



SAVONIA

OPINNÄYTETYÖ - AMMATTIKORKEAKOULUTUTKINTO
TEKNIIKAN JA LIIKENTEEN ALA

KIERRÄTYSMATERIAALIEN TESTAAMINEN TÄYTEKAPPA- LEKOLONNIREAKTORITEKNO- LOGIAN KASVUALUSTANA

TEKIJÄ/T: Simo Kettunen

Koulutusala Tekniikan ja liikenteen ala	
Koulutusohjelma/Tutkinto-ohjelma Ympäristötekniikan tutkinto-ohjelma	
Työn tekijä(t) Simo Kettunen	
Työn nimi Kierrätysmateriaalien testaaminen täytekappalekolonnireaktoriteknologian kasvualustana	
Päiväys	13.12.2018
Sivumäärä/Liitteet	26/1
Ohjaaja(t) Juha-Matti Aalto, Pasi Pajula	
Toimeksiantaja/Yhteistyökumppani(t) Savonia-ammattikorkeakoulu Oy/Itä-Suomen yliopisto	
<p>Tiivistelmä</p> <p>Tämä opinnäytetyö tehtiin Savonia-ammattikorkeakoulun ympäristötekniikan opetus- ja tutkimuslaboratoriossa Fortum-apurahatutkimusprojektille. Opinnäytetyön tavoitteena oli tutkia, voidaanko biokaasun tuotannossa käyttää kierrätysmateriaalista valmistettuja täytekappaleita neitseellisestä muovista valmistettujen täytekappaleiden sijaan. Täytekappaleiden avulla tehostetaan biokaasua tuottavien mikrobeiden kasvua ja näin biokaasun tuottoa. Koska kierrätysmuovi- ja kumikappaleista voi liueta biokaasuprosessin aikana erilaisia yhdisteitä ja epäpuhtauksia jäteveeseen, testattiin opinnäytetyön kokeellisessa osassa kierrätysmuovi- ja kumikappaleiden vaikutusta biokaasun tuottoon.</p> <p>Työssä tehtiin kirjallisuustutkimus metaanintuottajabakteerien toiminnasta ja niiden kasvuun vaikuttavista tekijöistä sekä testattavien kierrätysmateriaalien soveltuvuudesta biofilmin kasvualustaksi. Kokeellinen osa tehtiin Savonian ympäristötekniikan opetus- ja tutkimuslaboratoriossa panoskokeiden avulla. Panoskokeet tehtiin viiden litran koepulloissa, joihin lisättiin tarvittavat jätevesi-, täytekappale- ja bakteerisiirrosmäärät. Pullojen suut suljettiin korkilla, josta lähti putki kaasunkeräyspussiin ja pullot laitettiin lämpökaappiin. Muodostuneen biokaasun määrän perusteella selvitettiin kunkin kierrätysmateriaalin vaikutus biokaasun tuotantoon. Tämän tutkimuksen biokaasukokeet tehtiin metsäteollisuuden jätevedellä.</p> <p>Biokaasun tuottokokeet onnistuivat hyvin, useat opinnäytetyössä testatut kierrätysmateriaalit tehostivat biokaasun tuottoa neitseelliseen polypropeeniin verrattuna. Vaikkakin saadut tulokset ovat erittäin lupaavia, on työssä testattujen kierrätysmateriaalien toimivuus testattava tarkemmin pitempikestoisissa jatkuvatoimisissa suuremman mittakaavan biokaasukokeissa ennen kuin niitä voidaan suositella käytettäväksi laajamittaisessa biokaasun tuotannossa. Tämän työn tulosten perusteella valittiin yksi kierrätysmateriaali (Kuusakosken kumirouhe) tarkempaan kaksitoista viikkoa kestävään jatkuvatoimiseen biokaasun tuottokokeeseen.</p>	
Avainsanat kierrätysmateriaali, polypropeeni, kasvualusta, anaerobinen, metaanintuottajabakteeri, biokaasu	

Field of Study Technology, Communication and Transport			
Degree Programme Degree Programme in Environmental Technology			
Author(s) Simo Kettunen			
Title of Thesis Testing Recycled Materials as Growth Platform in a Unit Packed Column Reactor Technology			
Date	13.12.2018	Pages/Appendices	26/1
Supervisor(s) Mr Juha-Matti Aalto, Ph.D, Part-Time Teacher & Mr Pasi Pajula, Lis.Sc. (Tech.), Senior Lecturer			
Client Organisation /Partners Savonia University of Applied Sciences/University of Eastern Finland			
<p>Abstract</p> <p>The thesis was performed in the educational research laboratory of the Savonia University of Applied Sciences as part of the project Fortum. The aim of this thesis was to find out if usage of virginal polypropylene plastic carriers in biogas production can be replaced with ones made from recycled materials.</p> <p>A literature research was made on functions and factors which impact to the growth of methanogenic bacteria and the suitability of tested materials as a biofilm growing platform. The experimental part was made in the educational research laboratory of the Savonia University of Applied Sciences with batch tests. Batch tests were accomplished by filling test bottles with the volume of five litres with a sufficient amount of waste water, biocarriers and spawn. Bottles were closed with a cap which was connected to a biogas collection bag by a tube and sealed in the steaming cabinet. The amount of produced biogas allowed to determine the impact of each material to biogas production. In this research biogas tests were made using pulp mill waste water.</p> <p>Results were promising as some materials succeeded to produce biogas more efficiently than virginal polypropylene. Although results were good, the functionality of the researched materials needs to be tested in a bigger scale and a continuous biogas test should be performed before they can be recommended to be used in large-scale biogas production. Based on this research, one recycled material (rubber granola from Kuusakoski) was chosen for more precise testing in the continuous biogas production test.</p>			
<p>Keywords recycled material, polypropylene, growth platform, anaerobic, methanogenic bacteria, biogas</p>			

ESIPUHE

Kiitän Savonia-ammattikorkeakoulua kiehtovasta ja ainutlaatuisesta opinnäytetyön aiheesta sekä tarjoamastaan kokemuksesta tutkimus-, kehitys- ja innovaatiotyöstä. Haluan kiittää erityisesti hankkeessa projektipäällikkönä toiminutta Maarit Janhusta ja Itä-Suomen yliopiston tutkijaa Samuel Hartikaista mutkattomasta yhteistyöstä ja asiantuntijuudesta. Kiitän opinnäytetyöni ohjaajaa Juha-Matti Aaltoa erinomaisesta ohjaamisesta ja aidosta kiinnostuksesta työtäni kohtaan. Lisäksi haluan kiittää Savonia-ammattikorkeakoulun TKI-puolen henkilökuntaa hyvästä työilmapiiristä ja kannustavuudesta.

SISÄLTÖ

1	JOHDANTO	6
2	FORTUM-APURAHATUTKIMUSPROJEKTI.....	7
3	METAANINTUOTTAJABAKTEERIT BIOKAASUNTUOTANNOSSA.....	8
3.1	Kasvuvaatimukset	8
3.2	Toimintaa inhiboivat yhdisteet	12
3.3	Biofilmi.....	13
3.4	Kasvualustat biokaasuntuotannossa	14
4	PANOSKOKKEET	15
5	OPINNÄYTETYÖN KOKEELLINEN OSA: TÄYTEKAPPALEEN MATERIAALIN VAIKUTUS BIOKAASUN TUOTANTOON	17
5.1	Materiaalit ja menetelmät	17
5.2	Laitteet	19
5.3	Kokeiden suoritus	20
6	TULOKSET	22
7	JOHTOPÄÄTÖKSET	24
8	LÄHDELUETTELO.....	25

1 JOHDANTO

Opinnäytetyö toteutettiin Savonian ympäristötekniikan opetus- ja tutkimuslaboratoriossa. Työn tarkoituksena oli tutkia kierrätysmateriaalin käyttämistä täytekappalekolonnireaktori-tekniologiassa anaerobisten bakteerien kasvualustana. Opinnäytetyö tehtiin osana Savonian ympäristötekniikan Fortum-apurahatutkimusprojektia.

Aihe oli mielenkiintoinen, sillä opinnäytetyössä testattavien kierrätysmateriaalien käyttöä kyseisessä tekniologiassa ei ole ennen raportoitu. Työssä oli mahdollista löytää täysin uusi materiaali biokaasuteknologiaan ja samalla tutkia mahdollisuuksia lisätä biokaasuntuotannon ympäristöystävällisyyttä ja kustannustehokkuutta.

Metsäteollisuuden jätevesissä on monia epäpuhtauksia riippuen käytetyistä raaka-aineista, kemikaaleista ja prosesseista. Yksi suurimmista saastuttajista on jäteveden hajoamaton orgaaninen aines, jonka määrää kuvataan COD:lla (kemiallinen hapenkulutus). COD:lla tarkoitetaan sitä hapen määrää minkä päästöjen sisältämät kemialliset yhdisteet kuluttavat hajotessaan vesistössä.

Jätevesien puhdistuksessa on mahdollista käyttää UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) -tekniikkaa. Tekniikka perustuu anaerobisten bakteerien käyttöön saastuttavien yhdisteiden hajottamisessa. Täytekappalekolonnireaktorissa metaanintuottajabakteerit käyttävät jäteveden orgaanista ainetta kasvuunsa samalla tuottaen metaania eli biokaasua.

Savoniassa toteutetussa METVI (Metsäteollisuuden jätevesien energiatehokas esikäsittely) -hankkeessa suoritettiin laajamittainen UASB -tekniologian testaus metsäteollisuuden RCF-sameasuodos jätevedellä. RCF-sameasuodos jäteveden todettiin soveltuvan biokaasuntuotantoon sellaisenaan. Hankkeessa käytettiin täytekappaleina neitseellisiä polypropeenikappaleita ja tutkimuksen aikana nousi tarve tutkia voiko täytekappaleina käyttää kierrätysmateriaaleja. (Antikainen, Huttunen, Janhunen ja Vepsäläinen, 2018, 5-9.)

Täytekappaleita käytetään UASB-tekniikassa tehostamaan bakteerien toimintaa parantamalla biofilmin muodostumista. UASB -tekniologiassa voidaan käyttää monenlaisia täytekappaleita, jotka ovat yleisimmin muovista tehtyjä tietynmuotoisia moniulotteisia kappaleita. Opinnäytetyössä tutkittiin olisiko neitseellisen muovin sijasta mahdollista käyttää muita materiaaleja, kuten kierrätettyä muovia tai puuta kasvualustana. Tämä tarjoaisi halvemman ja ympäristöystävällisemmän vaihtoehdon.

Kierrätysmateriaalien käyttö UASB-prosessissa vähentäisi tuotantokustannuksia etenkin isoilla biokaasuntuotantolaitoksilla. Samalla voitaisiin hyödyntää materiaaleja joille ei ole suoraa jatkokäyttöä. Käytettyjen kierrätysmateriaalien täytyisi olla helposti saatavilla ja edullisia.

Jatkuvatoimisen UASB-prosessin käynnistäminen on hidasta, joten materiaalien ja nesteiden testaaminen ennen laboratoriomittakaavan jatkuvatoimista prosessin ajoa on suositeltavaa. Määrittäessä

jonkin materiaalin tai jäteveden soveltuvuus UASB-prosessiin käytetään yleensä panoskokeita. Panoskokeella tarkoitetaan pienimuotoisen reaktorin luomista, joka tarjoaa mikrobeille soveliaat elinot ja mahdollistaa useamman testimateriaalin käyttämisen yhdenaikaisesti. Panoskokeiden avulla saada alustavaa tietoa materiaalien toimimisesta biokaasuntuotannossa.

Opinnäytetyön tavoitteena oli selvittää panoskokeilla, kuinka erilaisista kierrätysmateriaalista valmistetut tätekappaleet toimivat neutraalisesta muovista valmistettujen kappaleiden sijasta biokaasuntuotossa. Tavoitteena oli myös löytää soveltuva kierrätysmateriaali tarkempaan laboratoriomittakaavan UASB-reaktorissa tehtäviin testeihin.

Opinnäytetyössä suoritettiin kirjallisuustutkimus anaerobisten mikrobien toiminnasta, tätekappalekolonnireaktoriteknologiasta, erilaisista bakteerien kasvualustoista ja biofilmin muodostumisesta. Kirjallisuustutkimuksen pohjalta laadittiin opinnäytetyön teoriaosio.

2 FORTUM-APURAHATUTKIMUSPROJEKTI

Opinnäytetyö tehtiin osana Savonian ympäristötekniikan biokaasututkimuksen Fortum-apurahatutkimusprojektia. Projekti oli Fortumin Waste Solutions:in rahoittama tutkimus, jonka tarkoituksena oli testata kierrätysmateriaalista valmistettujen kappaleiden toimiminen biokaasuntuotannossa anaerobisten bakteerien kasvualustana. Projekti koostui panoskokeista ja jatkuvatoimisesta koeajosta laboratoriomittakaavan UASB-reaktorilla. Projektista kirjoitettiin loppuraportti, joka ei ole julkinen.

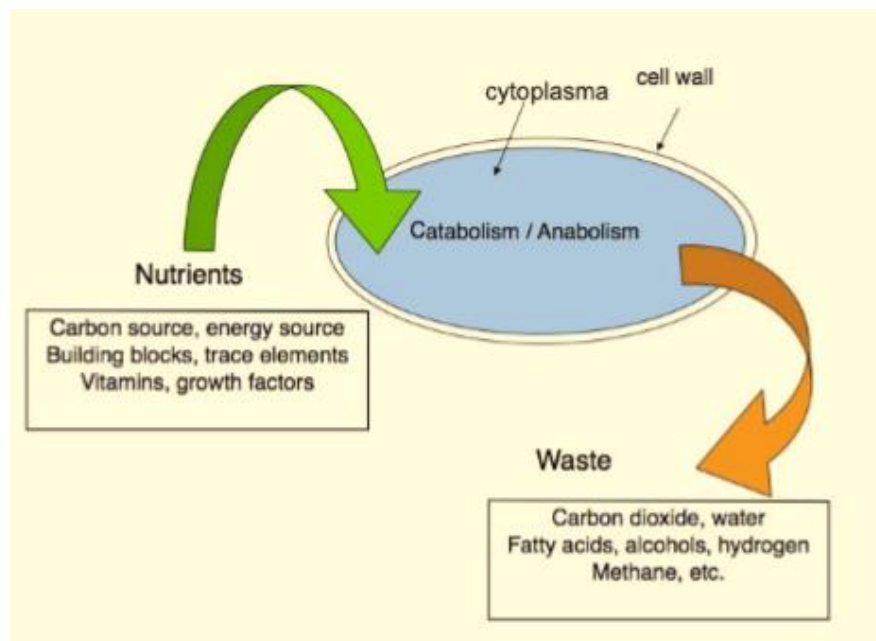
Fortum on johtava puhtaan energian yhtiö, joka kehittää ja tarjoaa ratkaisuja liittyen sähköön, lämpöön, jäädytykseen ja resurssitehokkuuden parantamiseen. Fortum tarjoaa myös ympäristöasioiden hallintaan ja materiaalitehokkuuteen liittyviä palveluita Pohjoismaissa kuten kierrätys-, uudelleenkäyttö- ja loppusijoitusratkaisuja. (Fortum.fi.)

3 METAANINTUOTTAJABAKTEERIT BIOKAASUNTUOTANNOSSA

Metaanintuottajabakteerit tuottavat metaania biokaasuprosessissa orgaanisen aineen hajotessa. Biokaasun muodostumiseen vaikuttaa oleellisesti metaanintuottajabakteerien toiminnalliset olosuhteet kuten lämpötila, ravinto ja prosessin bakteerien välinen kilpailu. Biokaasuprosessi on herkkä äkillisille muutoksille ja siksi on tärkeää tiedostaa siinä toimivien bakteerien optimaaliset olosuhteet sekä niiden toimintaa haittaavat yhdisteet.

3.1 Kasvuvaatimukset

Metaanintuottajabakteerit vaativat selviytyäkseen substraatteja, jotka toimivat mikrobien ravintona. Substraatit sisältävät muun muassa energianlähteen, rakennusmateriaaleja soluille sekä erilaisia vitamiineja ja hivenaineita. Yleisimpiä substraatteja metaanintuotannossa ovat asetaatti, hiilidioksidi, hiilimonoksidi, formiaatti ja vety (kuva 2). Substraatit mahdollistavat metaanintuottajabakteerien metabolian, jonka avulla ne voivat valmistaa uusia soluja ja tuottaa metaania (kuva 1). Biokaasuprosessissa käytettyjen substraattien monimuotoisuus parantaa kasvavien mikrobien monimuotoisuutta. (Schnürer ja Jarvis 2010, 6.)



Kuva 1. Solun metabolia (Schnürer ja Jarvis 2010, 7)

Taulukko 1. Yleisimmät metaanintuottajabakteerien käyttämät substraatit (Gerardi 2003, 25)

Substraatti	Kemiallinen kaava
Asetaatti	CH ₃ COOH
Hiilidioksidi	CO ₂
Hiilimonoksidi	CO
Formiaatti	HCOOH
Vety	H ₂
Metanoli	CH ₃ OH
Metyyliamiini	CH ₃ NH ₂

Mikro-organismit tarvitsevat energianlähteen, jota ne käyttävät kasvaakseen ja toimiakseen. Energi-
anlähde voi olla peräisin joko valosta tai kemiallisista yhdisteistä. Biokaasun tuottoon soveltuvat bak-
teerit käyttävät energianlähteenään kemiallisia yhdisteitä, kuten vetyä, sokereita, rasvoja ja prote-
iineja. Rakennusmateriaalina organismit käyttävät suurimmaksi osaksi valmistamiaan orgaanisia yh-
disteitä. Muita tärkeitä uusien solujen rakentamiseen tarvittavia yhdisteitä ovat happi, typpi ja vety.
Energiälähteen hapetuksessa syntyvää energiaa käytetään uusien solujen muodostamisessa.
(Schnürer ja Jarvis 2010, 6, 8, 9.)

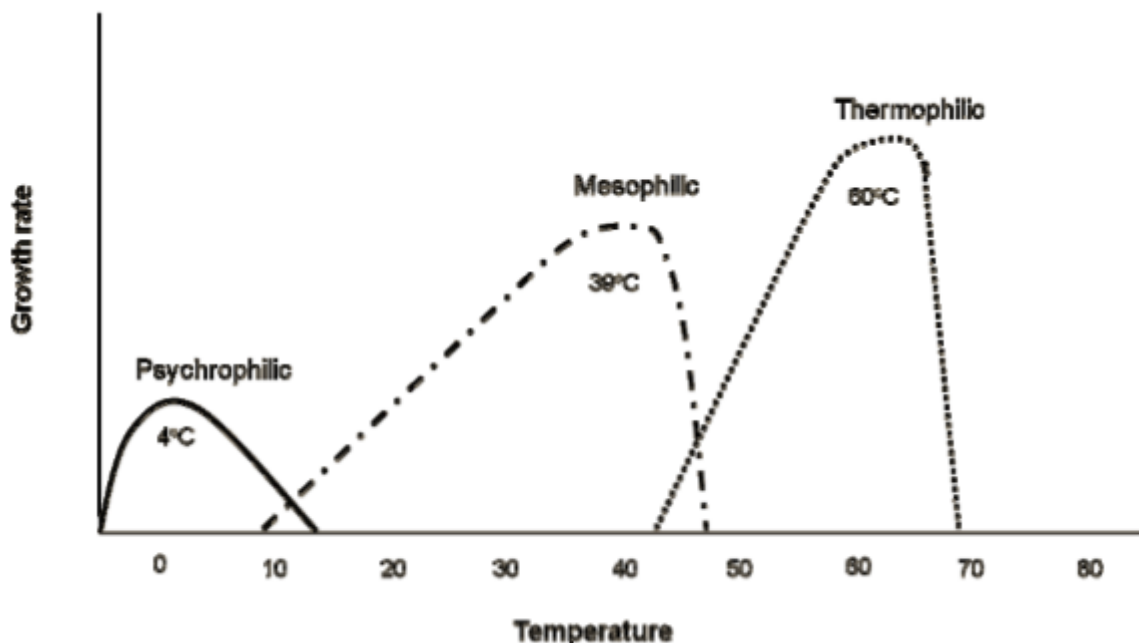
Mikrobit käyttävät entsyymejä substraattien hajotukseen. Entsyymit ovat proteiinimaisia molekyy-
lejä, jotka katalysoivat biokemiallisia reaktioita. Substraattien tuottamiseen osallistuvat entsyymit
jaetaan endoentsyymeihin ja eksoentsyymeihin. (Gerardi 2003, 14.)

Endoentsyymit muodostuvat solussa ja hoitavat solun sisäpuolella liukoisten substraattien hajotuk-
sen. Eksoentsyymit muodostuvat myös solussa, mutta ne erittyvät solun ulkopuolelle. Kohdatessaan
solun ympärillä olevan liukenemattoman substraatin eksoentsyymit muuttavat sen liukoiseksi jolloin
ne siirtyvät solun sisälle, jossa endoentsyymit hajottavat ne. (Gerardi 2003, 14, 26.)

Kaikki bakteerit tuottavat endoentsyymejä, mutta vain jotkut bakteerit tuottavat eksoentsyymejä.
Eikä yksikään bakteerikanta tuota kaikkia eksoentsyymejä joita tarvitaan lietteessä ja jätevesissä
olevien ravintoaineiden hajotuksessa. Tehokkaaseen hajotukseen tarvitaan useita bakteerikantoja,
sillä jokaisen bakteerin eksoentsyymit ja endoentsyymit voivat hajottaa vain tietynlaisia yhdisteitä.
(Gerardi 2003, 15.)

Substraattien lisäksi mikrobien kasvuympäristön olosuhteet ovat tärkeitä ja eri organismeilla on eri-
laiset ympäristövaatimukset. Tärkeitä tekijöitä kasvon kannalta ovat pH, lämpötila, happimäärä ja
suolojen konsentraatio. (Schnürer ja Jarvis 2010, 6.)

Vaikka mikro-organismit sopeutuvat eri lämpötiloihin, ne kasvavat parhaiten ihannelämpötilassa. Biokaasureaktorissa voi olla lukuisia erilaisia mikrobeja, joilla jokaisella on erilaiset lämpötilamieltymyksensä. Sama lämpötila ei siis suosi kaikkia mikrobeja, siksi lämpötilan tulisi olla sellainen, jotta mahdollisimman moni mikrobikanta hyötyisi siitä ja voisi kasvaa tehokkaasti. Metaanintuottajabakteerien suurimman tuoton mahdollistava lämpötila on hyvin lähellä sen toiminnallista maksimilämpötilaa. Tämän lämpötilan ylittyttyä, mikrobikannan proteiinit ja muut komponentit lopettavat toimimasta ja seuraa mikrobien kuolema. (Schnürer ja Jarvis 2010, 6, 10.)

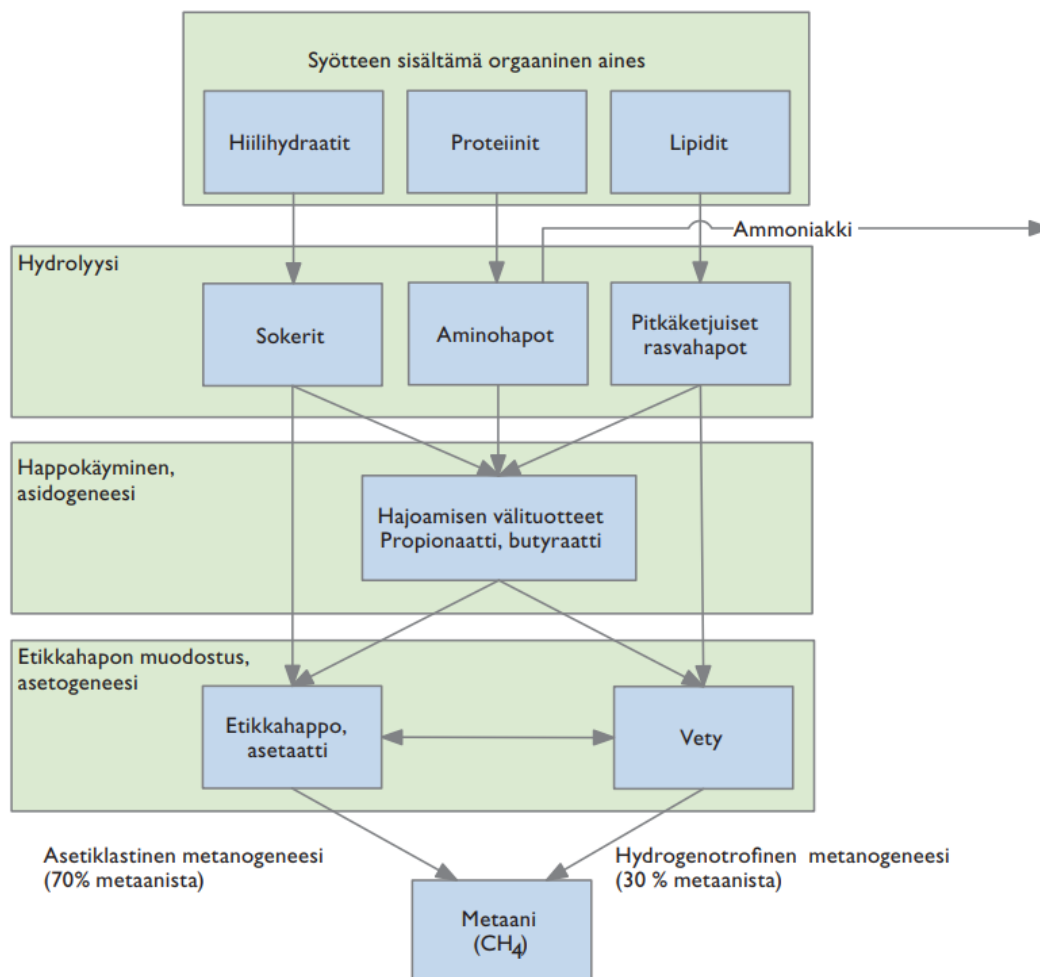


Kuva 2. Mikro-organismien ihannelämpötilat kasvun kannalta (Schnürer ja Jarvis 2010, 10)

Mikro-organismien ihannelämpötila vaihtelee niiden lajien kesken (Kuva 3). Mikrobit jaetaan ihannelämpötilan mukaan psykrofiilisiin, mesofiilisiin, termofiilisiin ja hypertermofiilisiin. Psykrofiilit viihtyvät parhaiten 0-15 °C:n, mesofiilit noin 37 °C:n, termofiilit yli 55 °C:n ja hypertermofiilit jopa 100 °C:n lämpötiloissa. (Solunetti 2006.)

Biokaasuprosessin lämpötilavaihtelut tulisi minimoida, sillä lämpötilan muutokset voivat vaikuttaa mikrobien toimintaan enemmän kuin toimintalämpötila. Chae, Jang, Yim ja Kim ovat tutkimuksissaan todenneet, että 30 asteen lämpötilassa ja 35 asteen lämpötilassa olevien bakteerien metaanin tuotossa eroa oli vain kolme prosenttia. Lämpötilan vaihtuminen kesken kokeen 35:stä asteesta 30:n asteeseen vaikutti metaanin tuottoon vielä enemmän. Tutkimuksessa kuitenkin huomattiin lämpötilan takaisin nostamisen jälkeen, prosessin metaanintuotanto palautui ja pysyviä vaikutuksia prosessin toimintaan ei havaittu. Tutkimuksessa käytettiin sikojen lantaa bakteerisiirroksena. (Chae, Jang, Yim ja Kim 2008, 1-6.)

Toisessa tutkimuksessa tarkasteltiin lämpötilan vaikutusta COD:n poiston kannalta ja siinä todettiin, että pienemmät lämpötilavaihtelut (7 ja 16,5 C) eivät aiheuttaneet suurta vahinkoa toiminnalle mutta isommat (32 ja 40,5 C) aiheuttivat pitkäkestoisia vahinkoja prosessille. COD:n puhdistustehon palautuminen normaaliksi kesti pienemmässä vaihtelussa 12-24 tuntia ja isommassa noin 72 tuntia. (Barr, Taylor ja Duff 1996, 799-810.)



Kuva 3. Anaerobisen hajotuksen ruokaketju (Latvala 2009, 30)

Anaerobinen hajotusprosessi on herkkä siihen syötetyn ravinnon määrästä ja jokaisen vaiheen olosuhteista. Jos ravinteita on liian vähän, niin hajotustoiminta ei toimi oikein ja liiallinen ravinnemäärä taas inhiboi prosessia vaikuttamalla sen tasapainoon (Kuva 4). Esimerkiksi happokäymisessä ja etikkahapon muodostumisessa (asidogeneesi ja asetogeneesi) syntyy haihtuvia rasvahappoja eli VFA:ta (Volatile Fatty Acids), jotka suurina määrinä aiheuttavat prosessin happamoitumista. (Latvala 2009, 36).

VFA:n liiallinen kertyminen prosessissa joko ravintojen määrän runsauden tai lämpötilan vuoksi voi aiheuttaa sen happamoitumisen, jolloin seurauksena voi olla mikrobikannan tuhoutuminen. Prosessin alkaliteetti estää happamoitumista ja siksi VFA:n ja alkaliteetin suhdetta on tärkeää seurata. (Babuna, Ince, Orhon ja Şimşek 1998, 3491.)

3.2 Toimintaa inhiboivat yhdisteet

Inhibiittorit heikentävät metaanintuottajabakteerien aineenvaihduntaa ja tämä näkyy suoraan metaanintuotossa. Biokaasuprosessin tasaisen metaanintuotannon laskeminen ja orgaanisten happojen kerääntyminen prosessiin voi johtua inhibiittoreista. Ne voivat vaikuttaa haitallisesti mikrobipopulaatioon ja niiden kasvuun. (Chen, Cheng ja Creamer 2008, 4045.)

Taulukko 2. Anaerobista hajotusta haittaavat yhdisteet. Muokattu Chen, Cheng, Creamer 2008 ja CABirol, Barragán, Durán, Noyola 2003 pohjalta

Yhdiste	Vaikutus
Ammoniakki	Vaikuttaa muun muassa solunsisäiseen pH:n, solun kunnossapidon energiantarpeen kasvuun ja haitallisesti tietyn entsyymien reaktioon.
Sulfaatti	Isoina konsentraatioina aiheuttavat haitallisia vaikutuksia metaanintuotossa
Alumiini	Kilpailu raudan ja mangnaanin kanssa sekä adheesio mikrobin soluseinässä, aiheuttaa metaanintuottajabakteerien aktiivisuuden vähentymistä
Kalsium	Lisättyä prosessiin auttaa kerryttämään bakteerien biofilmiä ja näin parantamaan biokaasun tuotantoa sekä jäteveden puhdistusta. Isoina määrinä se kuitenkin vahingoittaa mikrobien metaboliaa ja inhiboi prosessia
Kalium	Kalium voi vahingoittaa prosessia vapauttamalla metalleja jotka ovat kiinnittyneinä bakteerisiirroksena toimivaan mädätteeseen.
Raskasmetallit, erityisesti: kromi, rauta, koboltti, kupari, sinkki, kadmium ja nikkeli	Eivät ole biohajoavia ja isoina konsentraatioina inhiboivat prosessia. Haittaa entsyymien toimintaa prosessissa.
Orgaaniset yhdisteet	Kerääntyessään bakteerin solukalvoon orgaaniset kemikaalit aiheuttavat sen turpoamisen ja vuotamisen. Nämä aiheuttavat solun tuhoutumisen.

Kaikki prosessia inhiboivat yhdisteet eivät pieninä määrinä ole haitallisia metaanibakteerien toiminnalle ja voivat jopa lisätä niiden metaanintuottotehokkuutta, kuten kalsium (taulukko 1). Jotkin yhdisteet eivät ole suoraan biokaasuprosessia inhiboivia vaan vaikuttavat epäsuorasti. Esimerkiksi kalium voi vapauttaa mädätteestä liuokseen prosessille haitallisia metalleja. (Chen ym. 2008, 4050.)

Haihtuvat rasvahapot ovat osa biokaasuprosessia, mutta niiden kertyminen prosessiin aiheuttaa happamoitumista. Orgaaniset yhdisteet toimivat ravintona bakteereille ja ovat osa solujen metaboliaa. Niiden liiallinen määrä syötteessä voi aiheuttaa happamoitumista runsaan haihtuvien rasvahappojen muodostumisen vuoksi.

Ammoniakin uskotaan olevan hyödyllinen metaanintuottoprosessille, sillä typpi on tärkeä ravintoaine anaerobisille mikrobeille. Kuitenkin suurina konsentraatioina se on aiheuttanut jopa 50 % reduktion metaanintuotossa. (Chen ym. 2008, 4045.)

Sulfaatti vaikuttaa biokaasuprosessin tehokkuuteen epäsuorasti. Jäteveden mukana tullut sulfaatti mahdollistaa sulfaatinpelkistäjäbakteerien toiminnan. Nämä bakteerit pelkistävät sulfaatin sulfidiksi ja käyttävät samoja orgaanisia ja epäorgaanisia yhdisteitä kuin muut anaerobiset bakteerit. Sulfaatinmuodostajabakteerit ovat hyvin monimuotoisia toisiin anaerobisiin bakteereihin verrattuna ja voivat käyttää tehokkaasti substraatteja. Niiden monimuotoisuuden ansiosta prosessin kilpailu ravinnosta lisääntyy ja vaikuttaa metaanintuottajabakteereiden ravinnon saantiin. Kilpailu vaikuttaa sulfidin konsentraatioon ja sen vaikutukseen metaanintuotannossa. Sulfidi on myrkyllistä molemmille bakteerikannoille, sitä redusoiville ja metaanintuottajille. (Chen ym. 2008, 4047.)

3.3 Biofilmi

Biofilmi on bakteerien muodostama solunulkoinen kasvupohja, joka voi kiinnittyä joko elottomalle tai elolliselle pinnalle pysyvästi. Biofilmin muodostuessa bakteerit kommunikoivat toistensa kanssa ja muodostavat kolmiulotteisen rakennelman. Rakennelma toimii suojana bakteereille niiden huuhtoutumista ja niitä vahingoittavia aineita vastaan. Biofilmin vanhentuessa ja kasvaessa siitä irrottautuu osia, jotka voivat kiinnittyä uuteen pintaan ja levittää näin bakteereita. (Jamal, Ahmad, Andleeb, Jalil ja Imran 2018, 7-11.)



Kuva 4. Täytekappale, johon on kiinnittynyt bakteerien biofilmiä (Steichen ja Phillips 2010, 6)

Bakteerit kiinnittyvät kasvualustalle esimerkiksi käyttäen niiden liikkumiselimiä, flagelloja. Flagellat ovat bakteerien rihmamaisia häntiä, joita ne käyttävät liikkumiseen. Ne voivat myös kiinnittyä muilla fyysikaalisilla voimilla, kuten elektrostaattisesti. Bakteerit kiinnittyvät yleensä paremmin vettä hylkiviin ja polaarittomiin pintoihin, tällaisia pintoja ovat esimerkiksi muovit. Huonommin ne kiinnittyvät lasiin ja metallisiin pintoihin. (Jamal ym. 2018, 7-11.)

3.4 Kasvualustat biokaasuntuotannossa

UASB-teknologiassa käytetään reaktorin sisällä täytekappaleita, jotka auttavat bakteereita muodostamaan biofilmiä tarjoamalla pinta-alaa kasvulle. Ne toimivat myös reaktorissa suojana biofilmin huuhtoutumista vastaan. On tutkittu, että täytekappaleet parantavat sekä biokaasun tuotantoa ja metaaninpitoisuutta. (Liu, Zhu, Jia, Yong, Zhang, Zhou, Cao, Kruse ja Wei 2017, 445.) Kasvualustana toimivan materiaalin luonne vaikuttaa hyvin pitkälle myös mikrobipopulaation rakenteeseen (Habouzit, Hamelin, Santa-Catalina, Steyer ja Bernet 2014, 263).

Täytekappaleen soveltuvuus biofilmin kasvualustana riippuu sen fysikaalisista ja kemiallisista ominaisuuksista. Kappaleen tulisi omata mahdollisimman suuri tarttumapinta, sen tulisi olla suotuisa mikrobien kiinnittäytymiselle, kestää biologista hajotusta ja vanhenemista, olla mahdollisimman huokoinen ja mekaanisesti kova. Lisäksi materiaalin tulisi olla halpaa käytännön työhön eikä se saa olla myrkyllistä bakteerisolujen kehitykselle. (Liu, Zhu, Jia, Yong, Zhang, Zhou, Cao, Kruse ja Wei 2017, 446.)

Yleisesti ottaen muovit ovat resistenssejä mikrobiologisille hyökkäyksille, sillä ne ovat kehitetty niin vähän aikaa sitten, ettei luonto ole vielä sopeutunut niiden hajottamiseen. (Shah, Hasan, Hameed ja Ahmed 2008, 247).

Täytekappaleet voidaan yleensä jakaa kahteen osaan: rakeisiin ja kuituisiin. Rakeisissa täytekappaleissa on vaarana, että biofilmin muodostuminen tukkeuttaa kappaleet. Kuituisissa tätä ei tapahdu, jos sen pinta on suotuista. Eräässä tutkimuksessa raportoitiin, että kuituinen kasvualusta oli tehokkaampi biokaasuntuotannossa. (Liu ym. 2017, 446.)

Liu on tutkimuksessaan testannut kuinka erilaiset biofilmin kasvualustat vaikuttavat anaerobiseen hajotusprosessiin. Tutkimuksessa tarkasteltiin neljää eri materiaalista tehtyjen kuituisten täytekappaleiden toimivuutta biokaasun tuotannossa: polypropeeni, polyesteri, polyamidi ja polyuretaani. Kokeessa seurattiin muun muassa biokaasun ja metaanin tuottoa, pH:ta ja kemiallista hapenkulutusta (COD). Kokeen jokaisen materiaalin soveltuvuus mikrobien kiinnittymiselle varmistettiin ennen aloittamista. Materiaalit leikeltiin noin 5 mm kokoisiksi ympyränmuotoisiksi kappaleiksi, jotka olivat paksuudeltaan yhden millimetrin. Niitä lisättiin noin 200 kappaletta kuhunkin koepulloon. Tutkimuksessa todettiin, että eniten biokaasua ja metaania tuotti polypropeeni. Polypropeenilla raportoitiin myös paras COD:in kulutus. (Liu ym. 2017, 445-451.)

4 PANOSKOKKEET

Panoskokeilla voidaan testata eri aineiden kaasuntuottavuutta ja metaanintuottopotentiaalia. Sitä käytetään etenkin ensiasteisena kokeena biokaasuntuottavuuden selvittämiseksi. Panoskokeita on olemassa kaupallisina analyysilaitteistoina ja ostettavina metaanintuottopotentiaalin määrittäjinä (kuva 5), mutta prosessi on mahdollista toteuttaa laboratorio-olosuhteissakin kustannustehokkaasti (kuva 6).



Kuva 5. Automaattinen metaanintuottopotentiaalin määrittäjä (AMPTS) (BioprocessControl.fi)

Panoskokeissa tärkeää on täytteiden välinen suhde, esimerkiksi ympin eli bakteerisiirroksen ja ravintona toimivan jäteveden suhde. Tuotetun kaasun määrä panoskokeissa on lähes suoraan verrannollinen täytteiden määrään. Tämän vuoksi Savonian laboratoriossa käytetään biokaasuntutkimuksessa panoskokeessa reaktoreina viiden litran pulloja.



Kuva 6. Biokaasun tuotannon panoskokeessa käytettyjä reaktoreita lämpökaapissa (Kettunen, 2017)

Panoskooreaktoriin laitetaan sopivat suhteet bakteerisiirrosta ja bakteereille ravinteikasta jätevettä, josta ne voivat muodostaa biokaasua. Syntyneen biokaasun määrästä ja sen metaanin pitoisuudesta voidaan selvittää kuinka hyvin kyseinen jätevesi tai täytekappale kelpaa biokaasuntuotantoon. Panoskoetta käytetään yleensä ensiasteisena testauksena metaanintuottopotentialin selvittämisessä ja on toteutettavissa kustannustehokkaasti.

5 OPINNÄYTETYÖN KOKEELLINEN OSA: TÄYTEKAPPALEEN MATERIAALIN VAIKUTUS BIOKAASUN TUOTANTOON

Testattavien kierrätysmateriaalien valinnan ja hankinnan sekä panoskoesuunnitelman tekemisen jälkeen suoritettiin opinnäytetyön kokeellinen osa. Kokeellinen osa kesti ensimmäisen panoskokeen aloituspäivästä kolmannen kokeen lopetuspäivään, eli kolme kuukautta ja 16 päivää.

5.1 Materiaalit ja menetelmät

Opinnäytetyön panoskokeet tehtiin Savonian jätevesilaboratoriossa Savonian biokaasututkimuksen ohjeiden ja materiaalien mukaan. Panoskokeessa käytettiin reaktoreina viiden litran panoskoepulloja. Biokaasupanoskokeella tarkoitetaan koetta, johon ei lisätä kokeen aikana uutta substraattia, vaan koe suoritetaan loppuun saakka yhdellä "panoksella". Kokeet toteutettiin 5L vetoisilla lasireaktoreilla mesofiilisellä lämpötila-alueella (40 °C) noin kolmen viikon mittaisina koesarjoina kolmena rinnakkaisena reaktorina. Kokeet käynnistettiin käyttäen bakteerisiirrosta jo toiminnasta olevasta biokaasulaitoksesta (Luke Maaningan toimipisteen maatilakohtainen biokaasulaitos, joka käsittelee lypsylehmien lietelantaa ja pieniä määriä nurmibiomassoja). Siirroksen vaikutus vähennettiin laskennallisesti tuloksista. Lisäksi reaktoreiden ilmatila tyytettiin kokeen käynnistämisen yhteydessä inertillä typpikaasulla, jolloin happi saadaan poistettua ja reaktorit saavuttavat anaerobiset olosuhteet nopeasti.

Biokaasupanoskokeissa kaasuntuottavuus, niin tilavuuden kuin koostumuksen suhteen, analysoitiin viikoittain. Prosessissa muodostuneet kaasut kerättiin kaasunkeräyspusseihin. Kaasut mitattiin aina tarvittaessa GA2000PLUS -analysointilaitteella. Analysointilaitteet mittaa biokaasusta metaanin ja hiilidioksidin infrapunavalon absorboimiskyvyn perusteella tilavuusprosentteina sekä hapen, rikkivedyn ja muiden kaasujen summamäärän sähkökemiallisella kennolla. Muodostuneen kaasun määrä mitattiin tilavuuden mittasäiliöllä, mihin kaasu ohjattiin analysointilaitteelta.

Ravintolähteenä koesarjoissa käytettiin metsäteollisuuden jätevettä (RCF, kierrätyskuitulaitoksen jätevesi), joka oli todettu hyvin teknologiaan soveltuvaksi Metvi-hankkeessa. Täytekappalemääränä käytettiin yhtä litraa (punnittiin). Reaktoreiden sekoitus tapahtui manuaalisesti päivittäin.



Kuva 7. Kokeissa käytettyjä täytekalpalemateriaaleja; PP-muovi, sekamuovi ja biohiili (Kettunen, 2017)

Elintarvikemuovi

Kokeissa käytettiin elintarvikemuovina muovista valmistettuja elintarvikepakkauksia. Tällaisia muovipakkauksia olivat muun muassa jauhelihapakkaukset, broileripakkaukset, eväsrasiat ja jogurttipurkit. Yleisin elintarvikkeissa käytettävä pakkausmuovi on tyypiltään polyeteeniä (PE). Kalvolaadultaan pientiheyksistä polyeteeniä (PE-LD) käytetään etenkin teollisuus-, kuluttaja- ja elintarvikepakkauksissa. (Cortex.fi.)

Sekamuovi

Sekamuovina kokeissa käytettiin kokeissa muovisten putkien osista ja leluista murskattua polypropeeni muovina (Kuva 7). Tiedostettiin että niiden sisäiset epäpuhtaudet voivat haitata biokaasuntuotantoa. Esimerkiksi jätevesiputken muovissa voi olla lukuisia anaerobiselle prosessille haitallisia kemikaaleja. Sekamuovissa muovikappaleiden väri vaihteli paljon.

Kierrätyskumi

Panoskokeissa käytettiin kahta erilaista kierrätyskumia. Kuusakoskelta hankittiin käytetyistä autonrenkaista valmistettua rouhetta ja toisena materiaalina oli tekonurmessa käytettävä kumirouhe. Päällisin puolin ne olivat samanlaisia, joskin tekonurmessa käytettävän rouheen seassa oli muutamia karvoja ja kiviä. Selkeimmin erottuvat epäpuhtaudet poistettiin materiaalista silmämääräisesti.

Autonrenkaissa käytetään yleensä NR-luonnonkumia (natural rubber), lisäksi renkaat sisältävät muun muassa polyisopreeniiniä, hartsia sekä erinäisiä täyteaineita, kuten tuhkaa ja vulkanointiaineita. (Ravelast.com).

Aktiivihiili ja biohiili

Hiili on hyvin huokoista materiaalia ja siinä on paljon tarttumapintaa mikrobeille. Hiili valittiin testimateriaaliksi juuri sen pinta-alan ja biokelpoisuuden vuoksi. Kokeissa käytettiin kahta eri hiiltä: aktiivihiiltä Savonian opetus- ja tutkimuslaboratoriosta ja Itä-Suomen yliopistolta saatua biohiiltä (Kuva 7).

Lasinpesunestekanisterit

Kierrätysmateriaaliksi valittiin myös lasinpesunestekanistereista murskattua muovia. Kanisterit murskattiin murskaimella. Ennen murskaamista ne huuhdeltiin vedellä, jotta lasinpesunestettä päätyisi panoskokeeseen mahdollisimman vähän. Kanisterimuovi tuoksui huuhtelunkin jälkeen voimakkaasti pesunesteelle.

5.2 Laitteet

Laitteina käytettiin Savonian opetus- ja tutkimuslaboratorion analyysilaitteistoa, sekä Kuopion ammattikoululta hankittua murskainta (Kuva 8).



Kuva 8. Materiaalien murskaamisessa käytetty murskain (Kettunen, 2017)

Kokeiden lopetuksen yhteydessä analysoitiin reaktorin käsittelyjäännöksestä parhaiten toimivalle panoskoe reaktorille seuraavan taulukon mukaiset analyysit. Spektrofotometrisesti määritettiin fosfaatti fosfori, kokonaisfosfori, ammoniumtyppi ja COD. Alkaliteetti ja haihtuvat rasvahapot (VFA) määritettiin titrimetrisesti talon sisäisellä menetelmällä.

Taulukko 3. Mittauksissa käytetyt menetelmät ja laitteistot

Analysoitava parametri	Menetelmä
Alkaliteetti	Savonian sisäinen menetelmä
VFA, Volatile Fatty Acids	Savonian sisäinen menetelmä
COD	LCK 514 ja 014
Fosfaatti- ja kokonaisfosfori	LCK 348
Ammonium - N	Nessler 8038/LCK 304

5.3 Kokeiden suoritus

Ennen panoskokeiden aloittamista kartoitettiin mahdolliset täytekappaleet, joita voitaisiin testata panoskokeissa. Itä-Suomen yliopiston tutkija Samuel Hartikainen osallistui aktiivisesti mahdollisien täytekappaleiden valitsemiseen ja hankkimiseen.

Taulukko 4. Panoskoesarjoissa käytetyt kierrätysmateriaalit

Koesarjan numero	Testausmateriaali
Panoskoe 1	Polypropeeni
	Fortumin PEPA
	Aktiivihili
	Kuusakoski oy:n kierrätyskumi
	Tekonurmen kumirouhe
Panoskoe 2	Polypropeeni
	Sekamuovi *)
	Muovikanisteri (lasinpesuneste)
	Elintarvikemuovi
Panoskoe 3	Polypropeeni
	Sekamuovi
	Murskatut muovilelut
	Biohiili (UEF)

*) ei tuottanut toisessa sarjassa, uusittu kolmannessa.

Panoskokeet tehtiin vaihtelevilla sarjoilla (Taulukko 4). Ensimmäisessä panoskokeessa käytettiin viittä eri sarjaa, joissa kussakin oli kolme rinnakkaista. Ensimmäinen sarja koostui murskatuista neutraalisista polypropeenimuovikappaleista, toinen koostui Fortumilta saadusta Pepa -murskeesta, kolmas tekonurmessa käytettävästä rouhitusta kumista, neljäs Kuusakosken kierrätyskumista ja viimeinen aktiivihielestä. Tässä panoskokeessa kaikki materiaalit olivat eri tavalla murskattuja tai tulleet valmiiksi murskattuina kokeeseen. Täytekappaleita ei siivilöity, sillä niiden katsottiin olevan melko samankokoisia.

Toisessa panoskokeessa käytettiin kolmea eri materiaalia ja niistä tehtiin erilaiset sarjat kuin ensimmäisessä. Päätettiin vertailla tuloksia siten että testikappaleet olisivat pelkässä ympässä sekä erikseen metsäteollisuuden jäteveden (RCF, kierrätyskuitulaitoksen jätevesi) ja ympin sekoituksessa. Saatiin tulos missä voitiin verrata ympin kaasuntuottoa kyseisen näytekappaleen kanssa sekä erikseen näytekappaleen ja RCF:n kanssa.

Kolmas panoskoe oli toteutukseltaan samanlainen kuin toinen panoskoe, mutta testattavina kierrätysmateriaaleina olivat sekamuovi, biohiili ja pelkästään leluista saatu muovi. Sekamuovia testattiin kolmannessakin panoskokeessa, koska se ei tuottanut kunnolla biokaasua aikaisemmassa kokeessa. Sen testaus haluttiin toistaa, jotta nähtäisiin, oliko se kasvualustamateriaalina huono vai epäonnistuiiko sen kokeilu aikaisemmin.

6 TULOKSET

Tulokset olivat lupaavia ja biokaasuntuotanto oli runsasta lähes jokaisen materiaalin kohdalla. Biohiili ja ensimmäisen panoskokeen sekamuovi häiritsivät selvästi biokaasun tuottoa. Sekamuovin panoskoe päätettiin toistaa, jotta voitaisiin selvittää, oliko epäonnistumisen syynä kokeellinen virhe. Toisessa panoskokeessa sekamuovi tuotti biokaasua, mutta tuottavuus oli selvästi muita materiaaleja alempi. Opinnäytetyössä kaikki muut kierrätysmateriaalit tuottivat parempia tuloksia kuin neitseellinen muovi.

Taulukko 5 Materiaalien metaanintuotto panoskokeissa. $\text{Nm}^3 \text{CH}_4/\text{t FM}$ tarkoittaa tuottavuutta tuorettonnia kohti, $\text{Nm}^3 \text{CH}_4/\text{t TS}$ kuiva-ainetta kohti ja $\text{Nm}^3 \text{CH}_4/\text{t VS}$ orgaanista ainetta kohti

Materiaali	$\text{Nm}^3 \text{CH}_4/\text{t FM}$	$\text{Nm}^3 \text{CH}_4/\text{t TS}$	$\text{Nm}^3 \text{CH}_4/\text{t VS}$
Polypropeeni	0,59	46,31	159,07
Fortum PEPA	0,98	177,88	265,79
Aktiivihiihi	0,81	147,41	220,26
Biohiili	-	-	-
Kuusakosken kierrätyskumirouhe	1,65	298,71	446,34
Tekonurmen kumirouhe	1,48	268,37	401,00
Muovikanisteri (lasinpesuneste)	1,23	223,42	333,83
Elintarvikemuovi	1,40	254,22	379,86
Sekamuovi (ensimmäinen testi)	-	-	-
Sekamuovi (toinen testi)	0,24	19,52	89,99
Lelumuovi	1,01	30,26	375,00

Taulukossa kaksi on esitetty panoskokeiden kootut metaanintuottotulokset. Tuloksista on vähennetty bakteerisiirroksena toimivan ympin metaanintuoton osuus, jotta nähdään kuinka materiaalit toimivat biokaasuntuotannossa pelkästään kierrätyskuitulaitoksen jäteveden kanssa. Jatkuvatoinnissa UASB-reaktorissa ympin vaikuttaa alussa, koska sitä tarvitaan mikrobikannan luomiseen reaktorissa. Vähitellen ympin poistuu prosessissa effluentin mukana ja prosessi alkaa toimia omalla bakteerikannallaan.

Tuloksista voidaan havaita Kuusakosken kierrätyskumirouheen toimineen parhaiten metaanintuotossa. Molemmat kumit antoivat parhaimmat tulokset testattavista kierrätysmateriaaleista. Kaikki kokeissa onnistuneet kierrätysmateriaalit, paitsi sekamuovi, tuottivat enemmän metaania verrattuna

neitseelliseen polypropeeniin. Jopa lelumuovi, jossa lelut olivat polypropeenista, tuotti enemmän metaania neitseelliseen polypropeeniin verrattuna.

Biokaasupanoskokeiden lopetuksen yhteydessä mitattiin kaikista reaktoreista pH, joka oli kaikilla sarjoilla arvon 7,5 tasolla. Tämä indikoi, ettei prosessissa ole tapahtunut mitään mikrobiologialle vahingollista. Tarkemmat tulokset on esitetty Fortum-apurahatutkimusprojektin raportissa.

7 JOHTOPÄÄTÖKSET

Kokeet onnistuivat hyvin ja opinnäytetyön tuloksista kävi ilmi, että kierrätysmateriaalista valmistettujen täytekappaleiden käytössä neitseellisestä muovista valmistettujen täytekappaleiden sijaan on potentiaalia. Tulokset olivat odotettua parempia etenkin biokaasun tuotannon kannalta, vaikka pyrkimyksenä oli löytää edes yksi materiaali, joka voisi tuottaa saman biokaasumäärän kuin neitseellinen polypropeeni. Jatkotutkimukset ovat kuitenkin tarpeen, sillä kappaleista mahdollisesti irtoavat yhdisteet voivat olla luonnolle tai prosessille haitallisia ja jopa myrkyllisiä. Työssä testatut ja biokaasun tuottoon sopivat kierrätysmateriaalit tulisi myös testata jatkuvatoimisessa laboratoriomittakaavan UASB-reaktorikokeessa.

Tuloksista voidaan päätellä, että metsäteollisuuden jätevesien anaerobista puhdistustekniikkaa on mahdollista kehittää entistä houkuttelevammaksi ja tehokkaammaksi. Biokaasun tuottaminen puhdistuksen sivutuotteena parantaa jätevesien puhdistuksen kustannustehokkuutta. Samalla on mahdollista löytää kierrätysmateriaaleille uusia käyttötarpeita sekä vähentää kaatopaikoille päätyvää kumin ja muovin määrää.

Panoskokeet soveltuivat hyvin opinnäytetyössä tehtyyn kierrätysmateriaalien testaukseen ja niiden avulla määritettiin metaanintuottopotentiaalit. Panoskokeet ovat kuitenkin alttiita vaihteluille ja siinä olisi kehitettävää. Jokaisen panoskokeen reaktorin pitäisi inkuboitua neljästä kuuteen viikkoa lämpökaapissa. Opinnäytetyössä inkubointi aika oli noin kolme viikkoa, johtuen testimateriaalien saatavuuden aiheuttamasta viivästyksestä. Monen materiaalin yhtäaikainen testaaminen on haastavaa, sillä reaktorit ovat isoja viiden litran pulloja ja vaativat lämpökaapin käyttöönsä useaksi viikoksi. Reaktorit tarvitsevat mesofiilisen lämpötilan ja testattavan täytemateriaalin tulisi olla mahdollisimman hyvin kosketuksessa mikrobien kanssa. Kokeessa kontaktia tehostettiin sekoittamalla pulloja kerran päivässä, mutta mahdollisimman hyvän tuloksen saavuttamiseksi sekoituksen pitäisi olla jatkuvaa. Täytekappalemateriaalit sijoituivat reaktoreissa pullon pohjalle, paitsi elintarvikemuovi ja hiilet joista jotkin kappaleet kelluivat nesteen pinnalla.

Jatkuva panoskoereaktoreiden sekoittaminen vaatisi joko mittavaa sekoituskoneistoa nykyiselle järjestelmälle tai pienempiä reaktoreita, jotta pienempi laitteisto voisi hoitaa sekoittamisen. Reaktoreiden pienentäminen kuitenkin tarkoittaisi tarkempien analyysilaitteiden hankkimista pienempiä biokaasumäärien mittaamiseen. Kokeiden mittakaavaa pienentämällä useamman materiaalin yhtäaikainen testaaminen olisi helpompaa.

Työn tavoitteena oli selvittää, onko mahdollista käyttää kierrätysmateriaalista valmistettuja täytekappaleita korvaamaan neitseellisestä polypropeenista valmistetut kappaleet biokaasuntuotannossa. Opinnäytetyön tavoite saavutettiin: kierrätysmateriaalien panoskokeet saatiin tehtyä ja biokaasuprosessi toimi kierrätysmateriaaleista valmistetuilla täytekappaleilla odotettua paremmin. Kokeissa löydettiin sopiva materiaali, Kuusakosken kierrätyskumirouhe, jatkotutkimuksiin jatkuvatoimiseen koeajoon laboratorion UASB-reaktoriin valittiin kierrätyskumirouhe Kuusakoskelta.

8 LÄHDELUETTELO

- ANTIKAINEN, E., HUTTUNEN, J., JANHUNEN, M., VEPSÄLÄINEN, J. 2018. Metsäteollisuuden jätevesien energiatehokas esikäsitteily -hankkeen loppuraportti. Suomi: Savonia-ammattikorkeakoulu ja Itä-Suomen yliopisto. [Viitattu 2018 -12-7]. Saatavissa: http://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/148803/Metvi_Loppuraportti_Final.pdf?sequence=1&isAllowed=y
- BABUNA, F., G., INCE, O., ORHON, D., ŞİMŞEK, A. 1998. Assessment of inert COD in pulp and paper mill wastewater under anaerobic conditions. *Water Research* 32:1998. [verkkojulkaisu]. [Viitattu 2018 -10-11]. Saatavissa: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0043135498000979>
- BARR, A., T., TAYLOR, M., J., DUFF, J., B., S. 1996. Effect of HRT, SRT and temperature on the performance of activated sludge reactors treating bleached kraft mill effluent, *Water Research* 30:1996. [verkkojulkaisu]. [Viitattu 2018 -1-24]. Saatavissa: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0043135495002189>
- Bioprocesscontrol.fi. [verkkoaineisto]. [viitattu 2018 -11- 25]. Saatavissa: <http://www.bioprocesscontrol.com/products/ampts-ii/>
- CABIROL, N., BARRAGÁN, E., J., DURÁN, A., NOYOLA, A. 2003. Effect of aluminium and sulphate on anaerobic digestion of sludge from wastewater enhanced primary treatment. *Water science and technology* 48:2003. [verkkojulkaisu]. [Viitattu 2018 -10- 10]. Saatavissa: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/14640223>
- CHAE, K., J., JANG, A., YIM, S., K., KIM, I., S. 2008. The effects of digestion temperature and temperature shock on the biogas yields from the mesophilic anaerobic digestion of swine manure. *Biore-source Technology* 99:2008. [verkkojulkaisu]. [Viitattu 2018 -10- 10]. Saatavissa: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S096085240700003X>
- CHEN, Y., CHENG, J., J., CREAMER, S., K. 2008. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Biore-source Technology* 99:2008. [verkkojulkaisu]. [Viitattu 2018 -9- 26]. Saatavissa: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852407001563>
- Cortex.fi. [verkkoaineisto]. [Viitattu 2018 -10- 18]. Saatavissa: https://www.cortex.fi/wp-content/uploads/2017/05/Cortex_Pakkausmateriaalit_1.pdf
- Fortum.fi. [verkkoaineisto]. [Viitattu 2018 -11- 18]. Saatavissa: <https://www.fortum.fi/yriytyksille-ja-yhteisoille/kierratys-ja-jatepalvelut/tutustu-fortumin-kierratys-ja-jateratkaisuihin>
- GERARDI, M., H. 2003. The Microbiology of Anaerobic Digesters. [verkkojulkaisu]. [Viitattu 2018 -9-26]. Saatavissa: https://books.google.fi/books?hl=en&lr=&id=kHRhkmT0ggC&oi=fnd&pg=PR7&dq=the+microbiology+of+anaerobic+digesters&ots=5OXB8VNRN9&sig=jdWIKiBGEvBYs8d-uPjICN3ILZk&redir_esc=y#v=onepage&q=the%20microbiology%20of%20anaerobic%20digesters&f=false
- HABOUZIT, F., HAMELIN, J., SANTA-CATALINA, G., STEYER, JP., BERNET, N. 2014. Biofilm development during the start-up period of anaerobic biofilm reactors: the biofilm Archaea community is highly dependent on the support material. *Microbial Biotechnology* 7:2014 [verkkojulkaisu]. [Viitattu 2018 -09-11]. Saatavissa: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24612643>
- JAMAL, M., AHMAD, W., ANDLEEB, S., JALIL, F., IMRAN, M. 2018. Bacterial biofilm and associated infections. *Journal of the Chinese Medical Association* 81:2018. [verkkojulkaisu]. [Viitattu 2018 -09-17]. Saatavissa: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1726490117302587>
- KETTUNEN, Simo 2017-02-23. [digitaalinen kuva]. Sijainti: Kuopio.

LATVALA, Markus 2009. Biokaasun tuotanto suomalaisessa toimintaympäristössä. [verkkojulkaisu]. [Viitattu 2018 -12-2]. Saatavissa: <https://helda.helsinki.fi/handle/10138/37998>

LIU, Y., ZHU, Y., JIA, H., YONG, X., ZHANG, L., ZHOU, J., CAO, Z., KRUSE, A., WEI, P. 2017. Effects of different biofilm carriers on biogas production during anaerobic digestion of corn straw. *Bioresource technology* 244:2017. [verkkojulkaisu]. [Viitattu 2018 -02-20]. Saatavissa: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/28800553>

Ravelast.com. NR – luonnonkumit. [verkkoaineisto]. [Viitattu 2018 -10- 17]. Saatavissa: <http://www.ravelast.com/tutkimus-ja-kehitys/kumi-elastomeerit/nr-kumit.html>

SCHNÜRER, A., JARVIS, Å. 2010. *Microbiological Handbook for Biogas Plants*. [verkkojulkaisu]. [Viitattu 2018 -09- 22]. Saatavissa: http://www.emrg.it/Lezioni_Energia_Rinnovabile/Microbiological_handbook_for_biogas.pdf

SHAH, A., A., HASAN, F., HAMEED, A., AHMED, S. 2008. Biological degradation of plastics: A comprehensive review. *Biotechnology Advances* 26:2008. [verkkojulkaisu]. [Viitattu 2018 -1-24]. Saatavissa: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0734975008000141>

Solunetti.fi. 2006. [verkkoaineisto]. [viitattu 2018 -10- 18]. Saatavissa: http://www.solunetti.fi/fi/solubiologia/lampotila_1/3/

STEICHEN, M., PHILLIPS, H. 2010. [verkkoaineisto]. [viitattu 2018 -3- 18]. Saatavissa: http://www.headworksinternational.com/userfiles/file/Webinar/BV_Webinar_Slides.pdf