin letkulla typpeä, jotta saatiin happi syrjäytetyksi mahdollisimman tarkasti panoksesta. Tyytetyksen jälkeen panokset suljettiin välittömästi silikonikorkilla, johon liitetyn letkun päähän alumiininen kaasupussi myöhemmin kiinnitettiin.

Panokset asetettiin lämpökaappiin ja kaasupussit kiinnitettiin niihin siten, että kaasu pääsi kulkeutumaan niihin esteettä. Biokaasu- ja metaanimittaukset tehtiin ensimmäisen kerran noin kahden vuorokauden kuluttua. Biokaasun tilavuus mitattiin vettä syrjäyttämällä ja sen metaanipitoisuus selvitettiin kaasukromatografilla (Agilent 6890N: PerkinElmer Elite-Alumina kolonni 30 m x 0,53 mm, liekki-ionisaatiodektektori 225 °C, uuni 100 °C, inlet 225 °C, kantajakaasu helium 10 ml/min, jakosuhte 35:1, näytetilavuus 100 µl).

Aluksi mittaukset tehtiin kolme kertaa viikossa maanantaisin, keskiviikkoisin ja perjantaisin. Myöhemmin kaasun tuoton hiipuessa mittausväliä pidennettiin harkinnan mukaan. Kun kaasuntuotto oli heikentynyt eikä muutaman mittauskerran aikana muodostunut juurikaan kaasua, panokset purettiin ja niistä määritettiin pH, typpi sekä TS- ja VS-pitoisuudet. Kaasumittausten tuloksista on vähennetty ympin vaikutus.

MBR-lietteen mädätys

MBR-lietepanoksia oli yhteensä neljä: kaksi varsinaista MBR-panosta ja toiset kaksi ymppipanoksia. Ymppinä käytettiin Kenkäveron jätevedenpuhdistamon mädätettyä lietettä. Kaikkiin panoksiin lisättiin ymppiä 500 ml. MBR-lietettä käytettiin MBR-panoksissa 670 ml. Panoksiin lisättiin ionivaihdettua vettä 1 500 ml:aan asti. Panosten kuiva-ainepitoisuus oli 32,3 gVS. Panosten pH säädettiin arvoon noin 7,0 lisäämällä suolahappoa. Panokset asetettiin lämpökaappiin magneettisekoittajan päälle ja niihin laitettiin magneettisauva sekoitusta varten. MBR-lietepanoksia mädätettiin 3.–29.6.2015 eli 26 vuorokauden ajan.

Yhteismädätys

Yhteismädätyskokeita varten rakennettiin erikseen maatalouspohjainen ja teollisuuslietepohjainen seos. Lisäksi tehtiin erikseen panokset teollisuuslietteelle (UPM Pelloksen vaneritehtaan liete) ja rasvanerotuskaivon lietteelle. Ympit mukaan lukien panoksia tehtiin yhteensä 10. Rasvanerotuskaivolietteen vähäisen määrän takia sen panospullon koko oli 1 000 ml. Panosten orgaanisen kuiva-aineen määrä oli noin 64,6 gVS, josta puolet tuli ympistä ja toinen puoli raaka-aineista. Rasvanerotuskaivolietteen panoksessa määrät puolitettiin. Panoksiin lisättiin 2 g natriumvetykarbonaattia ja pH säädettiin suolahapolla noin 7,0:aan.

Kaapin oman lämpötilänäytön lisäksi kaappiin sijoitettiin lämpömittari ja dataloggeri, joiden avulla voitiin seurata mädätyskokeen aikaisia lämpötilamuutoksia paremmin. Panokset asetettiin kaappiin niin, että rinnakkaisten panosten ykkösosan tuli kaapin etuosaan ja kakkososan kaapin takaosaan. Panoksia sekoitettiin arkipäivinä käsin aamuin illoin ja mahdollisuuksien mukaan muulloinkin.

Koska ehjiä kaasupusseja ei ollut saatavilla tuplapussitusta varten, poikkeuksellisesti biokaasu mitattiin myös ensimmäisenä lauantaina. Kaasukromatografian heliumivajeen vuoksi metaanin osuutta ei tuolloin mitattu, vaan kyseisen kaasumittauksen metaanin osuus määritettiin laskennallisesti edellisen ja seuraavan mittauskerran keskiarvona. Yhteismädätyskokeen panoksia mädätettiin 26.8.–29.9.2015 eli 33 vuorokauden ajan.

5.3 Käytetyt raaka-aineet

Raaka-aineet hankittiin useista eri paikoista pyrkimyksenä saada testattavaksi mahdollisimman moni sellainen raaka-aine, jota Metsäsairila Oy käsittelee tulevassa biokaasulaitoksessaan. Raaka-aineet säilytettiin pakastettuina ennen mädätyskokeiden aloitusta. Materiaalit kerättiin mahdollisimman edustavasti 10 litran näyteastioihin. Kuvassa 3 on esikäsittelyä vaatineita raaka-aineita esikäsiteltynä mädätyspanoksia varten. Ylärivissä on vasemmalta alkaen hevosen kuivikelanta, kesantopeltoa ja rasvanerotuskaivoliete. Alarivissä on vasemmalta alkaen puutarhajäte, separoitu lehmän lanta ja biojäte. Raaka-aineet pilkottiin mahdollisimman tarkoin partikkelikokoon max. 20 mm puutarhasaksia ja terävää veistä käyttäen.



KUVA 3. Esikäsitellyä vaativia raaka-aineita.

Ymppien haku ajoitettiin niin, että mädätykset voitiin käynnistää mahdollisimman pian ymppien haun jälkeen. Käytännössä ymppien haku oli maanantaiaamuna ja mädätykset saattoivat alkaa keskiviikkona – kahden vuorokauden kuluttua – kun TS- ja VS-pitoisuudet oli määritetty. Lämpökaapit oli laitettu lämpiämään hyvissä ajoin ennen panosten tekoa.

MBR-liete haettiin 1.6.2015 Nummelan jätevedenpuhdistamolta, jossa membraanisuoдалusmenetelmää käytetään pilottiprojektissa. Liete otettiin prosessin loppupäästä, josta se normaalisti ohjataan takaisin jätevedenpuhdistamon aktiivilieteprosessiin. Nummelan jätevedenpuhdistamolle johdettavat jätevedet vastaavat melko hyvin Mikkelin Kenkäveron jätevedenpuhdistamolle johdettavia jätevesiä, jossa käsitellään alu-

een yhdyskuntajätevedet sekä jonkin verran teollisuudesta aiheutuvaa jätevettä. Kalvosuodattimena on käytetty Kubotan mikrosuodatustasokalvoja, joiden huokoskoko on 0,4 µm. Samaa MBR-lietettä käytettiin sekä erillispanoksessa että yhteismädätyskokeissa, joten se pakastettiin välittömästi alkumääritysten jälkeen.

Jätevedenpuhdistamoliete haettiin Mäntyharjun jätevedenpuhdistamolta 3.8.2015. Liete oli rakenteeltaan huomattavasti kiinteämpää kuin MBR-liete. Mäntyharjun jätevedenpuhdistamo käsittelee lähinnä yhdyskuntajättevettä. Suuria teollisuuslaitoksia, jotka johtaisivat jätevedet puhdistamolle, ei puhdistamon toiminta-alueella ole. Alkumääritysten jälkeen liete pakastettiin.

Separoitu naudan lanta haettiin hirvensalmelalaiselta maatilalta 15.6.2015. Lanta oli kasattuna separoimattoman lannan yhteyteen pellon laidalle, mutta selkeästi omaksi kasaksi. Separointi oli tehty 18.5. separointi.fi-menetelmällä. Menetelmällä erotellaan neste ja kuiva-aine toisistaan joko mekaanisesti tai kemiallisesti. Kuiva-aineen ja nesteen erilaisen ravinnepitoisuuden vuoksi ravinteet voidaan kohdentaa peltolannoituksessa paremmin. (Separointi.fi.)

Hevosen kuivikelanta haettiin mikkeliäiseltä hevostilalta 3.8.2015. Lannan kuivikkeena oli olkea. Lantakasan eri kohdissa kosteus vaihteli, samoin lannan ja olkien suhteellinen osuus. Näyte pyrittiin ottamaan siten, että siihen tuli mahdollisimman monipuolisesti aineksia kasan eri osista. Lanta oli sateelta suojassa.

Rasvanerotuskaivon liete otettiin Mikkelin ammattikorkeakoulun kampusalueella sijaitsevan ravintola Kasarmiinan rasvanerotuskaivosta 24.8.2015. Kasarmiinan rasvanerotuskaivon liete sisältää ravintolakeittiöstä peräisin olevaa ruuassa ja ruuanvalmistuksen yhteydessä käytettävää rasvaa.

Teollisuusliete haettiin UPM Pelloksen tehtaalta 15.6.2015. Näyte oli kuivaa ja sen kiintoainepitoisuus suhteellisen korkea. Näyte koostui pääosin puupitoisesta lietteestä. Lietteestä suurin osa (90 %) on tukkihautomon vettä. 3 % kokonaisvirtaamasta on harmaata vettä. Lisäksi mukana ovat tukkikentän hulevedet. (Hassinen 2015.)

Biojäte haettiin Metsäsairilan jätekeskuksen biojätekasasta katoksen alta 15.6.2015. Biojäte oli Mikkelin alueelta kerättyjen kotitalouksien biojäteastioiden sisältöä, ja jät-

teet olivat pääosin biohajoavissa pusseissa, osittain jo mädäntyneinä. Otoksia otettiin käsilapiolla eri puolilta kasaa, eri syvyyksistä niin että kaikki jätėjakeet tulivat mahdollisimman hyvin edustetuiksi.

Puutarhajäte haettiin Metsäsairilan jätekeskuksesta puutarhajätėkasasta 15.6.2015. Kasaan oli kertynyt kevään ja alkukesän aikana runsaasti erilaista puutarhajätettä. Näyte otettiin kasan eri kohdista niin, että sekaan tuli sekä lehti- että havupuujätettä, kuivaa ja tuoretta heinää sekä lehtiä ja oksia.

Peltovihermassa riivittiin mikkeliiläisen hevostilan puutarhasta marjapensaiden ja omenapuiden alustoilta samalla kerralla kuin hevosen kuivikelanta. Näyte sisälsi hyvin heterogeenista kasvustoa, mm. vuohenputkea ja juolavehnää.

5.4 Tehdyt määritykset

Kaikista raaka-aineista määritettiin pH, kokonaistyyppi, kuiva-ainepitoisuus (TS) sekä orgaanisen aineen pitoisuus (VS). Mädätyksen jälkeen loppumädätteistä tehtiin samat määritykset. Ympeistä määritettiin lisäksi alkaliteetti ennen mädätyskokeita.

Kaikkien raaka-aineiden ja ymppien **pH** määritettiin mahdollisimman pian kun ne oli saatu laboratorioon. Määritykset tehtiin WTW pH 3310 -mittarilla, joka kalibroitiin ennen mittauksia arvoihin pH 4,01 ja 7,0. Mädätteistä mitattiin pH mahdollisimman pian mädätyksen lopetuksen jälkeen.

Kuiva-ainepitoisuus (TS) ja **orgaaninen aines (VS)** määritettiin standardia SFS 3008 noudattaen. Määrityksissä käytetyt upokkaat hehkutettiin ensin 550 °C:ssa. Näytteet kuivatettiin noin 110 °C lämpötilassa yön yli (käytännössä n. 15–20 tuntia), kunnes näytteet olivat täysin kuivat, minkä jälkeen ne vielä hehkutettiin 550 °C:ssa. Kustakin raaka-aineesta ja mädätteestä tehtiin kolme rinnakkaista määritystä.

Kokonaistyyppipitoisuus määritettiin Kjeldahl-menetelmällä noudattaen standardia SFS-EN 13342. Kustakin näytteestä tehtiin kolme rinnakkaista määritystä. Määritystä varten orgaaninen aines hajotettiin rikkihappopoltossa. Kontrollinäytteenä käytettiin 0,1 grammaa tryptofaania, jonka tyypipitoisuus oli 13,72 g/100g. Näytteet poltettiin polttolaitteessa ennalta ohjelmoidulla ohjelmalla, tislattiin ja titrattiin sitten 0,05 mg/l

rikkihapolla. Kuvassa 4 näytteet ovat polttolaitteessa ohjelman ollessa käynnissä ja kuvassa 5 näyte on valmiina tislattavaksi.



KUVA 4. Poltto käynnissä.



KUVA 5. Ympäri 2 valmiina tislattavaksi. Tislaus kesti reilut viisi minuuttia.

Alkaliteetti määritettiin noudattaen standardin SFS 3005 ohjeita. Määrittämisessä käytettiin WTW pH 3310 -mittaria. Alkaliteetti määritettiin bakteeriympäristä.

6 TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU

Tutkimuksessa tarkastellaan materiaalien soveltuvuus mädätykseen, biokaasun ja metaanin tuottoon vaikuttavat tekijät ja mahdolliset inhibitiot. Lisäksi arvioidaan yhteis-

mädätyksen synergioita sekä käydään läpi koejärjestelyt ja mädätysprosessi, ja arvioidaan niissä olevat häiriöt ja virhelähteet.

6.1 Materiaalit

Kaikista käytetyistä raaka-aineista ja loppumädätteistä määritettiin pH, TS, VS ja kokonaistyyppipitoisuus (Ntot) välittömästi mädätyksen lopetuksen jälkeen. Määritysten tulokset on koottuna taulukkoon 3.

TAULUKKO 3. Määritykset raaka-aineista ja mädätteistä.

ALKUMÄÄRITYKSET RAAKA-AINEISTA

Raaka-aine	pH	TS %	VS %TS	Ntot, g/100g	C/N
Puhdistamon MBR-liete	6,5	1,7	68,4	0,1	12 : 1
Puhdistamon aktiiviliete	7,4	17,3	59,8	0,8	22 : 1
Biojäte	5,0	30,2	95,2	1,4	21 : 1
Separoitu lehmän lanta	8,1	19,0	87,7	0,5	33 : 1
Hevosen kuivikelanta	7,9	27,2	90,7	0,4	62 : 1
Puutarhajäte	4,9	37,6	75,4	0,5	57 : 1
Peltovihermassa	6,1	22,8	87,5	0,4	50 : 1
Teollisuusliete (UPM)	6,4	15,9	83,4	0,6	22 : 1
Rasvakaivoliete	5,6	6,9	94,0	0,1	65 : 1
Teollisuusseos		17,4		0,5	
Maatalousseos		22,5		0,4	
Ympäri (MBR)	7,3	2,9	53,8	0,1	16 : 1
Ympäri (seokset)	8,0	5,9	73,1	0,4	11 : 1

LOPPUMÄÄRITYKSET MÄDÄTTEISTÄ

Mädätepanos	pH	TS %	VS %TS	Ntot, g/100g	C/N
MBR-liete	7,7	1,6	50,0 - 51,1	0,1	8 : 1
Teollisuusseos	7,7	2,7 - 2,9	66,5 - 65,4	0,3	7 : 1
Maatalousseos	7,5 - 7,6	3,5 - 3,6	70,4 - 70,7	0,3	9 : 1
Teollisuusliete (UPM)	7,6 - 7,7	3,3 - 3,6	72,0 - 72,5	0,3	9 : 1
Rasvakaivoliete	7,7	5,6 - 5,7	78,9 - 79,3	0,3	17 : 1
Ympäri (MBR)	7,3 - 7,4	0,9	46,5 - 46,9	0,1	7 : 1
Ympäri (seokset)	7,6	2,1 - 2,5	65,8 - 68,0	0,2	10 : 1

Taulukossa VS % TS ilmaisee orgaanisen kuiva-aineen osuuden kuiva-aineesta (TS). Kokonaistyyppi (Ntot) on määritetty märkäpainoa kohti. Maatalous- ja teollisuusliete-pohjaisille seoksille kirjatut alkumääritykset TS- ja Ntot-arvot on laskettu seoksissa

käytettyjen raaka-aineiden määritysten perusteella. Panosten pH säädettiin alussa noin 7,0:aan. Hiili/typpi-suhteen (C/N-suhde) laskennassa hiilen (C) arvona on käytetty materiaalin VS-arvoa.

Mädätettyjen panosten pH-arvot olivat nousseet mädätyksen aikana 0,3–0,7 yksikköä. Arvot eivät kuitenkaan ole niin suuret, että sillä voisi olettaa olleen inhiboivaa vaikutusta panoskokeiden biokaasun- ja metaanintuottoihin. TS-pitoisuus aleni kaikissa panoksissa, mutta MBR-lietteen TS-pitoisuus aleni vain 0,1 prosenttiyksikköä mädätyskokeen aikana. MBR-lietteen TS-pitoisuus oli vain 1,7 %. Se on siksi kuivattava ennen biokaasutusta tai sen kanssa on yhdessä mädätettävä korkeamman TS-pitoisuuden omaavia raaka-aineita. Seospanokset ovat TS-pitoisuutensa puolesta sellaisenaan soveltuvia biokaasuprosessiin.

Orgaanisen aineen reduktiot olivat MBR-lietteellä 31 %, teollisuusseoksella 73 %, maataloukseoksella 65 %, teollisuuslietteellä 81 % ja rasvanerotuskaivolietteellä 31 %. MBR-lietteen orgaanisen aineen osuus kuiva-aineesta oli ennen koetta suurempi kuin perinteisen puhdistamolietteen vastaava. Silti sen reduktio jäi aika vähäiseksi verrattuna seoksiin ja teollisuuslietteeseen. MBR-lietteen mitatut ominaisuudet eivät muuttuneet paljoakaan mädätyksen aikana. Kokonaistyyppipitoisuus oli laskenut kaikissa panoksissa lukuun ottamatta MBR-lietettä ja sille käytettyä ympäristöä. Lisäksi rasvanerotuskaivolietteen kokonaistyyppipitoisuus oli hiukan noussut.

6.2 Panoskokeet

MBR-lietteen mädätyskokeessa rinnakkaisten panosten biokaasuntuotto oli hyvin erilainen. Panos 2:n biokaasuntuotto oli huomattavasti korkeampi kuin panos 1:n. Myös metaania muodostui jonkin verran enemmän.

Molemmissa MBR-panoksissa biokaasua kertyi aluksi hyvin. Panoksen 1 kaasuntuotto nousi korkeimmillaan noin 250 ml:aan päivässä seitsemännen päivän tienoilla. Sen jälkeen kaasun tuotto aleni vähitellen, ja toisen viikon jälkeen kaasua muodostui alle 50 ml päivässä. Panoksessa 2 kaasuntuottohuippu osui 8.–9. päivän tienoille. Siitä kaasun tuotto putosi nopeasti noin 100 ml:aan päivässä. Noin 18:n päivän jälkeen kaasun tuotto aleni entisestään ollen alle 50 ml päivässä viimeiset päivät. 90 % biokaasusta kertyi ensimmäisten 16 päivän aikana ja 90 % metaanista kertyi ensimmäis-

ten 10 päivän aikana. Biokaasua kertyi kokeen aikana $300 \text{ m}^3 \text{ BK/tVS}$, josta metaanin osuus oli $50 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{tVS}$ (noin 17 %).

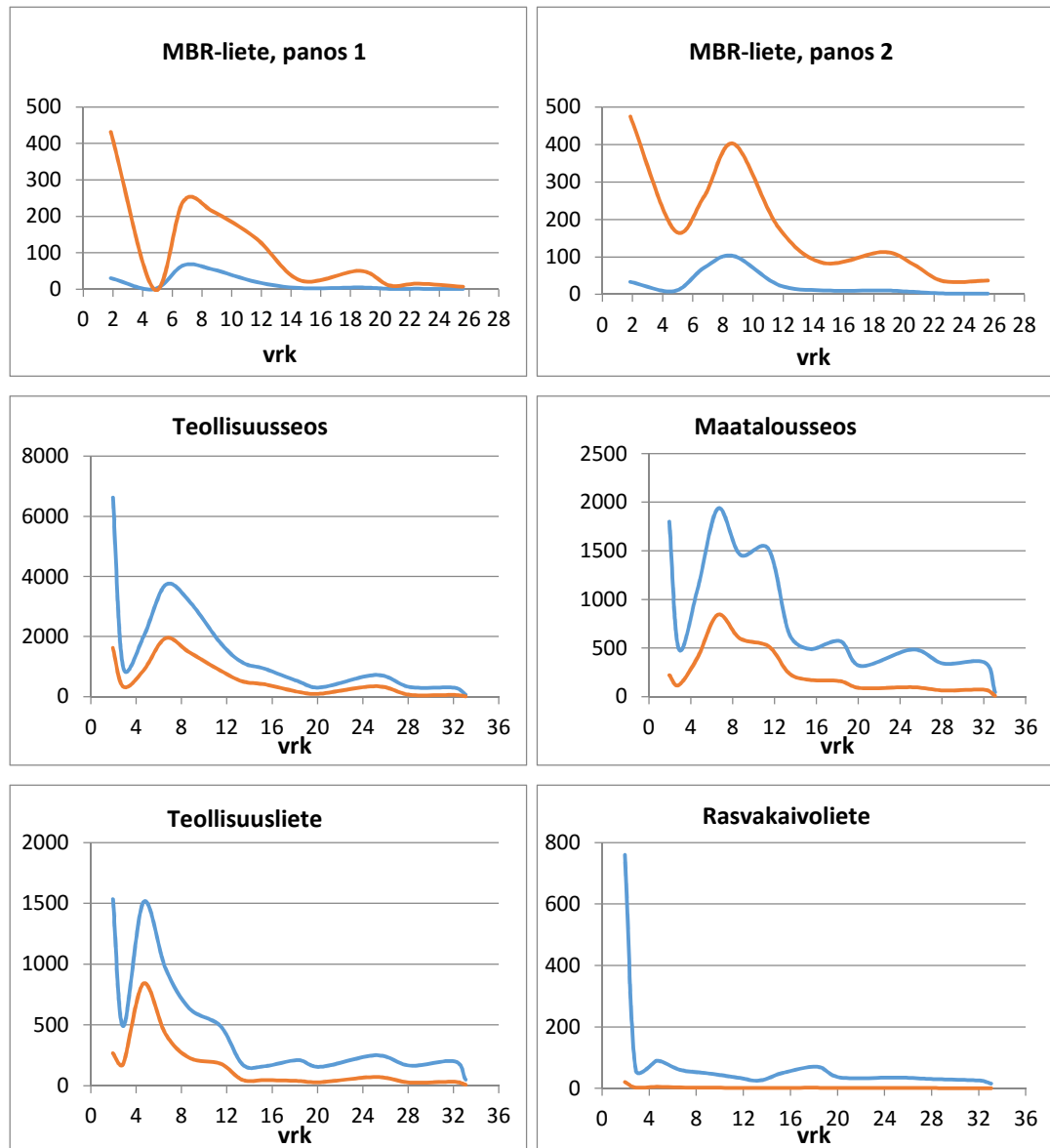
Teollisuusseoksessa biokaasua kertyi kahden ensimmäisen päivän aikana runsaasti, mutta laski sitten äkisti. Ensimmäisen viikon lopulla biokaasua kertyi taas hyvin, mutta viikon lopussa kertyminen alkoi vähentyä tasaisesti. Neljän viikon jälkeen biokaasua ja metaania kertyi enää vähän, mutta kaasuntuotto ei ehtinyt ennen koetta ehtinyt kokonaan loppumaan. Pääosa eli 90 % biokaasusta ja metaanista kertyi ensimmäisten 14 päivän aikana. Biokaasua kertyi kokeen aikana $580 \text{ m}^3 \text{ BK/tVS}$, josta metaanin osuus oli $260 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{tVS}$ (noin 46 %).

Maatalousseoksen biokaasun ja metaanin tuotto oli noin puolet teollisuusseoksen vastaavista tuotoista. Eniten biokaasua kertyi 5.–12. päivän välillä, minkä jälkeen biokaasua kertyi keskimäärin 460 ml/päivä 32:n päivään asti. Viimeisenä päivänä kaasun tuotto romahti ollen vain 45 ml/päivä. Biokaasusta 90 % kertyi ensimmäisten 19 päivän aikana. Metaanista 90 % kertyi ensimmäisten 16 päivän aikana. Biokaasua kertyi kokeen aikana $240 \text{ m}^3 \text{ BK/tVS}$, josta metaanin osuus oli $100 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{tVS}$ (noin 44 %).

Teollisuuslietteen (UPM) biokaasun tuotto oli suurimmillaan kahdeksan ensimmäisen päivän aikana, keskimäärin yli 1 000 ml päivässä. Toisen viikon lopulta alkaen lähes kokeen loppuun asti biokaasua kertyi keskimäärin noin 190 ml päivässä. Viimeisen vuorokauden aikana kaasua muodostui vain vähän. Metaanintuottokäyrä noudattaa biokaasuntuottokäyrän muotoja, mutta metaania kertyi vähemmän. 90 % biokaasusta kertyi ensimmäisen viikon aikana, ja metaanista 90 % kertyi yhdeksän ensimmäisen päivän aikana. Biokaasua kertyi kokeen aikana $95 \text{ m}^3 \text{ BK/tVS}$, josta metaanin osuus oli $67 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{tVS}$ (noin 71 %).

Rasvakaivolietteestä kertyi biokaasua tasaisesti koko kokeen ajan. Biokaasusta 90 % kertyi 32 päivän aikana, ja metaanista vastaava määrä kertyi 26 päivän aikana. Kokeen aikana biokaasua kertyi $410 \text{ m}^3 \text{ BK/tVS}$. Rinnakkaisten panosten ero oli suuri – 1. panoksen biokaasun tuotto oli $780 \text{ m}^3 \text{ BK/tVS}$, ja 2. panoksen biokaasun tuotto $47 \text{ m}^3 \text{ BK/tVS}$. Metaania ei kertynyt lainkaan. Päinvastoin – kun huomioidaan ympin vaikutus, rasvakaivolietteen havaittiin inhiboivan prosessia.

Kuvissa 6–11 on kuvattuna biokaasun ja metaanin kertyminen mädätysjaksojen aikana. Sininen käyrä kuvaa biokaasun muodostumista ja oranssi käyrä metaanin muodostumista.



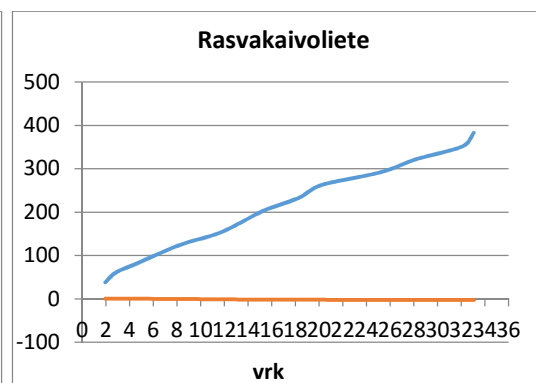
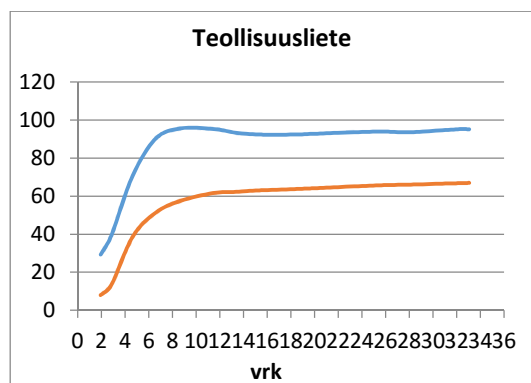
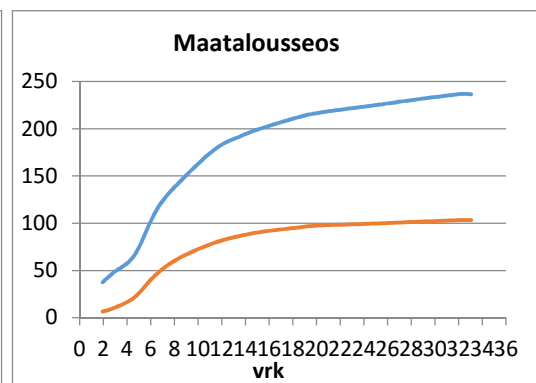
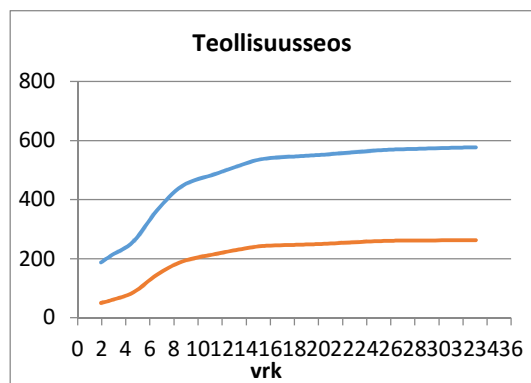
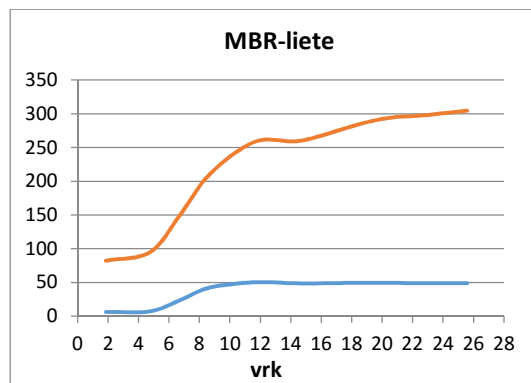
KUVAT 6–11. Biokaasun ja metaanin päivittäinen kertymä panoksissa (ml/VSG/vrk).

Korkeimpien ja matalimpien kirjallisuudessa esitettyjen arvojen perusteella lasketut metaanintuottopotentialit seospanoksille ovat:

- teollisuusseos 450–560 m³ CH₄/tVS
- maatalousseos 260–330 m³ CH₄/tVS

MBR-lietteelle ei ollut saatavilla kirjallisuusarvoa. Se korvattiin metaanintuottopotentiaalin laskennassa puhdistamolietteen (aktiiviliete) kirjallisuudessa esitetyllä arvolla. Puutarhajätteen ja peltovihermassan kirjallisuusarvona käytettiin kasvibiomassan kirjallisuudessa esitettyä arvoa.

Kuvissa 12–16 näkyvät biokaasun ja metaanin kumulatiiviset kertymät mädätyksen aikana. Sininen käyrä kuvaa biokaasun muodostumista ja oranssi käyrä metaanin muodostumista.



KUVAT 12–16. Biokaasun ja metaanin kumulatiivinen kertymä panoksissa (ml/VSG/vrk).

Eniten biokaasua ja metaania muodostui teollisuuslietepohjaisessa seospanoksessa. Toiseksi eniten biokaasua kertyi rasvakaivolietepanoksessa, mutta metaania rasvakaivolietepanos ei juurikaan tuottanut. Tulokset on koottu taulukkoon 5.

TAULUKKO 5. Biokaasun ja metaanin spesifiset biokaasun- ja metaanintuottomäärät rinnakkaispanoksissa.

Panos	Biokaasu, m ³ BK/tVS *	Metaani, m ³ CH ₄ /tVS *	CH ₄ , % BK (ka)
MBR-liete	209 - 400	32 - 66	17
Teollisuusseos	483 - 671	224 - 302	45
Maatalousseos	174 - 299	83 - 124	42
Teollisuusliete (UPM)	40 - 150	51 - 83	70
Rasvakaivoliete	47 - 783	-4 - -2	-1

Mädätyskokeiden toteutus onnistui hyvin. Biokaasua muodostui kaikissa panoksissa, mutta metaanin osuus jäi varsinkin MBR-lietteen mädätyksessä vähäiseksi. Rasvakaivolietteen kohdalla panokset alkoivat inhiboida ensimmäisen viikon jälkeen. Tuloksia tarkastellaan myös muodostuneen biokaasun tai kirjallisuudessa yleisesti esitetyn metaanipitoisuuden (60 %) pohjalta.

Kun verrataan MBR-lietteen metaanintuottoa (32–66 m³ CH₄/tVS) puhdistamolietteenle kirjallisuudessa esiintyvään metaanintuottopotentiaaliin (200–400 m³ CH₄/tVS), metaanintuotto jäi kummassakin panoksessa huomattavan alhaiseksi. Panoskokeessa muodostuneen biokaasun määrän perusteella metaania olisi pitänyt muodostua 125–240 m³ CH₄/tVS.

Alhaiseen metaanintuottoon voi olla syynä, että MBR-liete sisältää sellaisia prosessia inhiboivia tekijöitä, joita perinteisessä lietteessä ei ole vastaavia määriä. Erityisesti metaania tuottavat metanogeenit ovat erityisen herkkiä inhiboitumaan, mikä osaltaan voi selittää alentuneen metaanin tuoton (Bitton 2005, 355). MBR-lietteen inhiboituvuutta ei todennettu, mutta se saattaa sisältää huomattavasti isompia pitoisuuksia esimerkiksi raskasmetalleja ja fosforia.

Nissisen (2014, 74) mukaan Vihdin Vesi on MBR-pilotissa saavuttanut puhdistettavalle jätevedelle jopa 95 % typenpoistotason. Jäljelle jäävässä lietteessä on siten enemmän tyyppiä kuin perinteisen prosessin jäljiltä, mikä näkyy raaka-aineista tehtyjen C/N-määritysten tuloksissa (taulukko 3). Liian suuri tyypipitoisuus voi olla haitallista

erityisesti metaania tuottaville bakteereille (vrt. Luostarinen 2013, 11; Luste 2011, 25). MBR-lietteeseen jää myös aktiivilietettä korkeampia pitoisuuksia esimerkiksi lääkeainejäämiä ja pintajännitystä alentavia aineksia ja kilpailevia bakteereita ym., mikä voi aiheuttaa inhibitiota. (Luste 2015.) MBR-lietteelle kokeessa saatu metaanintuotto (noin $50 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{tVS}$) tukee ajatusta inhihoivista aineksista lietteessä.

Teollisuusseokselle saatu metaanintuotto on noin puolet siitä, minkä verran yksittäiset raaka-aineet tuottavat laskennallisesti ($450\text{--}560 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{tVS}$). Maataloukseoksen metaanintuotto jäi noin kolmannekseen laskennallisesta metaanintuottopotentialista ($260\text{--}330 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{tVS}$). Biokaasuntuoton perusteella, laskennallista 60 %:n metaanipitoisuutta käyttäen teollisuusseoksen metaanintuoton olisi pitänyt olla $290\text{--}400 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{tVS}$ ja maataloukseoksen metaanintuoton $100\text{--}180 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{tVS}$.

Vaneriteollisuudesta peräisin olevan teollisuuslietteen biokaasuntuotto oli alhainen, ja metaaniakin kertyi keskimäärin alle $100 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{tVS}$. Toisaalta metaanin osuus biokaasusta on korkea. Kun tarkastellaan kumpaakin panosta erikseen, panos 1:n biokaasuntuotto oli kolmanneksen alhaisempi kuin panos 2:n biokaasuntuotto. Yhdennestätoista päivästä alkaen teollisuuslietteen panos 1:stä muodostui päivittäistä biokaasua vähemmän kuin bakteeriympistä. Näin ollen biokaasun kumulatiivinen määrä väheni mädätyksen loppua kohti, kun ympin vaikutus huomioitiin. Ymppipanosten muodostamasta biokaasusta vain noin 7 % oli metaania. Siitä syystä teollisuuslietteen metaanin osuus, kun ympin vaikutus oli vähennetty, nousi suhteellisesti. Panos 2:ssa biokaasua muodostui enemmän, $150 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{tVS}$. Metaanin osuus siitä oli 55 % ($80 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{tVS}$). Panoksen 2 laskennallinen metaanintuotto 60 % metaanipitoisuudella laskettuna olisi pitänyt olla noin $90 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{tVS}$.

Rasvakaivolietteen biokaasun tuotto vaihteli panoksien välillä merkittävän paljon. Biokaasun tuotto jatkoi kasvuaan koko kokeen ajan, mutta jo ensimmäisen koeviikon jälkeen prosessi todennäköisesti inhihoitui (Lin Chen ym. 2014, 1527) eikä metaania muodostunut lainkaan.

Kokonaisuutena biokaasun ja erityisesti metaanin määrät jäivät alhaisemmiksi kuin kirjallisuudessa esitettyjen arvojen perusteella olisi voinut odottaa. Syitä alhaiseen kaasunmuodostukseen voivat olla mm. seuraavat:

- Panoskokeet huomioiden on mahdollista, että ympin sisältämille metanogeenille ei jäänyt riittävästi aikaa sopeutua, mikä olisi nostanut metaanin osuutta biokaasusta. Panoksiin ei myöskään lisätä ravintoa, ja vähenevä ravinto alkaa heikentää bakteerien – myös metanogeenien – adaptoitumisen mahdollisuutta kokeiden loppua kohden.
- Joissakin panoksissa C/N-suhde saattoi olla metaaninmuodostukselle epäedullinen. Varsinkin maatalousseoksessa käytettyjen materiaalien typpipitoisuus suhteessa orgaanisen aineksen määrään oli liian pieni optimaalisen toiminnan kannalta. Valmiiden seosten C/N-suhdetta ei määritetty ennen mädätystä. Mädätteistä määritetyt C/N-suhteet vaihtelivat 7:1–10:1 välillä. Rasvakaivolietteellä suhde oli 17:1. (vrt. Nurliyana ym. 2015, 412.)
- Toisen kokeen panoksilla ei ollut automaattista sekoitusta. Puutteellinen sekoitus heikentää bakteerien ja substraatin kontaktoitumista ja hidastaa paitsi biohajoamista myös luultavasti bakteeripopulaation kehittymistä ja/tai adaptoitumista verrattuna jatkuvasekoitteisiin panoksiin.

Jos käytetään jatkuvatoimisen prosessin oletettavaa 60 %:n metaanintuottoprosenttia, olisi seospanosten metaanintuotto ollut biokaasutuoton perusteella teollisuusseospanoksessa 290–400 m³ CH₄/tVS ja maatalousseospanoksessa 100–180 m³ CH₄/tVS, kun niiden laskennalliset oletusarvot olivat 450–560 m³ CH₄/tVS ja 260–330 m³ CH₄/tVS.

Seospanoksissa muodostuneen biokaasun määrä edellyttäisi paitsi suurempaa metaanintuottoa, myös suurempaa biokaasuntuottoa. Orgaanisen aineen reduktio oli panoksissa 65–73 % – teollisuuslietteellä peräti 81 % – joten materiaalit olivat hajonneet suhteellisen loppuun asti ja luovuttaneet huomattavan osuuden sisältämästään biokaasusta. Kokonaishajoaminen erilaisissa syötepanoksissa vaihtelee lähteiden mukaan 62–95 % välillä ja noin 20 vuorokauden aikana saavutetaan noin 25–60 %:n poistuma (Luste 2011, 21; 60). Luultavasti osa materiaaleista ei vastannut kirjallisuudessa esiintyneitä vastaavia materiaaleja eikä siten niiden metaanintuottopotentiaaleja (esimerkiksi rasvanerotuskaivoliete ja hevosen kuivikelanta). Osa materiaaleista saattoi olla jo hajonnutta ja siten menettänyt osan kaasuntuottopotentiaalistaan (biojäte, separoitu lehmän lanta).

7 YHTEENVETO

Panoskokeissa saavutettiin alhaisempia metaanimääriä kuin mitä kirjallisuudessa esitettyjen arvojen perusteella olisi voinut odottaa. MBR-lietteen osalta ei ollut ennestään tietoa. MBR-lietteeseen jää suodatusprosessissa enemmän todennäköisesti inhiboivia pitoisuuksia bakteerien kasvua haittaavia aineita, kuten typpeä, lääkeainejäämiä, raskasmetalleja, kilpailevia bakteereja ym., mikä osaltaan heikentää biokaasun muodostumista. MBR-liete saattoi osaltaan vaikuttaa myös teollisuusseoksen alhaiseen biokaasun- ja metaanintuottoon. Sen ominaisuuksia kannattaa tutkia tarkemmin jos sitä aiotaan käyttää biokaasuprosessissa suuria määriä. Ehkä riittävällä esikäsittelyllä MBR-lietteen metaanintuottoa on mahdollista lisätä.

Teollisuusseoksen biokaasun- ja metaanintuottomäärät olivat suuremmat kuin maatalousseoksen vastaavat. Kummankin seoksen metaanin osuus oli reilut 40 %. Kokeet toteutettiin termofiilisessä lämpötilassa, jossa kaasuntuoton tulisi olla suuremman kuin mesofiilisessä lämpötilassa. Toisaalta panoskokeessa, jossa sekoitus on manuaalista, kaasuntuotto voi olla odotettua heikompaa. Teollisuusseoksen kaasuntuotto oli huipussaan ensimmäisen viikon lopussa. Maatalousseoksen kaasuntuottohuippu ajoittui muutaman seuraavan päivän ajalle.

Biokaasuprosessi on monimutkainen prosessi, jonka lopputulokseen vaikuttavat monet eri muuttujat. Pelkästään raaka-aineiden heterogeenisuus voi aiheuttaa alhaisempia metaanintuottoja varsinkin termofiilisessä menetelmässä, joka on herkkä prosessia häiritseville tekijöille. Todennäköistä on, että jotkut raaka-aineista olivat menettäneet osan biokaasuntuottopotentiaalistaan. Esimerkiksi biojätteen ja separoidun lannan hajoamisprosessit olivat todennäköisesti alkaneet jo ennen näytteenottoa. Hevosien lannan seassa oli kuivikkeena olkea, jonka metaanintuottopotentiaali on 200–260 m³ CH₄/tVS. Olki on voinut alentaa metaanintuottoa maatalousseoksessa.

Tässä työssä testattujen seospanosten laskennallista metaanintuottoa voi lisätä esimerkiksi muuttamalla seosten raaka-ainesuhteita. Biojätteen osuutta teollisuusseoksessa voisi kasvattaa ja vastaavasti MBR-lietteen osuutta pienentää. Maatalouspohjaisessa seoksessa hevosen kuivikelannan ja viherbiomassojen osuutta voisi kasvattaa ja lehmän lannan osuutta pienentää. Siten saadaan seosten TS-pitoisuudet lähemmäksi kuivaprosessin TS-pitoisuutta ja metaanintuottoa kasvatettua.

LÄHTEET

- Bitton, Gabriel 2005. Wastewater Microbiology, 3rd ed. Wiley-Liss Inc, New York, USA. PDF-dokumentti. Saatavilla biology.krc.karelia.ru:8080/.../Wastewater%20Microbiology%20-%20G... Luettu 7.11.2015.
- Bäcklund, Antero 2015. Sähköpostiviesti 14.8.2015. Laitospäällikkö. Lakeuden Etappi Oy.
- Hassinen, Jari 2015. Sähköpostiviesti 24.8.2015. Turvallisuuspäällikkö. UPM-Kymmene Wood Oy, Pelloksen vaneritehtaat.
- Heikkinen 2011. Biokaasu workshop Keuruu -esitysaineisto. 23.2.2011.
- Hirvonen, Sami 2015. Sähköpostiviesti 26.8.2015. Toimitusjohtaja. Metsäsairila Oy.
- Kaivola, Anna 2013. Metsäteollisuuden lietteiden biokaasutus biojätteen kanssa. Savonia ammattikorkeakoulu. Ympäristötekniikan koulutusohjelma. Opinnäytetyö. PDF-dokumentti. http://publications.theseus.fi/bitstream/handle/10024/58712/Kaivola_Ann.pdf. Päivitetty 15.5.2013. Luettu 18.10.2015.
- Kiviluoma-Leskelä, Leena 2010. Biokaasun tuottaminen ja hyödyntäminen Lappeenrannassa. Diplomityö. Lappeenrannan teknillinen yliopisto. Teknillinen tiedekunta. Ympäristötekniikan koulutusohjelma. 2010. PDF-dokumentti. Saatavilla <https://www.doria.fi/bitstream/handle/10024/63152/nbnfi-fe201006212074.pdf?sequence=3>. Luettu 10.10.2015.
- Korhonen, Elina ja Virkkunen, Elina 2012. Biokaasu ja peltoenergia Kainuussa -hanke. Tietopaketti maatilojen biokaasuntuotannosta. MTT. 22.3.2012.
- Laitinen, Jyrki, Alhola, Katriina, Manninen, Kaisa ja Säylä, Jonne 2014. Puhdistamolietteen ja biojätteen käsittely ravinteita kierrättäen. Hankeraportti. Suomen ympäristökeskus SYKE. 2014.
- Latvala, Markus 2009. Biokaasun tuotanto suomalaisessa toimintaympäristössä. Paras käytettävissä oleva tekniikka (BAT). Suomen ympäristö 24/2009. Edita Prima Oy. Helsinki 2009. PDF-dokumentti. Saatavana: www.ymparisto.fi/julkaisut. Luettu 20.10.2015.
- Lehtomäki, Annimari, Paavola, Teija, Luostarinen, Sari, Rintala, Jukka 2007. Biokaasusta energiaa maatalouteen – raaka-aineet, teknologiat ja lopputuotteet. Jyväskylän yliopiston bio- ja ympäristötieteiden laitoksen tiedonantoja 85. Jyväskylän yliopisto, 2007.
- Lin Chen, Jian, Ortiz, Raphael, Steele, Terry W.J., Stuckey, David C. 2014. Toxicants inhibiting anaerobic digestion: A review. Biotechnology Advances. Elsevier. PDF-dokumentti. <http://ac.els-cdn.com/S0734975014001542/1-s2.0-S0734975014001542-main.pdf?...> Päivitetty 16.10.2014. Luettu 22.11.2015.

- Luostarinen, Sari 2011. Prosessoimalla lannasta ja muusta eloperäisestä materiaalista biokaasua ja ravinnetuotteita markkinoille. Seminaariesitys. Lannasta moneksi – seminaari. Lieto. 7.11.2011.
- Luostarinen, Sari 2013. Biokaasulaitoksen hankinta, käyttöönotto ja operointi – käytännön kokemuksia MTT:n maatilakohtaiselta laitokselta 2013. Biokaasuteknologiaa mautiloilla I. MTT Raportti 113. MTT Jokioinen. PDF-dokumentti. Saatavilla <https://jukuri.luke.fi/bitstream/handle/10024/481263/mtrraportti113.pdf?sequence=1>. Luettu 5.10.2015.
- Luste, Sami 2011. Anaerobic digestion of organic by-products from meat-processing industry. The effect of pre-treatments and co-digestion. Academic Dissertation. Dissertations in Forestry and Natural Sciences. Publications of the University of Eastern Finland. Saatavilla http://epublications.uef.fi/pub/urn_isbn_978-952-61-0523-9/urn_isbn_978-952-61-0523-9.pdf. Luettu 21.11.2015.
- Luste, Sami 2015. Opinnäytetyöhön annettu opastus.
- Luste, Sami, Soininen, Hanne, Seppäläinen, Sari 2013a. Tilakohtaisen biokaasulaitoksen kannattavuuslaskenta osana mautilojen energiataloutta Itä-Suomessa. ESBIO-hankkeen loppujulkaisu. Energiaomavarainen maatila. Helsingin yliopiston julkaisusarja. <http://www.helsinki.fi/ruralia/julkaisut/pdf/Julkaisu29.pdf>. Luettu 19.10.2015.
- Luste, Sami, Soininen, Hanne, Seppäläinen, Sari 2013b. Etelä-Savossa saatavilla olevien orgaanisten materiaalien soveltuvuus biokaasulaitoksen raaka-aineeksi – metaanintuottopotentiaalit, yhteismädätys ja hygienia. ESBIO-hankkeen loppujulkaisu. Energiaomavarainen maatila. Helsingin yliopiston julkaisusarja. <http://www.helsinki.fi/ruralia/julkaisut/pdf/Julkaisu29.pdf>. Luettu 19.10.2015.
- Marttinen, Sanna, Paavola, Teija, Ervasti, Satu ym. 2013. Biokaasulaitosten lopputuotteet lannoitevalmisteina. MTT Raportti 82. MTT Jokioinen.
- Metsäsairila Oy 2014a. Vuosikertomus 2014. PDF-dokumentti. http://www.metsasairila.fi/metsasairila/fi/liitetiedostot/Vuosikertomukset/vuosikertomus2014_nettiin.pdf. Päivitetty 21.4.2015. Luettu 10.9.2015.
- Metsäsairila Oy 2014b. Ympäristölupahakemus. Päivätty 17.9.2014.
- MMM = Maa- ja metsätalousministeriön asetus 24/2011. WWW-dokumentti. http://www.mmm.fi/attachments/elo/newfolder/lannoiteaineet/61fA18BFZ/MMMMa_24_11_lannoitevalmisteista_FI.PDF. Päivitetty 1.9.2011. Luettu 2.11.2015.
- Motiva Oy 2013. Biokaasun tuotanto mautilalla. Motiva Oy. PDF-dokumentti. http://www.motiva.fi/files/6958/Biokaasun_tuotanto_mautilalla.pdf. Laadittu 2013. Luettu 5.11.2015.
- Nissinen, Miia 2014. Typenpoiston tehostaminen kunnallisessa jätevedenpuhdistuksessa membraanibioreaktorin avulla. Diplomityö. Lappeenrannan teknillinen yliopisto. Teknillinen tiedekunta. Kemiantekniikan koulutusohjelma. 2014.
- Nurliyana, M.Y., H'ng, P.S., Rasmina, H., Umi Kalsom, M.S., Chin, K.L., Lee, S.H. 2015. Effect of C/N ratio in methane productivity and biodegradability during facultative

tive co-digestion of palm oil mill effluent and empty fruit bunch. *Industrial Crops and Products*. Elsevier. PDF-dokumentti. <http://ac.els-cdn.com/S092666901530056X/1-s2.0-S092666901530056X-main.pdf?...> Päivitetty 26.7.2015. Luettu 22.11.2015.

Separointi.fi. WWW-sivusto. <http://separointi.fi/tietoa-separoinnista/lietelannan-separointi/>. Päivitetty 2013. Luettu 15.10.2015.

Sitra 2007a. Lietteenkäsittelyn nykytila Suomessa ja käsittelymenetelmien kilpailukyky -selvitys. PDF-dokumentti. <http://www.sitra.fi/julkaisut/muut/Lietteenkäsittely.pdf>. Luettu 10.9.2015.

Suomen Biokaasuyhdistys. WWW-dokumentti. <http://www.biokaasuyhdistys.net>. Ei päivitystietoa. Luettu 17.9.2015.

Virkkunen, Elina ja Möttönen, Aili 2011. Lanta ja kalanperkuujäte tuottavat yhdessä hyvin biokaasua. Kainuun maaseutupäivät 10.-11.11.2011 Vuokatti. Esite.

VNa 713/2014. Ympäristönsuojeluasetus. WWW-dokumentti. <http://www.finlex.fi>. Ei päivitystietoa. Luettu 18.9.2015.

Väisänen, Petri, Salmenoja, Jarkko. Biokaasun muodostuminen ja sen hallittu käsittely kaatopaikoilla. PDF-dokumentti. <http://www.biokaasuyhdistys.net/docs/kaatgas.pdf>. Luettu 21.9.2015.

Vänttinen, V-H, Tähti, H, Seppälä, M, Lensu, A & Rintala J 2009. Optimizing the use of biogas technology for renewable energy production and material flow management in regional scale – case Central Finland. Teoksessa Savolainen, Mia (toim.) *Bioenergy2009. Sustainable Bioenergy Business*. 4th International Bioenergy Conference from 31st of August to 4th of September 2009. Book of Proceedings Part II. Jyväskylä. FINBIO – The Bioenergy Association of Finland

Väänänen, Henna 2014. Reaktorit ja niiden käyttökohteet. Tampereen ammattikorkeakoulu. Paperi-, tekstiili- ja kemiantekniikan koulutusohjelma. Kemiantekniikan suuntautumisvaihtoehto. Opinnäytetyö. PDF-dokumentti. https://theseus.fi/bitstream/handle/10024/78398/Vaananen_Henna.pdf?sequence=1. Päivitetty toukokuussa 2014. Luettu 18.10.2015.

Watrec Oy. Selvitys biokaasun hyödyntämisestä osana jäteveden puhdistusta maataloilla ja meijereillä. Loppuraportti. Saatavilla [http://www.oulunkaari.com/tiedostot/Uusiutuvaenergia/raportit/Watrecin%20biokaasu selvitys.pdf](http://www.oulunkaari.com/tiedostot/Uusiutuvaenergia/raportit/Watrecin%20biokaasu%20selvitys.pdf). Laadittu kesäkuu 2011. Luettu 13.8.2015.

WWF Suomi. WWW-sivusto. <http://wwf.fi/wwf-suomi/viestinta/uutiset-jatiedotteet/Nepaliin-20-000-uutta-biokaasulaitosta-ehkaisemaan-ilmastonmuutosta-jametsakatoa-1836.a>. Julkaistu 6.9.2013. Luettu 12.10.2015.

YSL 527/2014. Ympäristönsuojelulaki. WWW-dokumentti. <http://www.finlex.fi>. Ei päivitystietoa. Luettu 17.7.2015.

Yhteismädätyspanokset

2. KOKEEN PANOSTEN KOOSTUMUS

Teollisuuslietepohjainen seos	TS %	VS %TS	Määrä, g	Määrä, %	VSg/panos
Biojäte	30,2	95,2	95,0	44,4	27,3
Puhdistamon MBR-liete	1,7	68,4	75,0	35,1	0,9
Puhdistamon aktiiviliete	17,3	59,8	31,5	14,7	3,3
Teollisuusliete (UPM)	15,9	83,4	10,0	4,7	1,3
Rasvakaivoliete	6,9	94,0	2,3	1,1	0,1
Ympäri (Bioson)	5,9	73,1	750,0		32,3
Yhteensä			963,8	100,0	65,2

Maatalouspohjainen seos	TS %	VS %TS	Määrä, g	Määrä, %	VSg/panos
Separoitu lehmän lanta	19,0	87,7	111,0	64,2	18,5
Hevosen kuivikelanta	27,2	90,7	26,0	15,0	6,4
Puutarhajäte	37,6	75,4	18,0	10,4	5,1
Peltovihermassa	22,8	87,5	18,0	10,4	3,6
Ympäri (Bioson)	5,9	73,1	750,0		32,3
Yhteensä			923,0	100,0	65,8

Teollisuusliete	TS %	VS %TS	Määrä, g	Määrä, %	VSg/panos
Teollisuusliete (UPM)	15,9	83,4	244,0	100,0	32,3
Ympäri (Bioson)	5,9	73,1	750,0		32,3
Yhteensä			994,0	100,0	64,6

Rasvakaivoliete *)	TS %	VS %TS	Määrä, g	Määrä, %	VSg/panos
Rasvakaivoliete	6,9	94,0	248,0	100,0	16,1
Ympäri (Bioson)	5,9	73,1	375,0		16,1
Yhteensä			623,0	100,0	32,3

*) Rasvakaivolietteen määrä puolet pienempi kuin muissa lietteen vähyyden vuoksi.