
BIOKAASULAITOKSEN REJEKTIVEDEN KIERRÄTYS PROSESSIVETENÄ



Euroopan unioni
Euroopan aluekehitysrahasto

HAMK
HÄMEEN AMMATTIKORKEAKOULU

Ammattikorkeakoulun opinnäytetyö
Bio- ja elintarviketekniikan koulutusohjelma

Visamäki, kevät 2014

Taru Heinonen



Tekijä	Taru Heinonen	Vuosi 2014
Työn nimi	Biokaasulaitoksen rejektiveden kierrätys prosessivetenä	

TIIVISTELMÄ

Biokaasulaitoksen mädätysjäännöksen mekaanisessa kuivauksessa jopa 90 % mädätysjäännöksen massasta erottuu ravinnerikkaana rejektivetenä. Yksi rejektiveden hyödyntämiskeino on tuotteistaa siitä typpikonsentraattia ja kierrättää jäännösvesi laitoksen syötteenvalmistukseen. Opinnäytetyön tarkoituksena oli tutkia, miten rejektiveden kierrätys syötteen laimennusvetenä mahdollisesti vaikuttaa biokaasuprosessin tilaan.

Opinnäytetyö liittyy helmikuussa 2013 alkaneeseen EAKR-hankkeeseen ”Biojätteistä ja lietteistä kestävää toimintaa” (Bioliike), jota rahoitetaan Etelä-Suomen EAKR-ohjelmasta.

Työn teoriaosuudessa perehdytään biokaasuprosessin hallintaan, hivenaineisiin, kemikaaleihin sekä niiden vaikutukseen biokaasuprosessissa. Lisäksi yleisesti tarkastellaan rejektiveden käsittelyä, koostumusta sekä haasteita kierrätyksessä.

Kokeellisessa osiossa tutkittiin rejektiveden kierrätystä laboratoriotason bioreaktoreilla (3x10 litraa) neljän kuukauden ajan. Reaktoreita syötettiin biojäte-puhdistamolieteseoksella. Rejektivetenä käytettiin biokaasulaitokselta haettua ammoniakkistripattua rejektivettä, sekä yhden koereaktorin poisteesta itse valmistettua rejektivettä. Työssä seurattiin biokaasutuottoa jatkuvasti ja määritettiin prosessiarvoja viikoittain (alkaliteetti, VFA, liukoinen COD, ammoniakki). Koe suoritettiin HAMKin ympäristölaboratoriossa, ja se kesti n. 4 kk (121 vrk).

Rejektiveden kierrätyksestä huolimatta biokaasuntuotto pysyi ennallaan ja prosessin tila hyvänä, tutkitun neljän kuukauden koejakson ajan. Rejektiveden sulfaattipitoisuus tosin kasvoi koejakson aikana, mutta rikkivetyä ei esiintynyt koereaktoreiden kaasuisissa. Sulfaatin kertymiseen on kuitenkin kiinnitettävä huomiota rejektivettä kierrätettäessä.

Avainsanat biokaasuprosessi, rejektivesi, kierrätys, kemikaalit

Sivut 34 s. + liitteet 7 s.

Author	Taru Heinoen	Year 2014
Subject of Bachelor's thesis	Reject water recycling as a process water in a biogas plant	

ABSTRACT

In the treatment of the digestate in a biogas plant even 90 % of the digestate mass can be separated as a nutrient rich liquid fraction. Reject water can be produced as a nitrogen concentrate when excess water is recycled to the influent processing. The aim of this thesis was to study how the use of reject water as feedstock dilution water can possibly affect the stability of the biogas process.

The thesis is part of ERDF-project named "Sustainable business of biowaste and sludge", which started in February 2013. The project is financed by South Finland ERDF- programme.

The thesis discusses biogas process management, trace elements, chemicals and their effects on the biogas process. The reject water treatment, concentration and challenges in recirculation were also generally discussed.

The recycling of reject water in lab-scale bioreactors (3x10 litres) was examined over four months. Reactors were fed with a biowaste sewage sludge. Ammonia stripper treated reject water from a biogas plant and self-made reject water from the effluent of one lab-scale reactor were used as reject water. Biogas production was continuously monitored and process parameters (alkalinity, VFA, soluble COD, ammonia) were determined weekly. The experiment was carried out in an environment laboratory of HAMK and it lasted 4 months (121 days).

Despite the recycling of reject water, the biogas process stayed stable and the biogas yield remained the same as before during the four month period. However, the sulphate concentration of reject water increased during the test period while hydrogen sulfide was not found in biogas. The accumulation of sulphate should, nevertheless, be paid attention to when reject water is recycled.

Keywords biogas process, reject water, recycling, chemicals

Pages 34 p. + appendices 7 p.

SISÄLLYS

1	JOHDANTO.....	1
2	BIOKAASUPROSESSIN HALLINTA	2
2.1	Anaerobihajoamisen tasapaino.....	3
2.2	Inhiboivat tekijät	4
2.2.1	VFA.....	4
2.2.2	Rikkivety	4
2.2.3	Ammoniakki	5
2.3	Hivenaineet.....	7
3	KEMIKAALIT BIOKAASUPROSESSISSA.....	8
3.1	Syötteiden vaikutus	8
3.2	Prosessikemikaalit.....	8
3.3	Kemikaalien vaikutus biokaasuprosessiin.....	9
4	BIOKAASULAITOKSEN REJEKTIVESI	10
4.1	Rejektiveden käsittely	12
4.1.1	Ammoniakkistriippaus.....	13
4.1.2	Fysikaaliset typenerotusmenetelmät.....	13
4.1.3	Biologinen typenpoisto.....	13
4.2	Rejektiveden koostumus	14
4.3	Rejektiveden kierrätys.....	15
5	KOKEELLINEN OSIO	16
5.1	Koejärjestelyt	16
5.1.1	Koereaktorit.....	16
5.1.2	Syöte	17
5.1.3	Rejektivesi	18
5.1.4	Biokaasuntuotto	19
5.1.5	Analyysit.....	19
5.2	Tulokset.....	20
5.2.1	Kaasuntuotot.....	20
5.2.2	pH	22
5.2.3	Alkaliteetti ja VFA	23
5.2.4	Liukoinen COD	24
5.2.5	Ammoniumtyppi ja kokonaistyyppi	25
5.2.6	Kuiva-aine ja orgaaninen aines	27
5.2.7	Kaasunkoostumus.....	29
5.2.8	Rejektiveden sulfaattipitoisuus.....	30
6	POHDINTA JA JOHTOPÄÄTÖKSET	30
	LÄHTEET	32

Liite 1	Kaasuntuotot
Liite 2	pH-tulokset
Liite 3	Alkaliteetti- ja VFA- tulokset
Liite 4	COD- tulokset
Liite 5	Ammonium- ja kokonaistyyppitulokset
Liite 6	TS- ja VS- analyysin tulokset

1 JOHDANTO

Biokaasulaitoksen mädätysjäännöksen mekaanisessa kuivauksessa jopa 90 % mädätysjäännöksen massasta erottuu ravinnerikkaana rejektivetenä. Rejektivettä voidaan käyttää lannoitteena sellaisenaan tai tuotteistaa siitä tyypikonsentraattia esimerkiksi ammoniakkistrippauksella. Jäljelle jäävä puhdistettu vesi voidaan purkaa vesistöön, ohjata jatkokäsittelyyn jätevedenpuhdistamolle tai kierrättää biokaasulaitoksen syötteenvalmistukseen. Rejektiveden kierrätyksessä on riskinä biokaasuprosessia inhiboivien aineiden kertyminen bioreaktoriin ja siten heikentynyt prosessitila sekä biokaasuntuotto.

Opinnäytetyön tarkoituksena oli tutkia, miten ammoniakkistripatun rejektiveden kierrätys syötteen laimennusvetenä mahdollisesti vaikuttaa biokaasuprosessin tilaan. Aihe on mielenkiintoinen, koska rejektiveden kierrätyksellä voidaan korvata puhtaan raakaveden käyttöä laimennusvetenä ja vähentää syntyvän jäteveden määrää sekä siihen liittyviä kustannuksia.

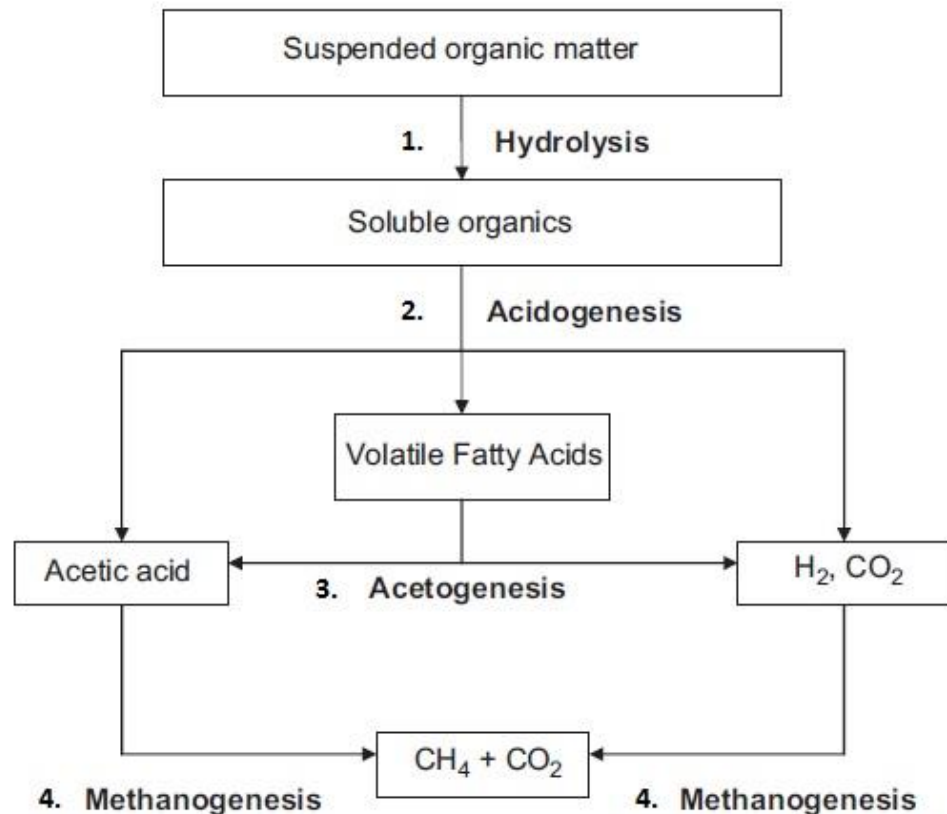
Työn teoriaosuudessa perehdytään biokaasuprosessin hallintaan, kemikaaleihin sekä niiden vaikutukseen biokaasuprosessissa. Lisäksi yleisesti tarkastellaan rejektiveden käsittelyä, koostumusta sekä haasteita kierrätyksessä. Kokeellisessa osiossa tutkittiin rejektiveden kierrätystä kolmella 10 litran kooreaktorilla. Reaktoreita syötettiin biojäte-puhdistamolieteseoksella. Rejektivetenä käytettiin biokaasulaitokselta haettua ammoniakkistrippattua rejektivettä, sekä yhden kooreaktorin poisteesta itse valmistettua rejektivettä.

Koe oli kestoltaan 121 vuorokautta ja se suoritettiin HAMK:n ympäristölaboratoriossa. Kokeen ensimmäisessä vaiheessa kooreaktorit käynnistettiin ja niiden toiminnan annettiin vakiintua. Toisessa koevaiheessa reaktoreiden syötteisiin lisättiin rejektivettä ja vaihe kesti yhteensä 42 vuorokautta. Viimeinen koevaihe kesti 28 vuorokautta ja siinä rejektivesilisäystä nostettiin edelleen. Kooreaktoreiden biokaasuntuotot kirjattiin päivittäin ylös ja prosessiarvot analysoitiin vähintään kerran viikossa.

Opinnäytetyö liittyy helmikuussa 2013 alkaneeseen EAKR-hankkeeseen ”Biojätteistä ja lietteistä kestävää toimintaa” (Bioliike), jota rahoitetaan Etelä-Suomen EAKR-ohjelmasta. Hanketoteuttajina ovat HAMK, LAMK ja Laurea – ammattikorkeakoulut, ja hankkeessa on mukana jäte- ja vesihuoltoalan yrityksiä ja biopoltoainetuottajia. Tämän opinnäytetyön toimeksiantaja oli HAMK.

2 BIOKAASUPROSESSIN HALLINTA

Biokaasua muodostuu mikrobin hajottaessa orgaanista ainesta anaerobisissa eli hapettomissa olosuhteissa. Biokaasu koostuu pääasiassa metaanista ja hiilidioksidista. Toisena päätuotteena biokaasuprosessista saadaan ravinnepitoista mädätysjäännöstä, joka koostuu lähinnä epäorgaanisista yhdisteistä sekä biokaasuprosessissa hajoamattomasta orgaanisesta aineksesta. Anaerobinen hajoaminen voidaan jakaa eri vaiheisiin, joita ovat hydrolyysi, asidogeneesi, asetogeneesi ja metanogeneesi (kuva 1). (Biogas Handbook 2008, 21.)



Kuva 1. Anaerobinen hajoamisprosessi (Appels, Baeyens, Degreè & Dewil 2008)

Hydrolyysissä (kuva 1, vaihe 1) biokaasun raaka-aineena käytettävän materiaalin sisältämät pitkäketjuiset polymeerit pilkkoutuvat mikrobin tuottamien entsyymien avulla yksinkertaisimmiksi liukoiksi yhdisteiksi. Rasvat hajoavat rasvahapoiksi ja glyseroliksi, hiilihydraatit yksinkertaisimmiksi sokereiksi ja proteiinit aminohapoiksi. (Biogas Handbook 2008, 22.)

Asidogeneesissä eli happokäymisessä (kuva 1, vaihe 2) hydrolyysivaiheen välituotteet hajoavat haihtuviksi rasvahapoiksi (volatile fatty acids, VFA), asetaatiksi, hiilidioksidiksi ja vedyksi. Asetogeneesissä (kuva 1, vaihe 3) vetyä tuottavat bakteerit hajottavat rasvahapot edelleen asetaatiksi, hiilidioksidiksi ja vedyksi, joista metanogeenit voivat viimeisessä vaiheessa (kuva 1, vaihe 4) tuottaa metaania. Metanogeneesissä asetaatista muodostuu metaania ja hiilidioksidia, kun vedystä ja hiilidioksidista muodostuu metaania

ja vettä. (Lehtomäki, Paavola, Luostarinen & Rintala 2007; Biogas Handbook 2008, 22-23.)

2.1 Anaerobihajoamisen tasapaino

Suurin haaste anaerobiselle hajoamiselle on mikrobipopulaatioiden epätasapaino. Metaaninmuodostajilla on hitaampi kasvunopeus kuin asidogeenisillä bakteereilla eli haponmuodostajilla, jolloin bioreaktorin olosuhteet voivat muuttua happamiksi. Tämä hidastaa metanogeenien aktiivisuutta ja voi lopulta inhiboida niiden toiminnan kokonaan. (Mata-Alvarez 2003, 8.)

Anaerobisen hajoamisen eri vaiheissa toimiville bakteereille on erilaiset optimaaliset pH-tasot. Hydrolyysivaiheelle optimaalinen pH-alue on 5-7, kun taas rasvahappojen hajotus ja metanogeneesi vaativat pH-alueeksi noin 6,5-7,5. Biokaasuprosessissa erityisesti metanogeenisvaihe on herkkä pH:n muutoksille. Kaksivaiheisella mädätyksellä, jossa hydrolyysi ja asidogeneesi on erotettu asetogeneesistä ja metanogeneesistä erilliseen tankkiin, voidaan varmistaa eri hajotusvaiheille edulliset olosuhteet. Optimaalisena pH-alueena yksivaiheiselle bioreaktorille pidetään pH-arvoa 6,5-7,5. Happokäyminen eli asidogeneesi tuottaa happoja, mutta biokaasuprosessi on itse-puskuroiva ja pysyy siten yleensä itsestään neutraalilla pH-alueella. Puskurointia tapahtuu happokäymisen välituotteiden muuntuessa metaaniksi ja kemiallisesti prosessia puskuroi ammoniakki, haihtuvat rasvahapot, hiilidioksidi, fosfaatti ja muut suolat. Siten pH-tasapaino on pitkälti riippuvainen mikrobien aiheuttamien reaktioiden toimivuudesta. (Hobson & Wheatley 1993, 18-19, 107; Mata-Alvarez, Macé & Llabrés 2000.)

Biokaasuprosessin toimintalämpötilan tulee olla mikrobeille optimaalinen. Yleisimmät lämpötila-alueet ovat mesofiilinen (noin 35-38 °C) ja termofiilinen (noin 55 °C), mutta biokaasuprosessi voi toimia myös psykrofiilisella alueella (alle 20 °C). Mesofiilistä prosessia pidetään vakaana verrattuna termofiilisen prosessin herkkyyteen lämpötilan ja pH:n muutoksille ja inhibiittorien vaikutukselle. Termofiilisessä prosessissa käsiteltävä materiaali hajoaa nopeammin, biokaasuntuotto saattaa olla parempi ja käsittelyjäännös on hygieenisempää. Termofiilinen prosessi vaatii kuitenkin enemmän energiaa syötteen lämmittämiseen. (Lehtomäki ym. 2007; Mata-Alvarez 2003, 13).

Toimiakseen optimaalisesti anaerobinen hajotusprosessi vaatii ravinteina hiiltä, typpeä, fosforia, rikkiä, vitamiineja ja hivenaineita (Mata-Alvarez 2003, 9). Orgaaninen jäte sisältää yleensä kaikkia anaerobimikrobien tarvitsemia ravinteita, mutta ne eivät välttämättä ole määrällisesti tasapainossa. Erilaisten materiaalien yhteiskäsittelyllä voidaan parantaa ravinnetasapainoa ja siten tehostaa anaerobista hajoamista. (Lehtomäki ym. 2007.)

Viipymä (hydraulic retention time, HRT) on keskimääräinen aika, joka biokaasuprosessin raaka-aineella kestää käydä prosessi läpi. Viipymän on oltava pidempi kuin bakteerien kaksinkertaistumisaika, jottei bakteerimassa huuhtoudu reaktorista pois. Viipymään vaikuttaa reaktorin lämpötila ja syöttemateriaali. (Lehtomäki ym. 2007.)

Biokaasureaktorin kuormituksella tarkoitetaan reaktoriin lisätyn orgaanisen aineen määrää reaktoritilavuutta kohti. Kuormitus ilmaistaan joko kemiallisena hapenkulutuksena ($\text{kgCOD}/\text{m}^3\text{d}$) tai orgaanisena aineena ($\text{kgVS}/\text{m}^3\text{d}$). Kuormituksen ollessa liian suuri, reaktoriin voi kertyä hajoamisen välituotteita, mikä saattaa aiheuttaa prosessiin inhibitiota. (Lehtomäki ym. 2007.)

2.2 Inhiboivat tekijät

Inhibitiolla tarkoitetaan yleisesti kemiallisen tai fysikaalisen tekijän aiheuttamaa haittavaikutusta biologisessa prosessissa. Inhibitio häiritsee prosessin normaalia toimintaa tai inhibitio voi tuhota tai inaktivoida hajotuksesta vastaavat mikrobit. Biokaasuprosessissa inhibitio on yleensä kemiallinen prosessi, joka voi vaikuttaa prosessiin käsiteltävän materiaalin hidastuneena hajoamisena tai hajoamisen loppumisena kokonaan. Tällöin metaanintuotto vähenee tai estyy kokonaan. (Lehtomäki ym. 2007.)

Inhibitio ei ole yksiselitteistä, koska haitallisten aineiden inhiboivat pitoisuudet eivät ole aina samat ja pieninä pitoisuuksina aine voi olla tärkeä anaerobisen hajoamisen kannalta. Lisäksi aineen inhiboivaan vaikutukseen ei vaikuta pelkästään aineen pitoisuus vaan myös ympäristöolosuhteet, kuten pH, lämpötila ja muiden aineiden pitoisuudet. Anaerobisessa hajoamisprosessissa yleisimmin tiedostettuja inhibitiota aiheuttavia tekijöitä ovat VFA, pH, ammoniakki ja rikkivety. (Mata-Alvarez 2003, 10.)

2.2.1 VFA

Metanogeenit kasvavat hitaammin kuin haponmuodostajat, ja orgaanisen aineen kuormituksen ollessa liian korkea metanogeenit eivät ehdi käyttää kaikkia muodostuneita rasvahappoja. Tämä voi johtaa VFA:n kertymiseen biokaasureaktorissa. VFA:n kertymistä voidaan pitää merkinä epätasapainoisesta prosessista, jolloin metaanintuotto hidastuu tai lakkaa kokonaan. Kertyessään VFA laskee prosessin pH:ta riippuen prosessin puskurointikyvystä eli alkaliteetistä. Mikäli puskurointikyky on hyvä, VFA:n kertyminen ei laske pH:ta eikä VFA:n kertymistä voida todeta pH:n alenemisestä. (Lehtomäki ym. 2007).

Sama VFA- pitoisuus eri biokaasureaktoreissa voi vaikuttaa toisessa reaktorissa inhiboivasti ilman, että toisessa reaktorissa havaitaan muutosta prosessin tilassa. Tämä johtuu erilaisista mikrobipopulaatioista reaktoreissa, joten selkeää inhibitorajaa VFA:lle ei ole määritetty. (Biogas Handbook 2008, 26.)

2.2.2 Rikkivety

Jätteissä ja teollisuuden jätevesissä voi esiintyä rikkiyhdisteitä korkeina pitoisuuksina. Rikki voi esiintyä sulfaattina (SO_4^{2-}), sulfidina (S^{2-}), vetysulfidina eli rikkivetynä (H_2S) kaasumuodossa, dissosioitumattomana vetysulfidina nesteessä ja dissosioituneina muodoissa HS^- ja S^- . (Deublein & Steinhäuser 2008, 119.)

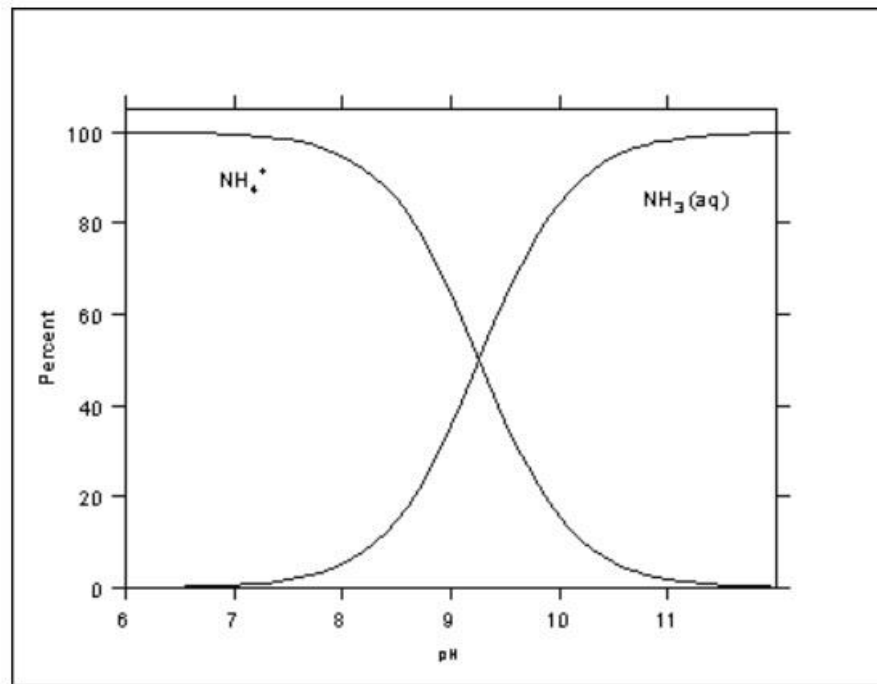
Sulfaatinpelkistäjäbakteerien toiminnan seurauksena anaerobisessa hajoamisessa voi muodostua rikkivetyä syötteen sisältämästä sulfaatista. Rikkivety on korkeina pitoisuuksina myrkyllistä mikrobeille, ja sen muodostuminen voi syrjäyttää metaanintuotannon. pH:n ollessa alhainen liuenneen rikkivedyn määrä kasvaa ja se vaikuttaa solumyrkkinä jo pitoisuudella 50 mg/l. Jos pitoisuus kasvaa, rikkivety aiheuttaa inhibitiota saostamalla mikrobeille tärkeitä hivenaineita. Lämpötilan nousu lisää rikkivedyn toksisuutta. Rikkivetyä voidaan poistaa lisäämällä prosessiin rautaa saostamaan rikkiyhdisteitä tai happea, jolloin muodostuu alkuainerikkiä. (Deublein & Steinhäuser 2008, 119-121; Lehtomäki ym. 2007).

2.2.3 Ammoniakki

Ammoniakkiä muodostuu proteiinien, urean ja nukleiinihappojen hajoamistuotteena anaerobisessa hajoamisessa. Matalina pitoisuuksina ammoniakki on tärkeää mikrobeille, mutta korkeina pitoisuuksina se aiheuttaa häiriöitä anaerobisessa prosessissa vaikuttamalla heikentävästi mikrobitoimintaan. Inhibitiota voidaan havaita metaanintuotannon vähentymisenä sekä välituotteiden, kuten VFA:n, pitoisuuksien kasvussa. (Rajagopal, Massé & Singh 2013.)

Epäorgaaninen ammoniakki esiintyy ionisoituneessa ammoniummuodossa (NH_4^+) ja ionisoitumattomana ammoniakina (NH_3) kaavojen 1 ja 2 mukaan. Ammoniakki aiheuttaa inhibitiota, koska se pääsee läpäisemään solukalvon. Prosessin pH:n ollessa korkea, ammoniakin pitoisuus suhteessa ammoniummuotoon kasvaa, joten pH:n säädöllä voidaan hallita ammoniakki-inhibitiota (kuva 2). (Chen, Cheng & Creamer 2007.)





Kuva 2. pH:n vaikutus ammoniakkin esiintymiseen ammoniumtyyppinä (NH₄⁺) ja ammoniakkina (NH₃) (Illinois State Water Survey n.d)

Ammoniakille on esitetty muutamia inhibitiomekanismeja, joita ovat muutokset solunsisäiseen pH-tasoon, energiatarpeen kasvu ja entsyymireaktioiden inhiboituminen. Ammoniakki-inhibition aiheuttama epävakaus prosessissa johtaa yleensä VFA:n kertymiseen ja siten myös pH:n alenemiseen, jolloin taas ammoniakkin pitoisuus laskee. Siten VFA:n, pH:n ja ammoniakkin vuorovaikutus voi johtaa inhiboituneeseen steady state- tilaan, jolloin prosessi toimii vakaasti, mutta metaanintuotto on alentunut. Lämpötilan nostolla on yleisesti positiivinen vaikutus mikrobien aineenvaihduntaan ja siten biokaasuntuottoon, mutta se aiheuttaa myös korkeampia ammoniakkipitoisuuksia. (Chen, Cheng & Creamer 2007.)

Ammoniakin häiriötä aiheuttavia pitoisuuksia on raportoitu useita, ja Rajagopal ym. (2013) ovat koonneet vaihteluväliksi 1500-7000 mg/l. Vaihtelu voi johtua erilaisista raaka-aineista, käytetystä ympistä, prosessiolosuhteista ja sopeutumisajasta. Raportissa on esitetty muutamia tutkimustuloksia, joiden mukaan selvää inhibitiota tapahtuu, kun ammoniakkipitoisuus nousee yli 3000 mg/l. Toisaalta matala ammoniakkipitoisuus, 500 mg/l, johtaa matalaan metaanintuottoon, alentuneeseen hiilen konversioon ja heikentyneeseen asetiklastisten metanogeenien, eli asetaatista metaaniatuottavien mikrobien, toimintaan. Tämä johtuu alkaliteetin heikentymisestä ja ravinteena käytettävän typen puutteesta. (Rajagopal ym. 2013)

Optimaalinen ammoniakkipitoisuus varmistaa tehokkaan puskurointikyvyn metanogeenille anaerobisessa hajotusprosessissa, mikä parantaa prosessin stabiilisuutta. Syötteen oikealla hiili-tyyppi-suhteella, pH:n säädöllä ja matalalla toimintalämpötilalla voidaan vähentää ammoniakkin haitallisuutta biokaasuprosessille. (Rajagopal ym. 2013.)

2.3 Hivenaineet

Anaerobimikrobien tarvitsemia hivenaineita ovat muun muassa rauta, nikkeli, koboltti, seleeni, molybdeeni, volframi, sinkki, kupari, lyijy, kadmium, kromi, mangaani, natrium, kalium, kalsium ja magnesium. Osa hivenaineista on raskasmetalleja, jotka matalilla pitoisuuksilla edistävät mikrobien kasvua. Suurempina pitoisuuksina ne voivat olla inhiboivia tai jopa myrkyllisiä. (Deublein & Steinhauser 2008, 116; Mata-Alvarez 2003, 9.)

Taulukossa 1 on hivenaineiden anaerobisen toiminnan vaatimia minimipitoisuuksia, inhibitorajoja vapaina ioneina sekä karbonaattina ja toksisia pitoisuuksia. Esimerkiksi lyijyn kohdalla toksisuuden raja (340 mg/l) on melko lähellä pitoisuutta, jonka prosessi vaatii (0,02-200 mg/l). Natriumilla, kaliumilla, kalsiumilla, magnesiumilla ja mangaanilla inhibitorajat ovat huomattavasti korkeammat kuin muilla taulukossa esitetyillä hivenaineilla.

Taulukko 1. Metallien tarvittavat, inhiboivat ja toksiset pitoisuudet biokaasureaktorissa (Deublein & Steinhauser 2008)

Aine	Minimi-pitoisuus, mg/l	Alin inhibitoraja, mg/l		Toksinen pitoisuus, mg/l
		Vapaina ionina	Karbonaattina	
Cr	0,005-50	28-300	530	500
Fe	1-10	ei tietoa	1750	ei tietoa
Ni	0,005-0,5	10-300	170	30-1000
Cu	välttämätön asetogeeneille	5-300	160	170-300
Zn	välttämätön asetogeeneille	3-400	180	250-600
Cd	ei tietoa	70-600	ei tietoa	20-600
Pb	0,02-200	8-340	ei tietoa	340
Na	ei tietoa	5000-30000	ei tietoa	60000
K	ei tietoa	2500-5000	ei tietoa	ei tietoa
Ca	ei tietoa	2500-7000	ei tietoa	ei tietoa
Mg	välttämätön asetogeeneille	1000-2400	ei tietoa	ei tietoa
Co	0,06	ei tietoa	ei tietoa	ei tietoa
Mo	0,05	ei tietoa	ei tietoa	ei tietoa
Se	0,008	ei tietoa	ei tietoa	ei tietoa
Mn	0,005-50	1500	ei tietoa	ei tietoa

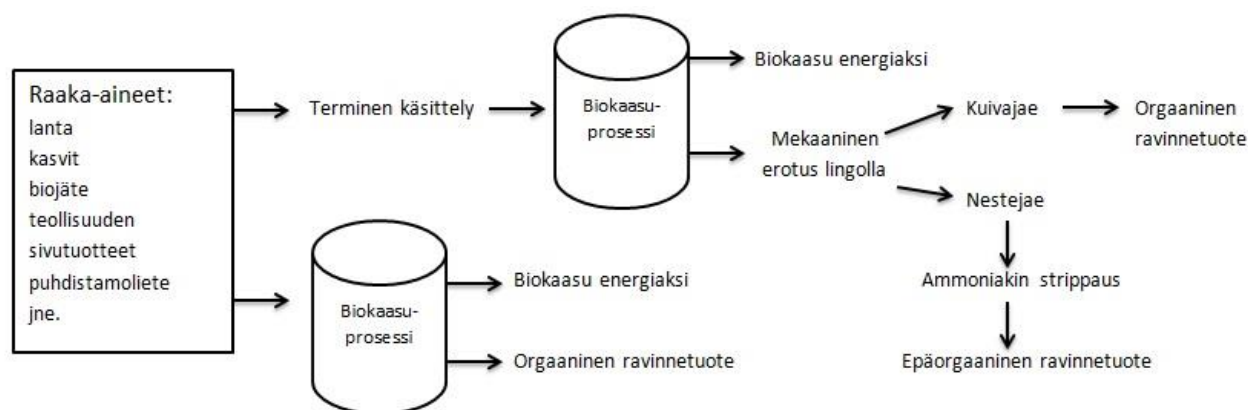
Mikrobien tarvitsemat hivenaineina käyttämät metallit ovat yleensä osa kokofaktoria tai ne ovat tärkeä osa entsyymijärjestelmää. Metallit voivat toimia myös soluhengityksessä elektronin vastaanottajana. Mikrobien oletetaan hyödyntävän hivenaineet vapaina ioneina solukalvon läpi, metallit altistuvat bioreaktorissa kemiallisille reaktioille kuten saostumiselle ja kompleksien muodostumiselle, jolloin vapaiden ionien määrä voi laskea hyvin matalaksi. (Zandvoort, van Hullebusch, Feroso & Lens 2006.)

Shama ja Singh (2000) tutkivat laboratoriotutkimuksella hivenaineiden vaikutusta tislauksen jäteveden anaerobiseen käsittelyyn UASB- reaktorilla. Raudan, nikkelin ja koboltin suoloja lisättiin syötteeseen erikseen kahdella eri pitoisuudella sekä yhdessä kahden ja kolmen suolan yhdistelmällä. Kaikilla lisäyksillä kaasuntuotto ja COD- reduktio eli kemiallisen hapenkulutuksen vähenemä paranivat kontrollinäytteeseen verrattuna. Paras kaasuntuotto tuli nikkelin pitoisuudella 1 mg/l ja tehokkain COD- reduktio nikkelin pitoisuudella 0,2 mg/l. Tutkimuksen mukaan nikkelin, raudan ja koboltin suolojen lisäyksellä pitoisuuksilla 0,1, 10 ja 0,5 mg/l tislauksen jätevedeen oli edullinen vaikutus anaerobiseen hajotukseen.

3 KEMIKAALIT BIOKAASUPROSESSISSA

3.1 Syötteiden vaikutus

Biokaasuprosessin raaka-aineina voidaan käyttää esimerkiksi lantaa, biojätettä sekä puhdistamolietteitä (kuva 3). Syötteiden mukana biokaasureaktoriin voi kulkeutua kemikaaleja, jotka saattavat korkeina pitoisuuksina vaikuttaa negatiivisesti biokaasuntuottoon. Esimerkiksi puhdistamolietteen mukana biokaasuprosessiin voi kulkeutua jätevedenpuhdistamolla käytettyjen kemikaalien lisäksi puhdistamolle tulevan jäteveden sisältämiä kemikaaleja ja haitallisia aineita, jotka hajoavat tai sitoutuvat jätevedenpuhdistusprosessissa lietteeseen. (Laitinen, Nieminen, Saarinen & Toivikko 2014.)

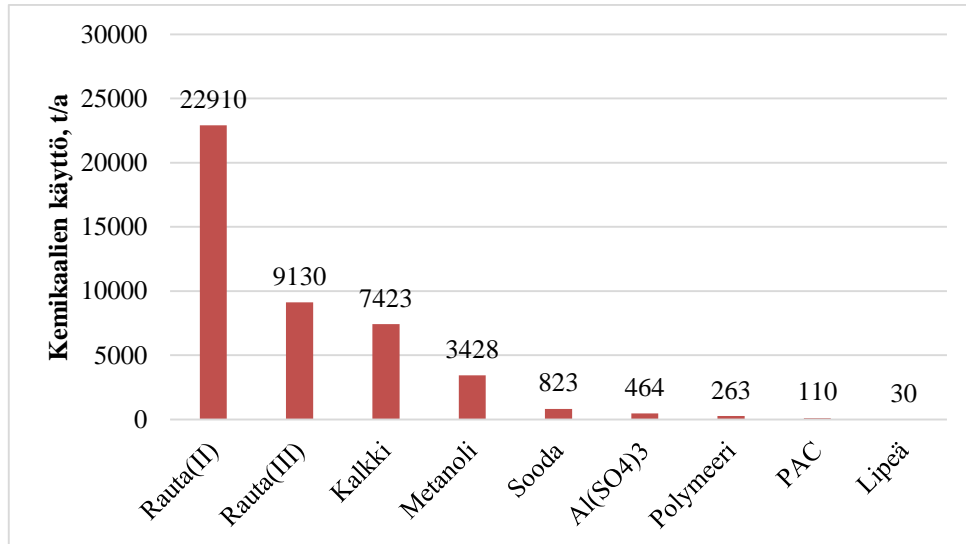


Kuva 3. Esimerkkejä raaka-aineista ja niiden käsittelystä biokaasuprosessissa (mukailtu Luostarinen, Paavola, Ervasti, Sipilä & Rintala 2011)

3.2 Prosessikemikaalit

Suomen ympäristökeskuksen yhdyskuntien jätevedenpuhdistamojen parasta käyttökelpoista tekniikka selvittävässä raportissa on koottu 57 suomalaisen jätevedenpuhdistamon tietoja, joista 15 laitoksella on käytössä lietteen mädätys. Raportissa on koottu selvityksessä mukana olleiden jätevedenpuhdistamojen käyttämät kemikaalit, kemikaalien vuosittaiset käyttömäärät ja annostukset. Kuvioon 1 on koottu kemikaalien vuosittaiset käyt-

tömäärät jätevedenpuhdistamoilta, joilla puhdistamoliete mädätetään. Määrällisesti eniten käytetyt kemikaalit ovat rauta(II)- ja rauta(III)- yhdisteet, kalkki ja metanoli. Muita käytettyjä kemikaaleja ovat sooda, alumiinisulfaatti, polymeerit, PAC ja lipeä. Rauta(II)-yhdisteitä käytetään vuosittain lähes 30 000 tonnia. (Laitinen ym. 2014.)



Kuvio 1. Kemikaalien käyttö jätevedenpuhdistamoilla, joilla käytössä lietteen mädätys (koottu Laitinen ym. 2014)

Raportin mukaan kemikaaleja käytetään jätevedenpuhdistamoilla vaihtelevasti ja samaa kemikaalia voidaan käyttää eri tarkoitukseen. Yleisesti jätevedenpuhdistamoilla käytetään kemikaaleja fosforin saostukseen, pH:n säätöön, lietteen käsittelyyn sekä lähtevän veden hygienisointiin. Kalkkia, lipeää, soodaa ja rikkihappoa käytetään pH:n säätöön, metanolia hiilen lähteenä, polymeerejä jälkiselkeytyksessä ja lietteen kuivauksessa ja rautasekä alumiinisuoloja fosforinsaostuksessa. (Laitinen ym. 2014; Kemira 2010.)

Biokaasulaitoksella kemikaaleja voidaan käyttää mädätysjäännöksen kuivauksen tehostamiseen ja rejektiveden laadun parantamiseen. Kemira tarjoaa ferrikloridisulfaattia saostusaineeksi sekä polymeerejä ja vaahdonestoaineita rejektiveden laadun hallintaan (Kemira 2010).

3.3 Kemikaalien vaikutus biokaasuprosessiin

Gossett, McCarty, Wilson ja Evans (1978) raportoivat jäteveteen lisättyjen kemiakaalien vaikutuksesta puhdistamolietteen mädätykseen. Laitosmitta-kaavan kokeessa alumiinin lisäys jäteveteen pitoisuudella 250 mg/l laski kaasuntuottoa 10 päivän jälkeen kokeen aloituksesta noin 50 %. Alumiinin lisäys yhdessä lipeän kanssa johti samaan tulokseen. Ferrikloridia sisältävällä peittaamon jätevedellä suoritetussa 15 päivän kokeessa kaasuntuotto vähentyi 25 %. Lyhyellä kolmen päivän testillä orgaanisen saostuskemikaalin käyttö ei vaikuttanut kaasuntuottoon. Haihtuvien happojen pitoisuus ei noussut kokeiden aikana edes kaasuntuoton romahtaessa, joten kemikaalit vaikuttivat joko haponmuodostajabakteereihin tai lietteen biohajoavuuteen.

Lisäksi laboratoriotason kokeessa testattiin saostuskemikaalien vaikutusta lietteen mädätykseen puolijatkuvilla reaktoreilla. Reaktorit täytettiin jätevedenpuhdistamon primääriletteellä ja syötettiin lietteillä, jotka oli valmistettu laboratoriossa jätevedestä, johon oli lisätty erilaisilla pitoisuuksilla saostuskemikaaleja sekä lipeää.

Alumiinin vaikutusta testattiin pitoisuuksilla 200, 250, 325 ja 400 mg/l. Kaasuntuotto oli vähentynyt kontrollireaktoriin verrattuna merkittävästi, olleen 200 mg/l pitoisuudella 92 % ja muilla pitoisuuksilla noin 80 % kontrollireaktorin kaasuntuotosta. Alkaliteetti romahti 400 mg/l alumiinipitoisuudella, mikä johti pH:n laskuun, kaasuntuoton vähentymiseen ja haihtuvien happojen lisääntymiseen. pH:n säädöllä reaktori saatiin toimimaan uudelleen, mikä osoitti häiriön johtuneen pH:n laskusta eikä inhiboivista aineista.

Ferrikloridia testattiin 100, 150 ja 200 mg/l pitoisuuksilla, jotka johtivat 88, 90 ja 78 % kaasuntuottoihin verrattuna kontrollireaktoriin. Ferrikloridin lisäys laski alkaliteettia ja pH:ta, mutta haihtuvien happojen pitoisuus pysyi alhaisena. Orgaanisella polymeerillä saostettu liete tuotti biokaasua 300 mg/l pitoisuudella yhtä hyvin kuin kontrollinäyte, mutta 475 mg/l pitoisuudella kaasuntuotto oli enää 81 % kontrolliin verrattuna.

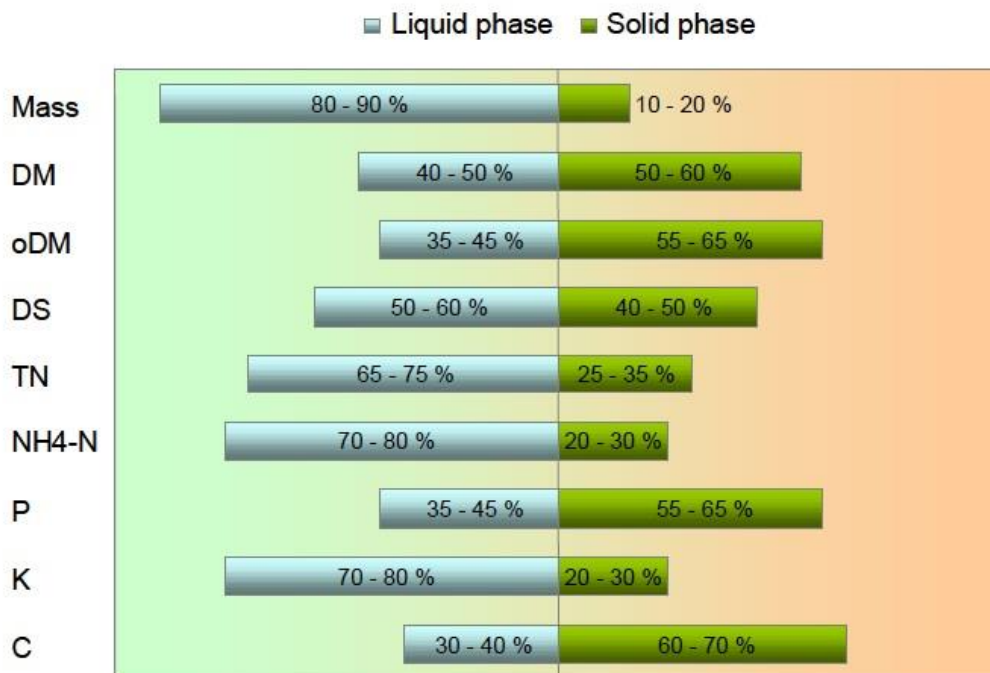
Tutkimuksen mukaan kemikaalit eivät olleet myrkyllisiä, mutta heikensivät lietteen biohajoavuutta. Erityisesti tyyppiä sisältävien yhdisteiden hajoavuus väheni, mikä alensi alkaliteettia. (Gossett ym. 1978.)

Ofverstrom, Dauknys ja Sapkaite (2011) tutkivat myös rautasuolojen vaikutusta biokaasuntuottoon jätevesilietteiden mädätyksessä. Tulosten perusteella 0,84 g/l rautapitoisuuden lisäys reaktoriin ei vaikuttanut biokaasuntuottoon, mutta 1,68 g/l rautalisäys laski biokaasuntuottoa 30 %.

4 BIOKAASULAITOKSEN REJEKTIVESI

Rejektivettä muodostuu biokaasulaitoksen mädätysjäännöksen mekaanisessa kuivauksessa. Mädätysjäännöstä voidaan kuivata keskipakovoimaan perustuen mekaanisesti lingolla, suotonauhapuristimella tai ruuvipuristimella, ja edelleen termisesti kuivaamalla. Termisellä kuivauksella mädätysjäännöksestä haihdutetaan nestettä lämmön avulla. Yleensä termistä kuivausta edeltää mekaaninen kuivaus noin 30 % kuiva-ainepitoisuuteen (TS, total solids), jonka jälkeen termisellä kuivauksella voidaan päästä 90 % kuiva-ainepitoisuuteen. (Latvala 2009, 50-52.)

Rejektiveden määrään vaikuttavat syötteen kuiva-ainepitoisuus ja haluttu mädätysjäännöksen kuiva-ainepitoisuus. Mekaanisella kuivauksella rejektivettä syntyy noin 80-90 % kuivattavan lietteen määrästä (kuva 4). Kuten kuvasta 4 voidaan nähdä, mädätysjäännöksen ravinteet jakautuvat typpi- ja fosforipitoiseen rejektiveteen ja fosforipitoiseen kuivajakeeseen. (Latvala 2009, 55; Wäger-Baumann 2011.)



Kuva 4. Mädätysjäännöksen jakautuminen rejektiveteen ja kuivaan jakeeseen (Wäger-Baumann 2011)

Taulukoissa 2 ja 3 on esitetty mädätysjäännöksen sisältämien komponenttien jakautuminen neste- ja kuivajakeeseen mekaanisessa erotuksessa. Taulukon 2 tiedot ovat dekantterilingolla käsitellystä mädätysjäännöksestä ja taulukon 3 tiedot ruuvipuristimella käsitellystä mädätysjäännöksestä. Tiedot on esitetty prosentteina mädätysjäännöksestä. Fosforin osalta taulukossa 2 on esitetty kokonaisfosforin osuudet, kun taas taulukossa 3 on fosfaatin osuudet. Kuiva-aineen jakautumisesta voidaan todeta, että ruuvipuristimella kiintoaine ei erotu yhtä tehokkaasti kuin linkoamalla.

Taulukko 2. Dekantterilingotun mädätysjäännöksen komponenttien prosentuaalinen jakautuminen kuivajakeeseen ja nestejakeeseen (mukailtu Biogas Handbook 2008, 56)

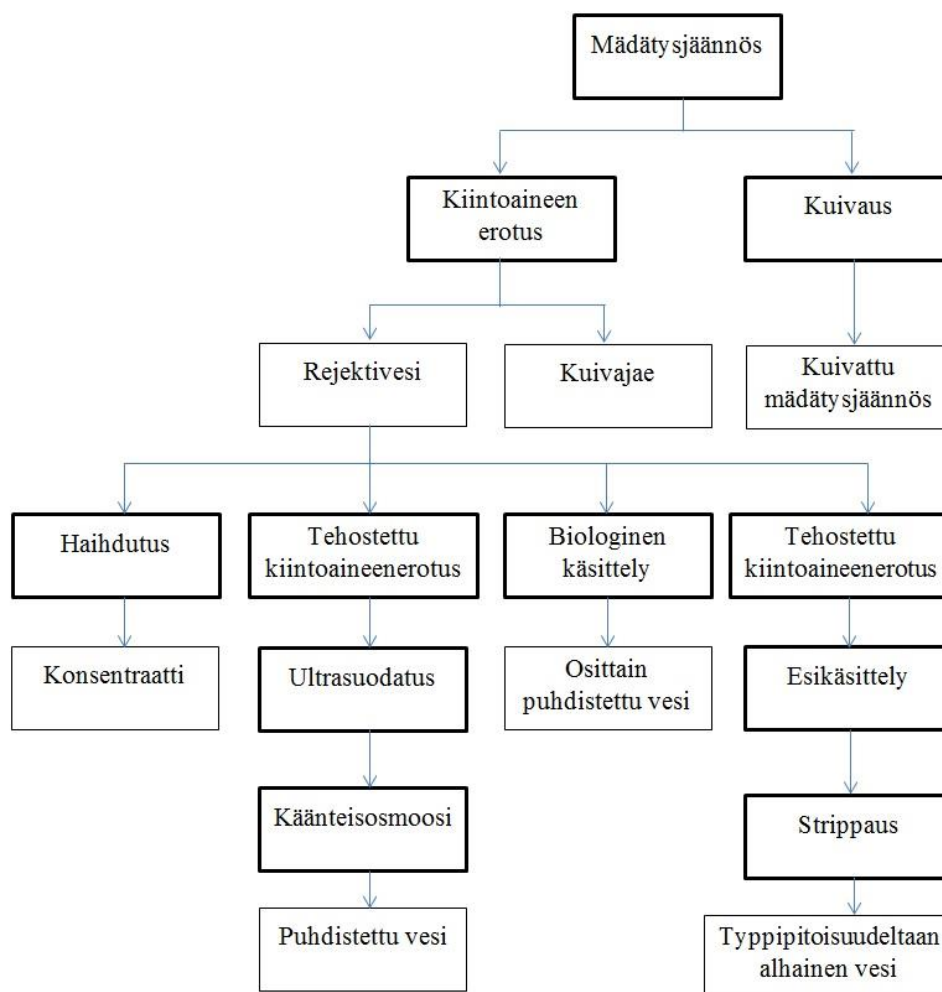
	määrä %	TS %	N %	NH4-N %	P %	K %
mädätysjäännös	100	100 (6,4 %)	100 (5,7 %)	100 (4,2 %)	100 (1,6 %)	100 (2,6 %)
kuivajae	14	65 (30 %)	25 (10,1 %)	15 (4,5 %)	75 (8,7 %)	17 (3,1 %)
nestejae	86	35 (2,6 %)	75 (4,9 %)	65 (4,2 %)	25 (0,5 %)	83 (2,5 %)

Taulukko 3. Ruuvipuristimella käsitellyn mädätysjäännöksen komponenttien prosentuaalinen jakautuminen kuivajakeeseen ja nestejakeeseen (mukailtu Al Seadi 2013, 287)

	määrä %	TS %	VS %	COD	N %	NH4-N %	PO4-P %	K %
mädätysjäännös	100	100	100	100	100	100	100	100
kuivajae	10	48,1	56,3	48,8	17	9,2	21,8	10
nestejae	90	51,9	52,4	51,2	83	82	78	90

4.1 Rejektiveden käsittely

Ravinnerikasta rejektivettä voidaan käyttää lannoitteena sellaisenaan, mutta käsittelemällä rejektivettä sen sisältämät ravinteet saadaan tehokkaasti talteen. Jäljelle jäävä puhdistettu vesi voidaan purkaa vesistöön, ohjata jatkokäsittelyyn jätevedenpuhdistamolle tai kierrättää biokaasureaktoriin. Yleisimmät rejektiveden käsittelymenetelmät ovat haihdutus, kiintoaineenerotus, kalvosuodatus, ammoniakki talteenotto esimerkiksi strippausmenetelmällä ja biologinen käsittely. (Al Seadi 2013, 283-295.) Mädätysjäännöksen, ja edelleen rejektiveden, käsittelyvaihtoehtoja on esitetty kuvassa 5.



Kuva 5. Mädätysjäännöksen ja rejektiveden käsittelyvaihtoehdot (mukailtu Al Seadi 2013, 283)

4.1.1 Ammoniakkistriippaus

Rejektiveden sisältämä ammoniakki voidaan poistaa ammoniakkistriippauksella. Prosessissa veden pH:ta nostetaan siten, että ionisoitunut ammoniumtyppi muuttuu ionisoitumattomaan ammoniakkimuotoon, jolloin se erottuu nesteestä ilmaan. Kaasumuodossa oleva ammoniakki pestään pesuliuoksella ammoniumvedeksi tai happoliuoksella ammoniumsulaksi. (Latvala 2009, 81.)

Ammoniakkistriippauksen etuna on, että se ei vaadi kalliita kemikaaleja ja prosessista saadaan talteen tuotteistettavaa typpilannoitetta. Strippausprosessista saatavalla typpilannoitteella voidaan myös rikastaa muita mädätysjäännöksestä erotettuja jakeita, jolloin lannoitteina myytävien tuotteiden markkina-arvo kasvaa. (Al Seadi 2013, 288.)

4.1.2 Fysikaaliset typenerotusmenetelmät

Kalvotekniikoilla voidaan erottaa rejektivedestä epäpuhtauksia suodattamalla vesi läpäisevän kalvon läpi. Kalvotekniikoita on käytetty talousveden ja ultrapuhtaan veden valmistuksessa, mutta jätevedenpuhdistuksessa ongelmaksi on tullut kalvojen tukkeutuminen. Jälkikäsitteilynä kalvosuodatusta on käytetty. (Laitinen ym. 2014.) Kalvosuodatusta voidaan tehostaa käyttämällä erikokoisia kalvoja sarjassa. Tällöin suuremmat partikkelit erotetaan ensin ultrasuodatuksella ja käänteisosmoosilla erotetaan pienikokoiset partikkelit, ammoniakki sekä liukoiset aineet. Lopputuotteina on ravinnerikas konsentraatti ja puhdas vesi. (Al Seadi 2013, 289; Biogas Handbook 2008, 58.)

Haihduuttamalla rejektivesi voidaan jakaa ravinteet sisältävään konsentraattiin ja puhdistettuun veteen. Haihdutusta ennen rejektivedestä on erotettava mahdollisimman tehokkaasti kiintoaine pois, jolloin lämmönvaihdivien tukkeutumista voidaan estää. Yleisesti kiintoaineenerotus on toteutettu dekantterilingolla ja täryseulalla. Ammoniakin haihtumisen estämiseksi rejektiveteen lisätään rikkihappoa, mikä lisää kustannuksia. Haihdutusprosessin haittana on korkea energiankulutus, jos laitoksella ei ole käytettävissä ylijäämälämpöä. (Al Seadi 2013, 290; Biogas Handbook 2008, 58.)

Wirtensohn, Waeger, Jelinek & Fuchs (2009) tutkivat rejektiveden ammoniumtypen poistoa ioninvaihtomenetelmällä. Mädätysjäännös oli kuivattu ruuvipuristimella ja täryseulalla, jonka jälkeen kiintoainetta poistettiin vielä mikro-suodatuksella ja käänteisosmoosilla. Käänteisosmoosin jälkeen ammoniumpitoisuus oli vielä korkea, mutta ioninvaihtokäsittelyllä päästiin yli 99 % ammoniumreduktioon.

4.1.3 Biologinen typenpoisto

Rejektiveden biologisella aerobisella käsittelyllä veden liukoisen orgaanisen aineen ja liukoisen typen määrää vähennetään. Aktiivilieteprosessi on yleisin biologinen jätevedenpuhdistusmenetelmä. Typenpoisto jakautuu nitrifikaatioon ja denitrifikaatioon. Nitrifikaatiossa bakteerit hapettavat

ammoniumtyypen nitriitin kautta nitraatiksi ja denitrifikaatiossa nitraatti pelkistetään typpikaasuksi. Typenpoiston yhteydessä orgaaninen aine hapetuu. (Latvala 2009, 57-58.)

Typpeä voidaan poistaa myös deammonifikaation perustuvalla prosessilla, jossa hyödynnetään anaerobista anammox-bakteeria. Prosessin toteutuksen optimiolosuhteet ovat korkea ammoniumtyppipitoisuus, alhainen orgaanisen aineen määrä ja yli 25 °C lämpötila. Rejektiveden osalta nämä olosuhteet täyttyvät, ja deammonifikaation laitosmittakaavan sovellukset ovatkin yleensä rejektiveden käsittelystä. (Laitinen ym. 2014.)

4.2 Rejektiveden koostumus

Rejektiveden koostumus vaihtelee riippuen biokaasuprosessin tehokkuudesta, syötteen koostumuksesta ja kuivausprosessista. Taulukossa 4 on esitetty yhteiskäsittelylaitoksen sekä jätevedenpuhdistamon biokaasulaitoksen rejektivesien koostumuksia ilman jatkokäsittelyä. (Latvala 2009, 55-56.) Taulukon arvojen perusteella rejektiveden kiintoainepitoisuus saattaa olla hyvinkin korkea, yhteiskäsittelylaitoksella lähes 4 000 mg/l ja jätevedenpuhdistamon mädättämöllä yli 6 000 mg/l. Rejektiveden kemiallinen hapenkulutus on selkeästi suurempi yhteiskäsittelylaitoksen vesillä. Typpipitoisuudet vaihtelevat enemmän yhteiskäsittelylaitoksilla, mutta ovat kuitenkin molemmilla laitostyypeillä kokonaistypen osalta noin 1 000 mg/l ja ammoniumtyypen osalta noin 600-800 mg/l. Varsinkin kiintoaineen ja COD:n osalta hajonta on suurta, mikä kertoo rejektiveden laadun vaihtelusta.

Taulukko 4. Yhteiskäsittelylaitoksen ja jätevedenpuhdistamon biokaasulaitoksen tyypillisiä rejektiveden koostumuksia kolmen vuoden keskiarvolla (Latvala 2009, 55)

	Yhteiskäsittelylaitos (mg/l)		Jätevedenpuhdistamon biokaasulaitos (mg/l)	
	Keskiarvo	Keskihajonta	Keskiarvo	Keskihajonta
Kiintoaine	3 860	± 2 460	6 190	± 4 480
BOD ₇	1 790	± 890	1 120	± 750
COD _{Cr}	6 550	± 2 970	142	± 105
kok-P	82	± 48	1,5	± 1,1
kok-N	1 003	± 381	993	± 171
NH ₄ -N	642	± 282	734	± 105
Alkaliteetti	59	± 19	77	± 14

Taulukossa 5 on koottuna rejektiveden koostumusarvoja biokaasulaitoksilta, jotka käyttävät syötteenä biojätettä. Taulukon mukaan rejektiveden ammoniumtyypen pitoisuus voi olla jopa 7 500 mg/l. Vaihteluväli varsinkin COD:n ja BOD:n osalta on suurta. Verrattuna taulukon 4 tietoihin jätevedenpuhdistamon biokaasulaitoksen rejektiveteen, biojätettä käyttävän biokaasulaitoksen rejektiveden pitoisuudet olisivat melko korkeita.

Taulukko 5. Biojätettä mädättävän laitoksen rejektiveden koostumus (Wäger-Baumann 2011)

	Parameter Unit	Digestate (separated liquor)
COD	mg/L	15 000 – 80 000
BOD ₅	mg/L	1 000 – 15 000
TN	mg/L	3 000 – 8 500
NH ₄ -N	mg/L	2 500 – 7 500
TP	mg/L	100 – 1 000
PO ₄ -P	mg/L	50 – 800
TS	%	1,5 – 7
SS	%	0,5 – 6

Suomen ympäristökeskuksen julkaisussa Energiatehokas lietteen käsittely analysoitiin rejektiveden laadullisia eroja termofiilisen ja mesofiilisen mädätysprosessin välillä. Tutkimusraportin mukaan termofiilisen prosessin rejektiveden ammoniumtyyppipitoisuus oli 30 % mesofiilisen prosessin rejektivettä suurempi. COD- pitoisuus oli termofiilisessä prosessissa 3,4-kertainen verrattuna mesofiilisen prosessin rejektiveteen. Tutkimuksessa mesofiilisen mädätysprosessin rejektiveden ammoniumtyyppipitoisuus oli samaa tasoa kuin Latvalan esittämä ammoniumtyyppipitoisuus rejektivesissä (taulukko 4). (Kangas, Lund, Liuksia, Arnold, Merta, Kajolinna, Carpen, Koskinen & Ryhänen 2011).

4.3 Rejektiveden kierrätys

Yksi rejektiveden hyödyntämiskeino on kierrätys bioreaktoriin. Kuivamädätysprosessissa on yleistä, että rejektivesi kierrätetään syötteenvalmistukseen, jolloin mikrobit ja ravinteet saadaan kierrätettyä reaktoriin. Märkämädätyksessä rejektivettä voidaan hyödyntää syötteen seostamisessa ja kuiva-ainepitoisuuden säädössä. (Al Seadi 2013, 294-295.)

Rejektiveden mukana biokaasureaktoriin voi kuitenkin kulkeutua prosessille haitallisia aineita tai kierrätyksen seurauksena aineiden kertyessä reaktoriin pitoisuudet nousevat inhiboivalle tasolle. Kymen Bioenergian Oy:n biokaasulaitoksella kierrätetään noin puolet rejektivedestä syötteen valmistukseen. Laitospäällikön mukaan rejektiveden kierrätyksessä on kiinnitettävä erityisesti huomiota reaktorin tyyppipitoisuuden muutoksiin (Räsänen, sähköpostiviesti 9.5.2014). Rejektiveden ammoniumtyyppipitoisuus voi taulukon 4 mukaan olla välillä 2 500-7 500 mg/l, mikä kappaleessa 2.2.3. esitettyjen arvojen perusteella voisi inhiboida biokaasuprosessia.

Sarlin (2014) tutki opinnäytetyössään lisätyn typen vaikutusta ammoniakki-inhibition syntymiseen biokaasureaktorissa. Laboratoriotason reaktoreihin lisättiin typpeä urea-vesiliuoksessa typpilisäyksen ollessa syötteeseen nähden 15 % tai 31 %. Kontrollireaktoriin syötettiin urealiuosta vastaava määrä käänteisosmoosivettä. Tulosten perusteella 15 % typpilisäys laski kaasuntuottoa kokeen aikana 12 % verrattuna kontrollireaktorin kaasuntuottoon. Kaasuntuotto laski jopa 44 % typpilisäyksen ollessa 31 %. Kokeen perus-

teella rejektiveden syöttö biokaasuprosessiin vaikuttaa negatiivisesti biokaasuprosessin toimintaan, kun rejektivedestä ei ole poistettua tyypeä.

5 KOKEELLINEN OSIO

Kokeellinen osio suoritettiin Hämeen ammattikorkeakoulun Visamäen toimipisteen ympäristölaboratoriossa marraskuun 2013 ja maaliskuun 2014 välisenä aikana. Kokeen tarkoituksena oli selvittää vaikuttaako biokaasureaktorin poisteesta erotetun ammoniakkipituisen rejektiveden kierrätys prosessin tilaan ja biokaasuntuottoon.

5.1 Koejärjestelyt

Tässä luvussa kerrotaan koesysteemistä, käytetyistä materiaaleista sekä analyyseistä, joiden avulla seurattiin reaktoreiden tilaa.

5.1.1 Koereaktorit

Kokeellinen osuus toteutettiin kolmella käyttötilavuudeltaan 10 litran koereaktorilla (kuva 6). Käytössä oli mesofiilinen märkämädätysprosessi. Koesysteemi rakentui reaktoreista, ajastetuista sekoittajista, vesikiertoisesta lämmityksestä sekä kaasuntuottoa mittaavasta kaasukennostosta ja tietokoneesta.



Kuva 6. Koereaktorit

Reaktorit ympärittiin 26.11.2013 laitosmittakaavan biokaasureaktorin poisteella ja ensimmäinen syöttö tapahtui 27.11.2013. Reaktoreita syötettiin kyseisen laitosreaktorin biojäte-puhdistamolietesyöteseksellä, jota pakastettiin erissä. Kokeen aikana käytettiin neljää eri erää kyseistä syötettä. Alussa kuormitus oli 2 kgVS/m³d ja se nostettiin 16 vuorokauden jälkeen 3

kgVS/m³d, kun reaktoreiden tila oli tasaantunut. Toisessa vaiheessa syötteeseen lisättiin rejektivettä, jolloin myös syötteen TS- pitoisuus laski. Toinen vaihe käynnistyi 51 vuorokautta koejakson alusta, kun reaktorien tila oli vakiintunut 3 kgVS/m³d kuormituksella ja se kesti 41 vuorokautta. Kolmannessa vaiheessa rejektiveden osuutta syötteestä nostettiin edelleen ja samoin syötteen TS- pitoisuus laski. Kolmas koevaihe kesti 28 vuorokautta.

Koereaktoreista yksi (B-reaktori) oli verrokkireaktori, eli siihen syötettiin kokeen aikana laimennusvetenä vesijohtovettä. C-reaktoriin syötettiin rejektivettä, joka haettiin laitokselta 8.1. ja pakastettiin 9.1. Kolmanteen reaktoriin (D) käytettiin laimennusvetenä koereaktorin omasta poisteesta valmistettua rejektivettä, jolloin saatiin tutkittua todellista kierrätysvaikutusta. Rejktiveden valmistus on käsitelty luvussa 5.1.3.

Reaktorit syötettiin arkiamuisin noin kello 8:00. Ensin syöte ja rejktivesi punnittiin valmiiksi erillisiin astioihin jokaista reaktoria varten. Reaktoreita sekoitettiin ja kirjattiin kellonaika sekä kumulatiivinen kaasulukema reaktoreittain. Tämän jälkeen reaktoreista pumpattiin poistetta syötettä vastaava määrä ja kaadettiin syöte reaktoriin suppilon avulla. Kun syötteeseen lisättiin rejktivettä, osa vedestä sekoitettiin syötteen kanssa ja loppu vesi käytettiin syöteastian ja suppilon huuhteluun, jotta syöte saatiin mahdollisimman tarkasti reaktoriin. Syötön yhteydessä muodostuva kaasu ohjattiin erilliseen kaasupussiin, jottei syötön aikana koostumukseltaan poikkeava kaasu vaikuta tuloksiin. Kaasupusseihin ohjatulla kaasulla saatiin myös tasattua reaktorien paine syötön yhteydessä.

5.1.2 Syöte

Syöteenä käytettiin biojäte-puhdistamolietesyötesestä. Koejakson aikana käytettiin neljää eri syöte-erää. Toisessa ja kolmannessa koevaiheessa C- ja D-reaktoreihin syötettyihin syötesekoiksiin lisättiin rejktivettä ja B-reaktorin syötesekokseen vesijohtovettä. Tällöin myös syötteiden TS- pitoisuudet lasivat. Taulukossa 6 on koejakson kuormitus- ja syötetiedot.

Taulukko 6. Koejakson kuormitus- ja syötetiedot

koe-vaiheet	syöttöajanjakso, vrk kokeen alusta	kuormitus kgVS/m ³ d	syöte-erä	syöte, g	rejktivesi
1.	0-15	2	1	202,6	-
	16-41	3	1	303,9	-
	42-50	3	2	263,4	-
2.	51-71	3	2	340,6	1. lisäys
	72-92	3	3	333,4	1. lisäys
3.	93-111	3	3	416,7	2. lisäys
	112-121	3	4	502,5	2. lisäys

Taulukossa 7 on syöteseoserien analyysituloksia. Ammoniumtyppipitoisuudet vaihtelivat välillä 0,62-1,1 mgNH₄/g ollen keskiarvoisesti 0,81 mgNH₄/g. Kokonaistyyppi oli välillä 3,77-5,00 mgN/g. Ammoniumtyypen osuus kokonaistyyppistä oli keskiarvoisesti 18,6 %. Alimmillaan suhde oli

kolmannessa syöteseoserässä, jota käytettiin toisessa ja kolmannessa koevaiheessa. Viimeisessä syöteseoserässä ammoniumtyyppiä oli eniten.

Syöteseoksen VS- pitoisuuden osuus TS- pitoisuudesta oli keskiarvoisesti 85,8 % (taulukko 7). Vähiten orgaanista ainesta oli viimeisessä syöteseoserässä, mikä indikoi mahdollisesti puhdistamolietteen aikaisempaa suurempaa osuutta syöteseoksessa.

Taulukko 7. Syöte-erien analyysituloksia

syöte-erä	NH ₄ , mg/g	N-kok, mg/g	NH ₄ /N-kok, %	VS/TS, %
1.	0,74	4,10	18,0	85,5
2.	0,77	3,77	20,4	88,1
3.	0,62	4,42	14,0	90,0
4.	1,10	5,00	22,4	79,6
keskiarvo	0,81 (±0,21)	4,32 (±0,52)	18,6 (±3,5)	85,8 (± 4,5)

5.1.3 Rejektivesi

C-reaktorin rejektivetenä käytettiin laitokselta haettua ammoniakkistripattua rejektivettä, joka säädettiin vahvalla rikkihapolla pH-arvoon 7,5. Rejektivesi pakastettiin pH:n säädön jälkeen ja koko koejakson ajan käytettiin samaa rejektiviesierää. D-reaktoriin, joka toimi kierrätysvaikutuksen testauksessa, syötettiin itsetehtyä rejektivettä.

Itsetehty rejektivesi valmistettiin erottamalla koereaktorin poisteesta neste sentrifugoimalla. Erotettu neste alkaloidiin lipeällä pH-arvoon 10,5 ja keitettiin noin 15 minuutin ajan. Lopuksi rejektiveden pH säädettiin vahvalla rikkihapolla takaisin neutraaliksi lähelle pH-arvoa 7. D-reaktorin poiste otettiin syötön yhteydessä talteen ja säilytettiin suljetussa pullossa kylmässä rejektiveden valmistukseen asti. Menetelmä pidettiin koejakson ajan samana, eikä poisteen koostumuksessa mahdollisesti tapahtuneita muutoksia huomioitu. Rejektivettä valmistettiin toisessa vaiheessa yleensä kerran viikossa ja kolmannessa vaiheessa kahdesti viikossa.

Rejektivesisistä mitattiin COD(tot) ja ammoniumtyyppipitoisuus. Laitokselta haetun rejektiveden COD(tot) oli 8,4 g/l ja ammoniumtyyppipitoisuus 0,11 mgNH₄/g. Itsetehdyn rejektiveden COD(tot) oli keskimäärin 4,9 g/l (keskihajonta 0,6 g/l) ja ammoniumtyyppipitoisuus 0,42 mgNH₄/g (vaihteluväli 0,07-0,83 mgNH₄/g). (Taulukko 8)

Lisäksi toisen vaiheen alussa rejektivesisistä määritettiin kiintoainepitoisuus (SFS-EN 872), jotta pystyttiin vertailemaan itsetehtyä ja laitokselta haettua rejektivettä. Laitosrejektiveden kiintoainepitoisuus oli 1642,5 mg/l ja itsevalmistetun rejektiveden 910 mg/l (taulukko 8).

Taulukko 8. Rejektivesien analyysituloksia

	COD, g/l	NH ₄ , mg/g	Kiintoaine, mg/l
Laitoksen rejektivesi	8,4	0,11	1642,5
Oma rejektivesi	4,9 (±0,6)	0,42	910

5.1.4 Biokaasuntuotto

Muodostunut biokaasu johdettiin koereaktoreista kaasuletkuja pitkin kaasunmittauskennostolle, joka on osa Bioprocess Controlin AMPTS- laitteistoa. Kaasukennostolta kaasutuottomäärät siirtyivät automaattisesti tietokoneelle. Koereaktoreiden kaasuntuottolukemat kirjattiin tietokoneelta syötön yhteydessä.

Kaasunkoostumus analysoitiin kahdesti, ennen toisen koevaiheen päättymistä sekä koejakson lopussa (Geotech GA2000 Plus Gas Analyser). Analyysia varten koereaktoreista kerättiin kaasunäytettä noin kahden tunnin ajan tyhjiin kaasupusseihin. Näytteiden keräys aloitettiin kaksi tuntia syötön jälkeen, jotta näytteet edustivat tavallista kaasunkoostumusta. Toisella mitauskerralla kaksi kaasupusseista todennäköisesti vuosi, jolloin näytteitä kertyi melko vähän. Tämä saattaa vaikuttaa tuloksien luotettavuuteen.

5.1.5 Analyysit

Huoneenlämpöön jäähtyneistä reaktoreiden poisteista mitattiin pH päivittäin muutamaa poikkeusta lukuun ottamatta. Kerran viikossa poisteista tehtiin analyysit, joiden avulla pystyttiin seuraamaan reaktoreiden tilaa ja muutoksia prosessissa. Viikoittaisia analyysejä olivat alkaliteetti ja VFA (titraus, TitraLab 840), liukoinen COD (Lange LCK 514), ammoniumtyyppi (Kjeltec) sekä kuiva-aineen (TS, total solids) ja orgaanisen aineen (VS, volatile solids) pitoisuus (SFS 3008). Jos syötteeseen tai kuormitukseen oli tehty muutoksia, analyysit tehtiin seuraavalla viikolla kahdesti. Ennen syötteen tai kuormituksen muuttamista poisteista määritettiin kokonaistyyppi (Kjeltec).

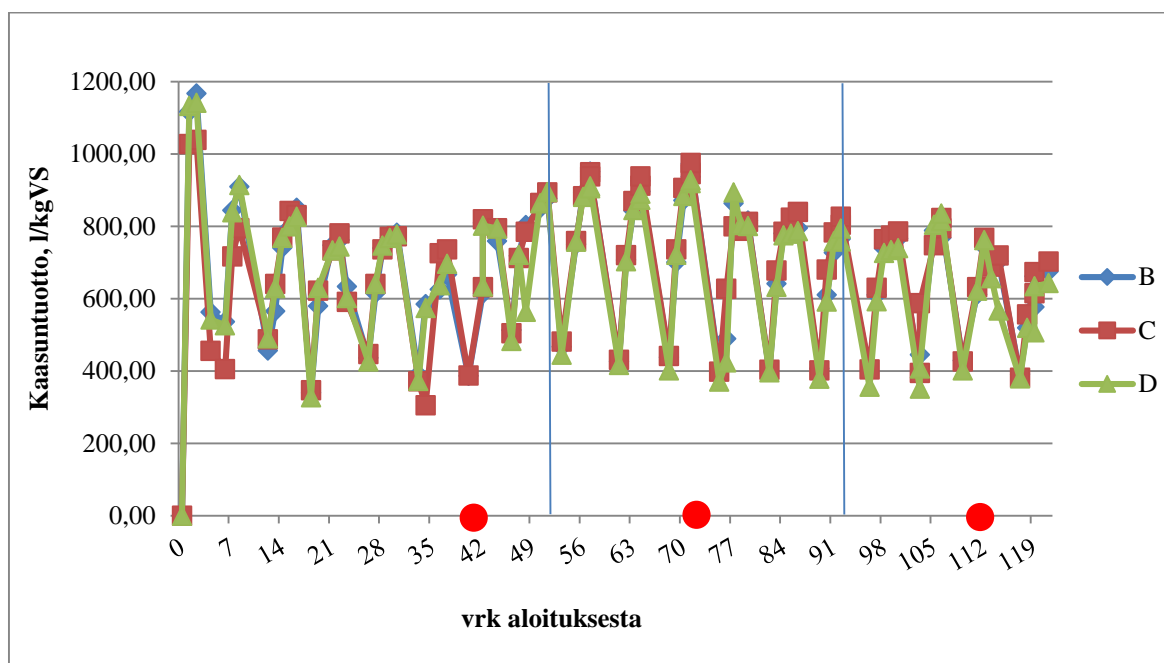
Oman rejektiveden sulfaattipitoisuuden muutos mitattiin koejakson lopussa (Lange LCK 153). Tarkoituksena oli selvittää aiheuttaako rejektiveden kierrätys sulfaatin kerääntymistä prosessiin ja siten rikkivedyn osuuden kasvamista biokaasussa. Näytteinä oli rejektivesi, joka oli valmistettu kahden viikon jälkeen rejektivesilisäyksen aloituksesta ja koejakson viimeisellä viikolla valmistettu rejektivesi. Nollanäytteeksi valmistettiin rejektivettä myös verrokkireaktorin poisteesta, jota oli kerätty koejakson lopussa. Analyysi perustui sameuden mittaukseen, joten tuloksiin on voinut vaikuttaa rejektivesien ruskea väri, eivätkä tulokset siksi ole täysin luotettavia, mutta kuitenkin suuntaa antavia.

5.2 Tulokset

Reaktoreiden biokaasutuotot ja seuranta-analyysien tulokset koottiin yhteen koko koejakson ajalta, reaktoreittain. Reaktori B oli verrokkireaktori, reaktoriin C syötettiin laitosrejektivettä ja reaktoriin D syötettiin koereaktorin omasta poisteesta valmistettua rejektivettä.

5.2.1 Kaasuntuotot

Kaasuntuotot koejakson ajalta on koottu kuvioon 2. Pystyviivat kuviossa ovat toisen ja kolmannen vaiheen aloituspäivien kohdalla. Kaasuntuotoissa oli viikon sisäistä vaihtelua, koska koereaktoreita ei syötetty viikonloppuisin ja siksi kaasuntuotto oli hitaampaa viikon ensimmäisinä päivinä. Kaasuntuottojen tarkasteluihin otettiin siksi mukaan vain loppuviikon kaasuntuotot, jotka edustivat parhaiten koereaktoreiden kaasuntuottopotentiaalia. Kaasuntuottotulokset koejakson ajalta on liitteessä 1.



Kuvio 2. Koereaktoreiden kaasuntuotot koejakson aikana, pystyviivat osoittavat rejektivesimäärän lisäykset ja vaaka-akselilla olevat punaiset ympyrät syöte-erän vaihtumisen, B: ei rejektivesilisäystä, C: laitosrejektivesi, D: oma rejektivesi

Kaasuntuottojen keskiarvot koejakson ajalta olivat kaikilla kolmella reaktorilla noin 800 l/kgVS (taulukko 9). Tasaantumisvaiheessa eli ensimmäisten 50 vuorokauden aikana kaasuntuotot olivat keskimäärin 812,6 l/kgVS (B), 801,2 l/kgVS (C) ja 802,3 l/kgVS (D). Toisessa vaiheessa, eli ensimmäisen rejektivesilisäyksen aikana, kaasuntuotot olivat keskimäärin 854,8 l/kgVS (B), 865,5 l/kgVS (C) ja 843,8 l/kgVS (D). Kolmannessa vaiheessa, eli toisen rejektivesilisäyksen aikana, kaasuntuotot olivat keskimäärin 721,5 l/kgVS (B), 738,1 l/kgVS (C) ja 702,2 l/kgVS (C).

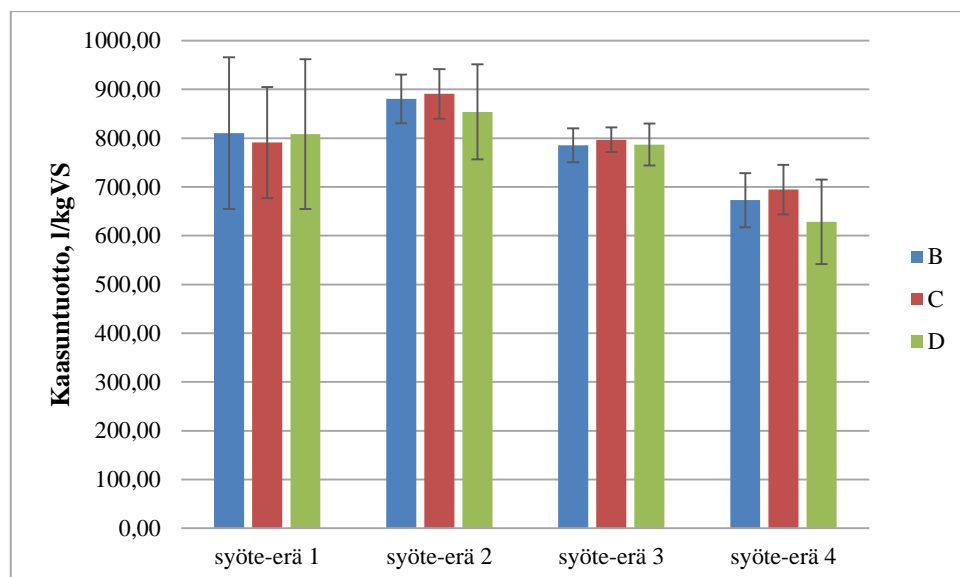
Taulukko 9. Kaasuntuottojen keskiarvot koevaiheittain sekä koko koejakson ajalta

koevaihe	B l/kgVS	C l/kgVS	D l/kgVS
1.	812,6	801,2	802,3
2.	854,8	865,5	843,7
3.	721,5	738,1	702,2
koko koejakso	805,9	809,2	793,2

Taulukkoon 10 on koottu kaasuntuottojen keskiarvot eri syöteseoserien aikana. Kuten myös kuviosta 2 voidaan nähdä, syöteseokset vaikuttivat reaktoreiden kaasuntuottoihin. Korkeimmillaan kaasuntuotot ovat toisen syöteseoserän aikana (853,9-890,9 l/kgVS) ja matalimmillaan neljännen syöteseoserän aikana (628,5-694,6 l/kgVS), jolloin syöte-erän orgaanisen aineen osuus kuiva-aineesta oli matalin (taulukko 7). Reaktoreiden välillä erot ovat kuitenkin pieniä. Syöteseoserien vaikutus kaasuntuottoihin on esitetty myös kuviossa 3.

Taulukko 10. Kaasuntuottojen keskiarvot syöteseosierittäin koejakson ajalta

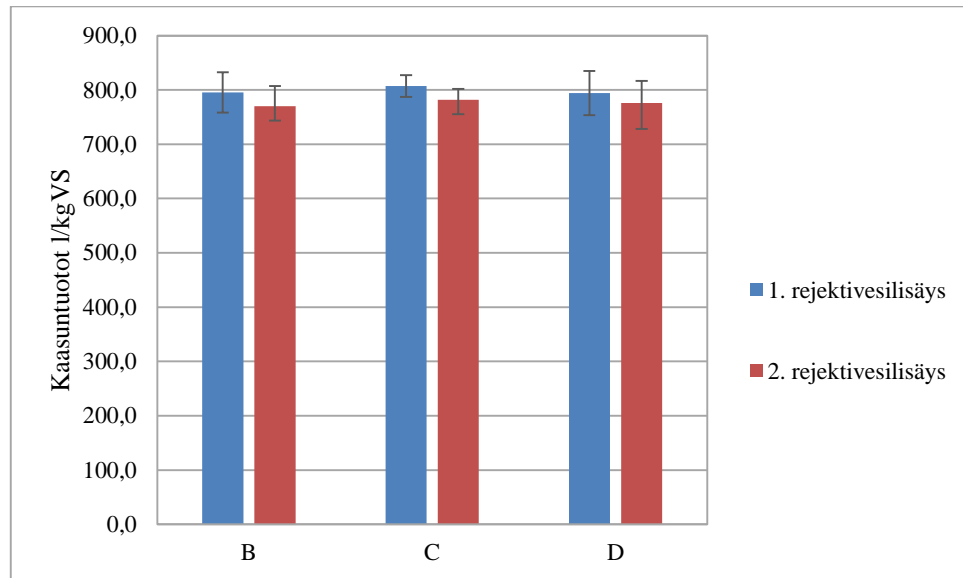
syöte-erä	B l/kgVS	C l/kgVS	D l/kgVS
1	810,2	791,2	808,5
2	880,6	890,9	853,9
3	785,2	796,9	787,0
4	673,0	694,6	628,5



Kuvio 3. Kaasuntuotot eri syöte-erillä, B: verrokkireaktori, C: laitosrejektivisi, D: oma rejektivisi

Kolmannen syöteseoserän aikana rejektivisilisäystä nostettiin toisen kerran ja syötteen kuiva-ainepitoisuus laski ollen koejakson matalimmalla tasolla. Kuviossa 4 on esitetty kaasuntuottokeskiarvot toisesta ja kolmannesta koevaiheesta siltä ajalta, jolloin käytössä oli kolmas syöteseoserä. Edelleenkin rejektiviedellä syötetyt reaktorit eivät eroa verrokkireaktorista, mutta rejektivisilisäyksen nosto ja siten reaktoreiden kuiva-ainepitoisuuden lasku on

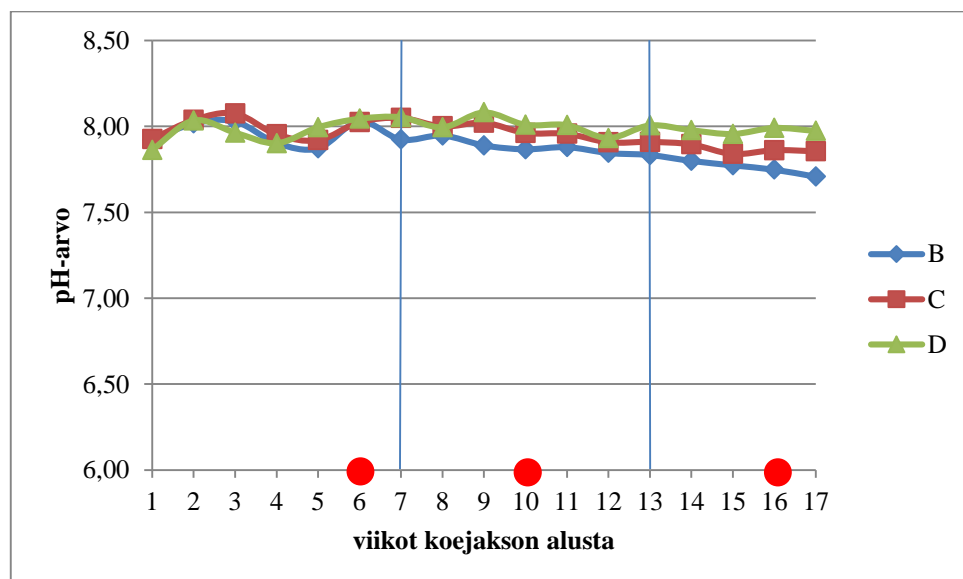
vähentänyt kaasuntuottoja aavistuksen. Näiden tulosten perusteella kuiva-ainepitoisuus vaikuttaa kaasuntuottoon enemmän kuin rejektiveden käyttö syötteessä.



Kuvio 4. Reaktoreiden kaasuntuotot kolmannen syöteseoserän aikana, kun rejektivesilisäys nostettiin toisen kerran ja myös reaktoreiden kuiva-ainepitoisuus laski.

5.2.2 pH

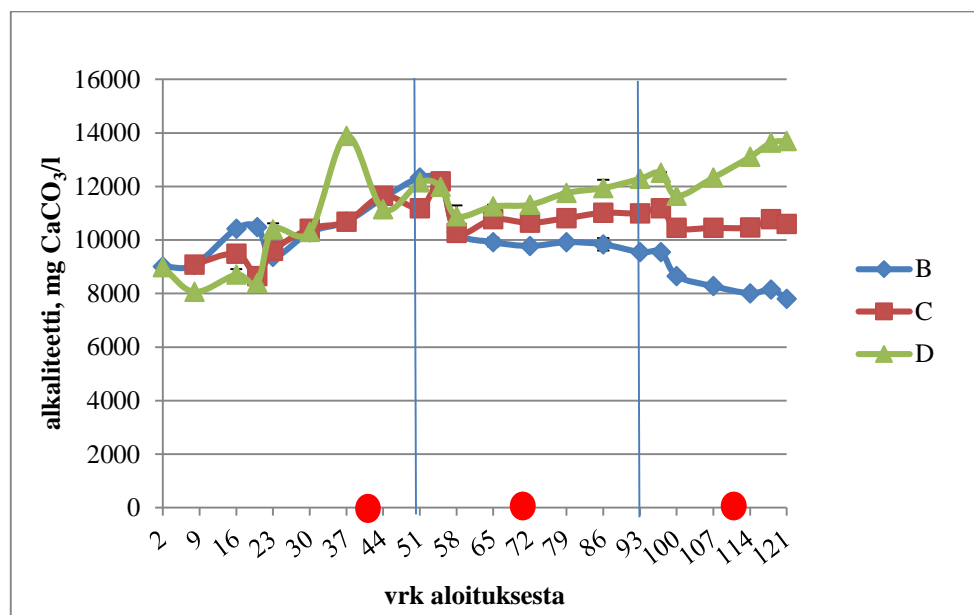
Koereaktoreiden poisteiden pH-arvojen viikkokeskiarvot on esitetty kuviossa 5. Reaktoreiden pH-tasot pysyivät koejakson ajan hyvin tasaisina eikä suuria eroja reaktoreiden välillä ilmennyt. Syötteen TS-pitoisuuden laskun myötä verokkireaktorin pH-arvo alkoi laskea enemmän kuin rejektivesillä syötettyjen reaktoreiden pH-arvot. Rejektivesien myötä syötteiden ammoniakkipitoisuus kasvoi, mikä todennäköisesti nostaa poisteiden pH:ta. Liitteessä 2 on poisteiden päivittäiset pH-arvot koejakson ajalta.



Kuvio 5. Poisteiden pH-arvojen viikkokeskiarvot, pystyviivat osoittavat rejektivesimäärän lisäykset ja vaaka-akselilla olevat punaiset ympyrät syöte-erän vaihtumisen, B: ei rejektivesilisäystä, C: laitosrejektivesi, D: oma rejektivesi

5.2.3 Alkaliteetti ja VFA

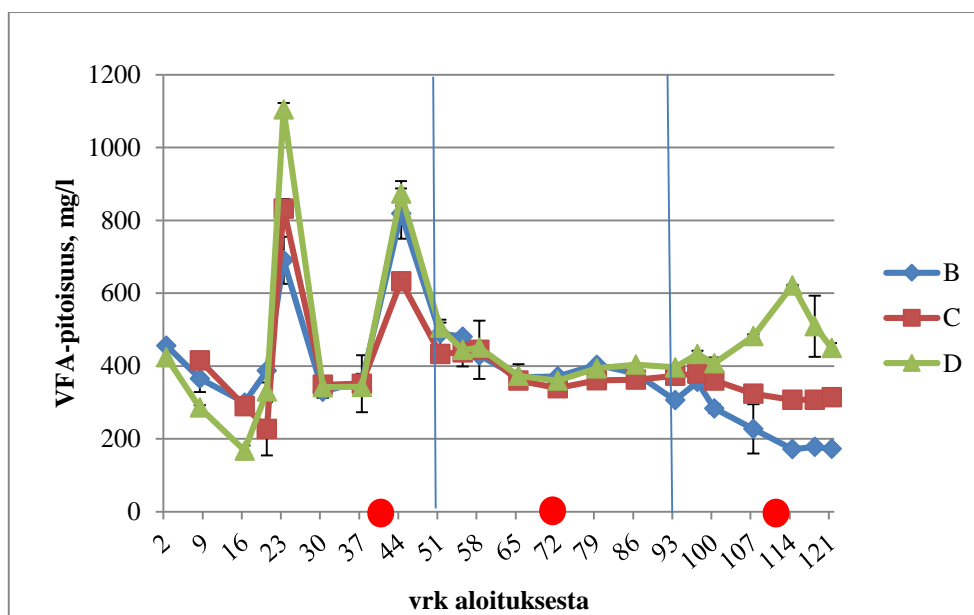
Koereaktoreiden alkaliteettipitoisuudet olivat koejakson aikana välillä 7796-13887 mgCaCO₃/l. Suurimmat erot näkyivät kolmannen vaiheen aikana, kun syötteen rejektivesiosuus ja vesilisäys oli suurin. Silloin verrokireaktorin alkaliteetti oli keskimäärin 8405 mgCaCO₃/l, laitosrejektivedellä syötetyn reaktorin 10656 mgCaCO₃/l ja omalla rejektivedellä syötetyn reaktorin 12822 mgCaCO₃/l. Alkaliteettipitoisuudet on esitetty kuviossa 6.



Kuvio 6. Poistenäytteiden alkaliteettiarvot koejakson aikana, pystyviivat osoittavat rejektivesimäärän lisäykset ja vaak-akselilla olevat punaiset ympyrät syöte-erän vaihtumisen, B: ei rejektivesilisäystä, C: laitosrejektivesi, D: oma rejektivesi

UNIVE-DSA:n tutkimuksessa todettiin kauppojen biojätteen termofiilissä mädätyksessä prosessin tasapainoa ylläpitäväksi alkaliteettipitoisuudeksi 7 000 mgCaCO₃/l (Cropgen 2007). Koereaktoreiden alkaliteettitasot olivat hyvät ja rejektiveden lisäys syötteeseen näytti parantavan alkaliteettia. Rejektivesilisäysten kautta syötteen ammoniumtyyppipitoisuus kasvoi, mikä saattaa vaikuttaa rejektivesillä syötettyjen reaktoreiden parempaan alkaliteettiin verrattuna verrokkireaktoriin, jonka alkaliteettipitoisuus kääntyi viimeisessä koevaiheessa laskuun.

VFA- pitoisuudet reaktoreiden poisteissa olivat koejakson aikana keskimäärin 378,2 mg/l (B), 390,5 mg/l (C) ja 459,1 mg/l (D). Reaktoreiden VFA- pitoisuuksissa ei ollut juurikaan eroja ensimmäisessä ja toisessa vaiheessa. Kolmannessa vaiheessa erot kasvoivat hieman pitoisuuksien ollessa verrokkireaktorissa 231,5 mg/l, laitosrejektivedellä syötetyssä reaktorissa 332,1 mg/l ja omalla rejektivedellä syötetyssä reaktorissa 483,7 mg/l. VFA- pitoisuudet on esitetty kuviossa 7. Reaktorien VFA-pitoisuudet kohosivat hetkellisesti sen jälkeen, kun orgaaninen kuormitus oli nostettu 3 kgVS/m³d ja toisen kerran sen jälkeen, kun syöteseos vaihtui ensimmäisen kerran.

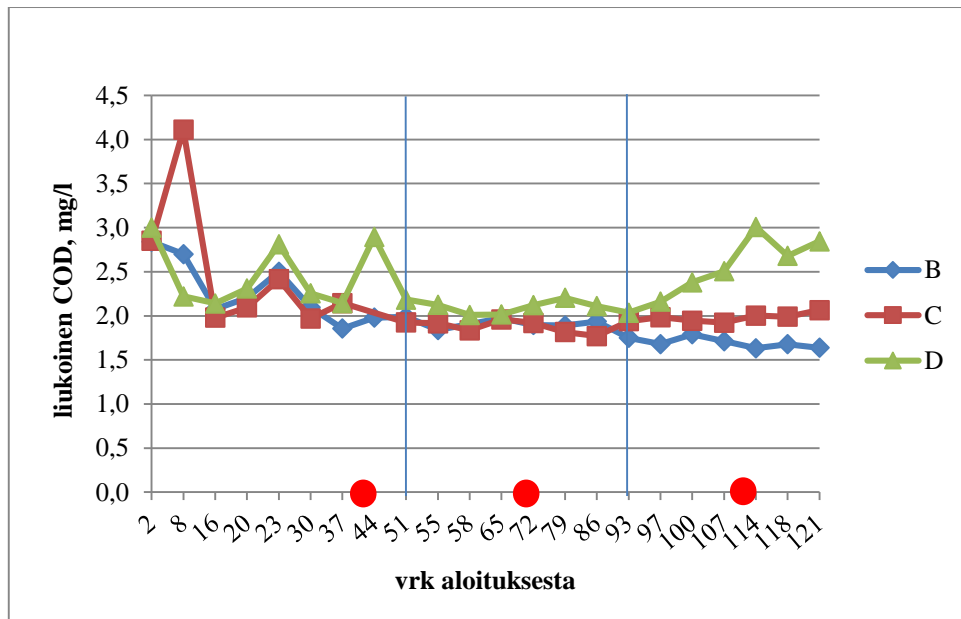


Kuvio 7. Poistenäytteiden haittuvien rasvahappojen (volatile fatty acids, VFA) pitoisuudet koejakson aikana, pystyviivat osoittavat rejektivesimäärän lisäykset ja vaakaa-akselilla olevat punaiset ympyrät syöte-erän vaihtumisen, B: ei rejektivesilisäystä, C: laitosrejektivesi, D: oma rejektivesi

Hyvin toimivassa biokaasuprosessissa VFA:n ja alkaliteetin suhde on 0,25 tai vähemmän (Taavitsainen, Kapuinen & Survo 2002). Poistenäytteiden VFA:n ja alkaliteetin suhde oli keskimäärin kaikilla reaktoreilla 0,04. Korkeimmillaan suhde oli omalla rejektivedellä syötetyllä reaktorilla orgaanisen kuormituksen noston jälkeen tehdyssä analyysissä 0,11. Tästä voidaan päätellä, että reaktorien kuormitus oli sopiva eikä rasvahappoja päässyt kertymään prosessiin. Alkaliteetti- ja VFA-tulokset koejakson ajalta on esitetty liitteessä 3.

5.2.4 Liukoinen COD

Liukoinen COD oli koejakson aikana reaktoreissa 1,6-4,1 g/l (liite 5). Koejakson keskiarvo reaktoreittain oli 2,0 g/l (B), 2,1 g/l (C) ja 2,4 g/l (D). Reaktoreiden COD-pitoisuuksissa ei ollut suuria eroja ennen kolmatta vaihetta, jolloin erot kasvoivat hieman. B-reaktorin liukoinen COD oli 1,7 g/l, C-reaktorin 2,0 g/l ja D-reaktorin 2,6 g/l. Reaktoreiden liukoiset COD-pitoisuudet on esitetty kuviossa 8.

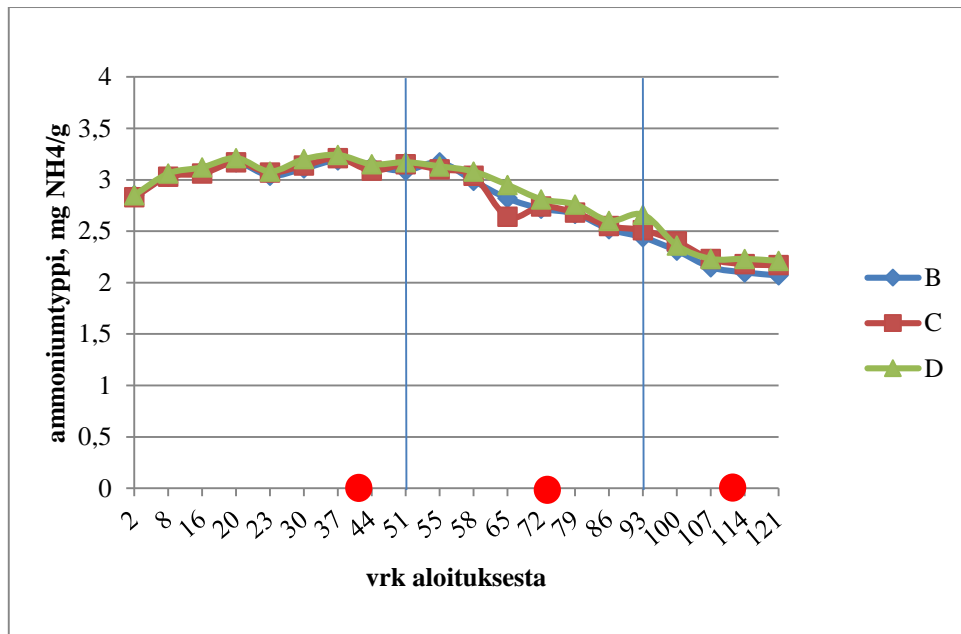


Kuvio 8. Poistenäytteiden liukoinen COD koejakson aikana, pystyviivat osoittavat rejektivesimäärän lisäykset ja vaaka-akselilla olevat punaiset ympyrät syöte-erän vaihtumisen, B: ei rejektivesilisäystä, C: laitosrejektivesi, D: oma rejektivesi

Liukoisen COD:n tulokset ovat matalia eli poistees eivät sisällä paljoa liukoisessa muodossa olevaa orgaanista ainesta. Tämä kertoo prosessien hyvästä tilasta: kaikki hajonnut, liukoistunut orgaaninen aine on hyvin kuluttettu edelleen anaerobisessa hajoamisketjussa. Kolmannen vaiheen lopussa omalla rejektivedellä syötetyn reaktorin poisteen liukoinen COD- pitoisuus alkoi hieman nousta. Reaktorin VFA-pitoisuus oli koholla koejakson loppuvaiheessa, mikä kasvattaa liukoisen COD:n pitoisuutta. Reaktoriin syötetyn oman rejektiveden liukoisen COD:n pitoisuus kasvoi vähäisesti viimeisen koevaiheen aikana, mikä osaltaan saattaa vaikuttaa kyseisen reaktorinpoisteenkin COD- pitoisuuteen.

5.2.5 Ammoniumtyppi ja kokonaistyyppi

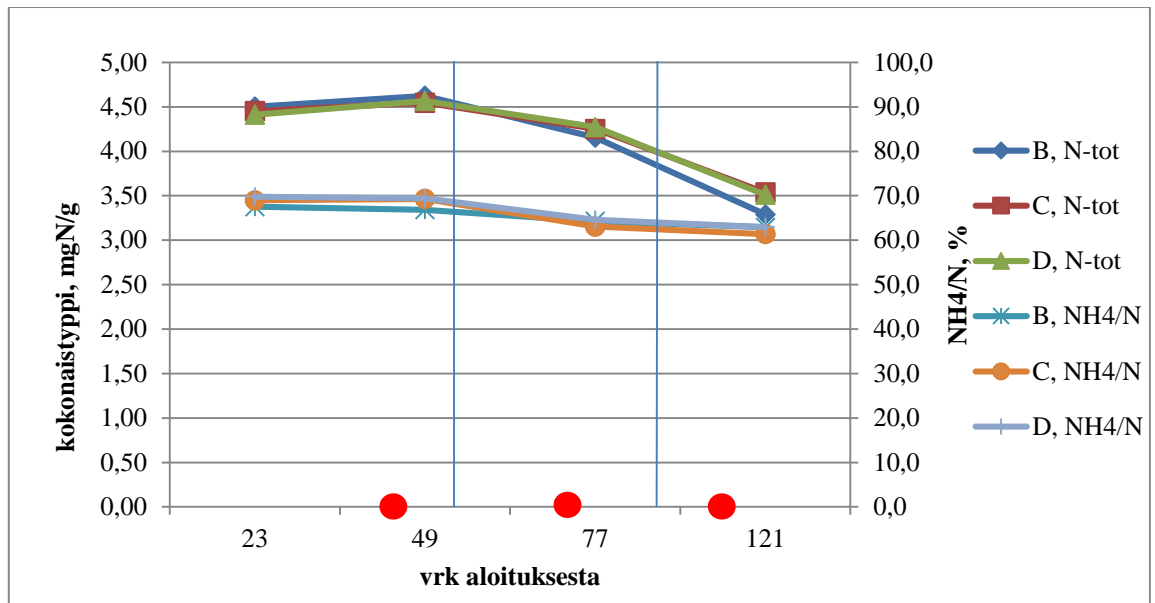
Poistenäytteiden ammoniumtyyppipitoisuus oli ensimmäisessä vaiheessa noin 3 mgNH₄/g, josta pitoisuus alkoi laskea kokeen edetessä. Koejakson lopussa poisteeden ammoniumtyyppipitoisuus oli noin 2 mgNH₄/g. Kuviossa 9 on esitetty ammoniumtyyppitulokset koejakson ajalta.



Kuvio 9. Poistenäytteiden ammoniumtyyppipitoisuus koejakson aikana, pystyviivat osoittavat rejektivesimäärän lisäykset ja vaaka-akselilla olevat punaiset ympyrät syöte-erän vaihtumisen, B: ei rejektivesilisäystä, C: laitosrejektivesi, D: oma rejektivesi

Reaktorien välillä ei näkynyt eroa ammoniumtyypen osalta. Vaikka rejektiveden osuus syötteessä kasvoi ja siten myös syötetty ammoniumtyyppimäärä, pitoisuudet poisteissa laskivat. Samanaikaisesti syötteen TS-pitoisuus laski, mikä aiheuttaa reaktorissa pitoisuuksien laimenemista. Käsitellyn rejektiveden kierrätys ei koejakson aikana ole kerryttänyt prosessiin ammoniumtyyppiä.

Kokonaistyyppi määritettiin poistenäytteistä, jotka oli otettu reaktoreista ennen syötteelle tehtyjä muutoksia. Kokonaistyyppi analysoitiin koejakson aikana yhteensä neljä kertaa, alussa ennen reaktorien kuormituksen nostoa ja aina ennen uutta koevaihetta. Kokonaistyyppipitoisuus oli poisteissa 3,3-4,6 mgN/l. Kuviossa 10 on esitetty reaktoreiden kokonaistyyppitulokset sekä ammoniumtyypen osuus kokonaistypestä. NH₄/N-suhde oli hyvin tasainen reaktoreiden välillä ja pysyi koejakson ajan yli 60 %:ssa. Aluksi suhde oli noin 70 %, mutta laski lähemmäs 60 % rejektivesilisäysten aikana.

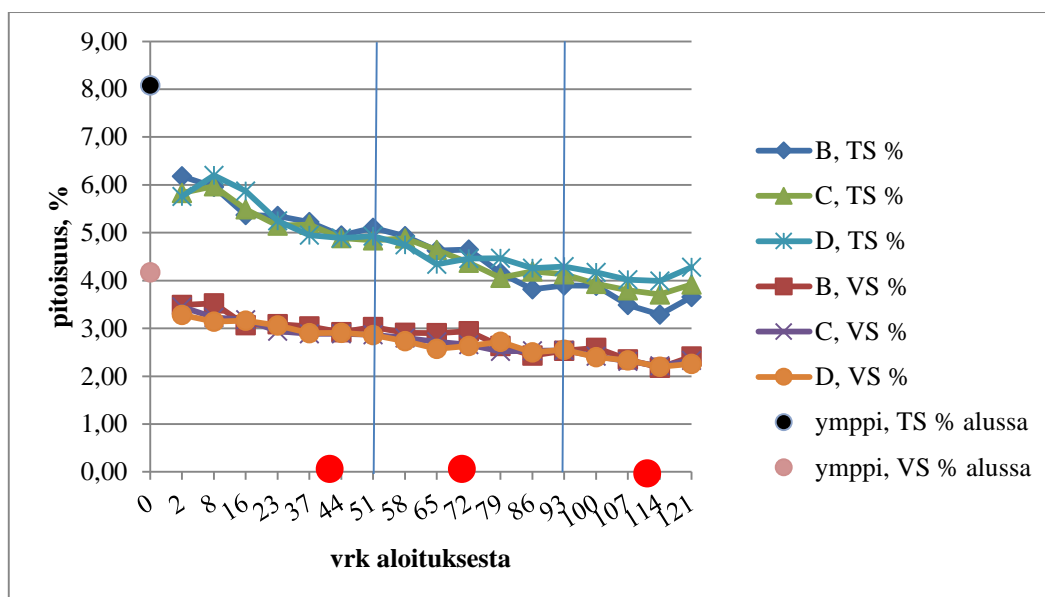


Kuvio 10. Poisteiden kokonaistyyppipitoisuus sekä ammoniumtyypen osuus kokonaistyyppistä eri koevaiheissa, pystyviivat osoittavat rejektivesimäärän lisäykset ja vaak akselilla olevat punaiset ympyrät syöte-erän vaihtumisen, B: ei rejektivesilisäystä, C: laitosrejektivesi, D: oma rejektivesi

Liitteessä 5 on ammoniumtyypen ja kokonaistyyppien analyysitulokset.

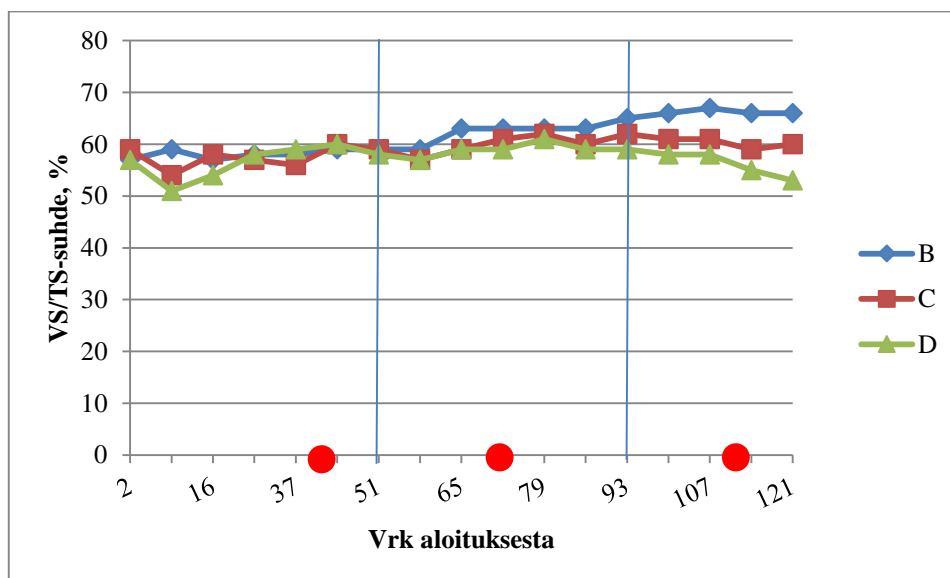
5.2.6 Kuiva-aine ja orgaaninen aines

TS- ja VS-pitoisuudet analysoitiin poisteista kerran viikossa. Poisteiden TS- ja VS- pitoisuuden kehitys on nähtävissä kuviossa 11. TS- ja VS- pitoisuudet ovat reaktoreiden välillä hyvin tasaiset, mutta viimeisessä koevaiheessa rejektivesillä syötetyissä reaktoreissa oli verrokkireaktoria korkeammat TS-pitoisuudet. VS- pitoisuuksissa ei ollut eroa, joten TS- pitoisuutta on voinut nostaa rejektiveden myötä syötteeseen lisätty liuennut kuiva-aines, mikä on kerryttänyt reaktoreihin epäorgaanista hajoamatonta ainesta.



Kuvio 11. Poistenäytteiden kovia-aineen ja orgaanisen aineen pitoisuudet, pystyviivat osoittavat rejektivesimäärän lisäykset ja vaaka-akselilla olevat punaiset ympyrät syöte-erän vaihtumisen, B: ei rejektivesilisäystä, C: laitosrejektivesi, D: oma rejektivesi

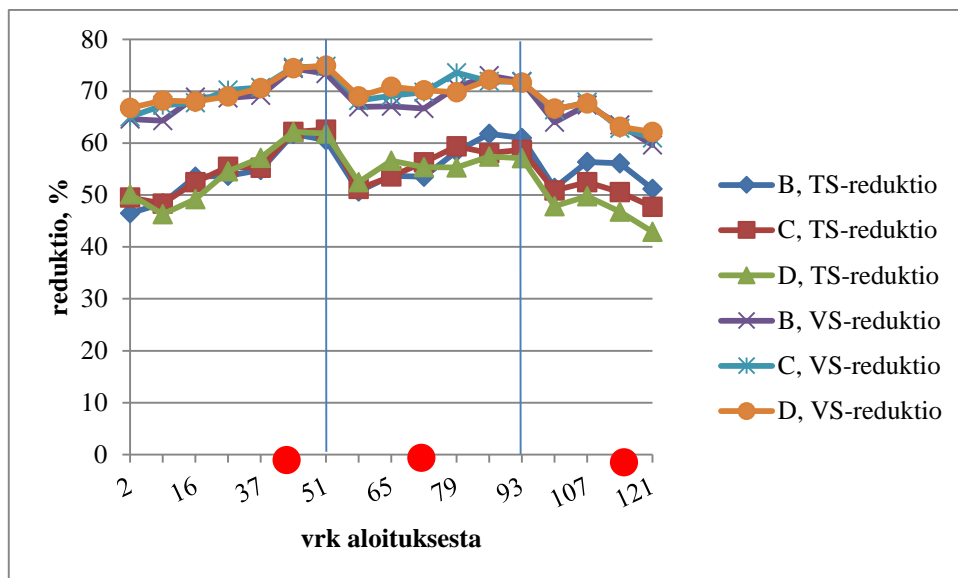
Kuviossa 12 on esitetty reaktoreiden poisteiden VS/TS- suhteet. Rejektivesillä syötettyjen reaktoreiden poisteilla VS/TS- suhde oli koko koejakson ajan noin 60 %. Viimeisessä koevaiheessa, jossa rejektivesilisäys oli suurin ja sitä kautta syötteen TS- pitoisuus matalimmillaan, verokkireaktorin poisteen VS/TS- suhde nousi noin 66 %:iin. Omalla rejektivedellä syötetyn reaktorin poisteen VS/TS- suhde aleni noin 55 %:iin. Rejektiveden käyttö syötessä nostaa reaktorin TS- pitoisuutta (kuvio 11), mikä johtaa VS/TS- suhteen laskuun.



Kuvio 12. Koereaktoreiden VS/TS-suhde, pystyviivat osoittavat rejektivesimäärän lisäykset ja vaaka-akselilla olevat punaiset ympyrät syöte-erän vaihtumisen, B: ei rejektivesilisäystä, C: laitosrejektivesi, D: oma rejektivesi

Kuviossa 13 on esitetty TS- ja VS- reduktiot. Rejektivesilisäykset syötteen ja siten syötteen TS- ja VS- pitoisuuksien laskut näyttävät vaikuttaneen

reduktioihin. Toisessa koevaiheessa reduktiot kasvavat takaisin lähes samalle tasolle kuin ennen rejektivesilisäystä, mutta kolmannessa vaiheessa reduktiot lähtivät laskuun. Laskua tapahtuu kuitenkin kaikilla reaktoreilla, joten rejektiveden kierrätyksellä ei ole vaikutusta siihen, kuinka hyvin orgaaninen aines hajoaa prosessin aikana.



Kuvio 13. Koereaktoreiden TS- ja VS- reduktiot, pystyviivat osoittavat rejektivesimäärän lisäykset ja vaaka-akselilla olevat punaiset ympyrät syöte-erän vaihtumisen, B: ei rejektivesilisäystä, C: laitosrejektivesi, D: oma rejektivesi

Koereaktoreiden TS- ja VS- analyysin tulokset ovat liitteessä 6.

5.2.7 Kaasunkoostumus

Koereaktoreiden kaasunkoostumus mitattiin toisen ja kolmannen koevaiheen lopussa. Taulukoissa 11 ja 12 on kaasunkoostumusmittausten tulokset. Reaktoreiden kaasunkoostumuksissa ei ollut selvää eroa, eikä mittausten välillä ole tapahtunut muutosta. Koejakson loppuvaiheessa tehdyssä mittauksessa metaanipitoisuus on hieman kasvanut ja hiilidioksidi- ja happipitoisuus laskenut, mutta erot ovat muutaman prosenttiyksikön luokkaa. Ensimmäisessä mittauksessa reaktoreiden kaasuissa ei ollut rikkivetyä, mutta toisessa mittauksessa verrokkireaktorin kaasussa oli 0,3 ppm rikkivetyä ja omalla rejektivedellä syötetyn reaktorin kaasussa 1,3 ppm. Pitoisuudet ovat kuitenkin pieniä. Tulosten perusteella voidaan todeta, ettei koejakson aikana rejektiveden käyttö syötteen laimentamiseen vaikuttanut kaasunkoostumukseen.

Taulukko 11. Kaasunkoostumustulokset toisen koevaiheen lopussa

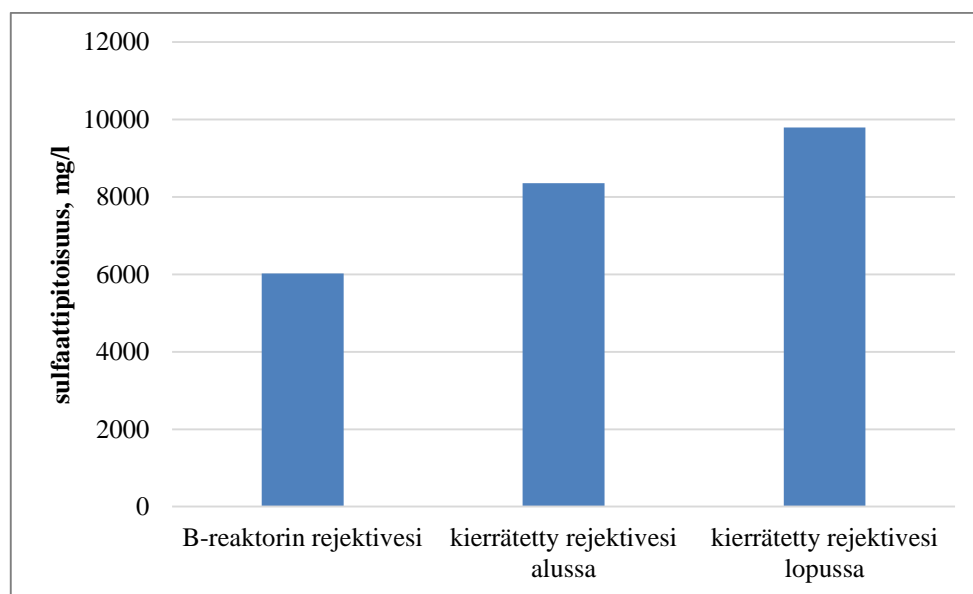
	B	C	D
CH ₄ , %	53,9	53,4	53,1
CO ₂ , %	45,1	46,2	46,2
O ₂ , %	1	0,4	0,6
H ₂ S, ppm	0	0	0

Taulukko 12. Kaasunkoostumustulokset koejakson lopussa

	B	C	D
CH ₄ , %	55,4	56,7	54,4
CO ₂ , %	44,1	42,8	45,3
O ₂ , %	0,5	0,5	0,3
H ₂ S, ppm	0,3	0,0	1,3

5.2.8 Rejektiveden sulfaattipitoisuus

Sulfaattianalyysin tulokset on esitetty kuviossa 14. Analyysin perusteella reaktoripoisteista erotetun nestejakeen sulfaattipitoisuudet ovat melko korkeita ja korkein tulos oli rejektivedessä, joka oli tehty koejakson viimeisellä viikolla. Matalin sulfaattipitoisuus oli verrokkireaktorin rejektivedessä. Tämän perusteella rejektiveden kierrätys kerryttää biokaasureaktoriin sulfaattia. Kaasunkoostumusmittauksissa ei kuitenkaan ilmennyt rikkivetyä. Tämä voi johtua reaktoreiden matalasta sulfaatinpelkistysaktiiviteetista tai sulfidin sitoutumisesta mädätysjäännökseen.



Kuvio 14. Kierrätetyn rejektiveden sulfaattipitoisuus

6 POHDINTA JA JOHTOPÄÄTÖKSET

Koereaktoreille tehtyjen analyysien perusteella ammoniakkistripatun rejektiveden kierrätys prosessivetenä ei heikentänyt biokaasuprosessin tilaan. Rejektiveden käyttö syötteen laimennukseen ei vaikuttanut koereaktoreiden kaasuntuottoihin eikä biokaasunkoostumukseen. Koejakson ensimmäisessä vaiheessa koereaktorit käynnistettiin ja niiden toiminnan annettiin vakiintua. Rejektivesilisäysten jälkeenkin reaktorit toimivat lähes identtisesti.

Koejakso oli pituudeltaan 121 vuorokautta sisältäen käynnistys- ja tasaantumisvaiheen lisäksi kaksi koevaihetta, joiden aikana reaktoreihin syötettiin

rejektivesiä. Rejektivesiä syötettiin reaktoreihin yhteensä 70 vuorokauden ajan. Koevaiheiden kestot jäivät siis melko lyhyiksi, ja tulokset edustavatkin rejektiveden lisäyksen alkuvaihetta, noin 70 vuorokauden jaksoa.

Analyysitulosten perusteella rejektiveden kierrätys nosti hieman poisteen alkaliteetti-, VFA- ja liukoisen COD:n pitoisuuksia. Nämä pitoisuuksien nousut voivat selittyä rejektiveden kierrätyksen lisäksi rejektiveden koostumuksen muutoksella. Poisteen TS- pitoisuus laski kokeen aikana, ja rejektiveden valmistusmenetelmän pysyessä samana kiintoaineen erotus ei ehkä ollut koejakson loppuvaiheessa enää yhtä tehokasta kuin aiemmin. Mahdollinen epäorgaanisen aineksen lisäys syötteeseen rejektiveden mukana on voinut heikentää syötteen hajoamista.

Rejektivesisyötön lisäksi kokeessa oli muuttujana myös syötteen kuiva-ainepitoisuus. Rejektiveden vaikutusta olisi voitu tutkia selvemmin, jos käytetyn syöteseoksen kuiva-ainepitoisuus olisi koejakson aikana pysynyt vakiona, ja rejektivedellä olisi vähitellen korvattu laimennusvettä. Tässä kokeessa oli käytössä biokaasulaitoksella valmiiksi laimennettu biojäte-puhdistamolietesyöteseos, jolloin rejektiveden kierrätysvaikutuksen selvittämiseksi syötteen kuiva-ainepitoisuutta oli laskettava.

Verrokkireaktorin sekä omalla rejektivedellä syötetyn reaktorin poisteista valmistetuista rejektivesistä mitattiin sulfaattipitoisuus. Analyysi ei ollut täysin luotettava rejektivesien ruskean värin takia, mutta rejektivedellä syötetyn reaktorin rejektiveden sulfaattipitoisuus oli kuitenkin kasvanut koejakson aikana. Verrokkireaktorin rejektivedellä pitoisuus oli matalampi. Tämä osoittaisi rejektiveden kierrätyksen kerryttävän sulfaattia, joka saattaa reaktorissa muuntua rikkivedyksi ja inhiboida prosessia sekä hankaloittaa biokaasun hyödyntämistä. Koereaktoreiden biokaasuissa ei tämän koejakson aikana esiintynyt rikkivetyä, mutta rejektivettä kierrätettäessä tulisi kiinnittää erityistä huomiota sulfaatin kerääntymiseen, jottei rikkivetyongelmaa pääse tapahtumaan.

Yhdessä reaktorissa testattiin biokaasulaitoksella, täydessä laitosmittakavassa ammoniakkistripatun rejektiveden lisäystä syötteeseen. Tätä stripattua rejektivettä ei tässä vaiheessa ollut vielä kierrätetty prosessissa. Tulosten perusteella tämän laitosrejektiveden käyttö syötteessä ei eronnut juurikaan vesijohtoveden käytöstä, mutta kierrätysvaikutuksen puuttuessa tulosten arvo on kyseenalainen. Rejektivesitutkimusta jatketaan Bioliike-projektissa ja jatkossa tutkitaan mm. kierrätetyn rejektiveden pH:n vaikutusta prosessiin.

LÄHTEET

- Al Seadi, T., Rutz, D., Prassl, H., Köttner, M., Finsterwalder, T., Volk, S., Janssen, R. 2008. Biogas handbook. University of Southern Denmark Esbjerg.
- Al Seadi, T. 2013. Biogas digestate quality and utilization. Teoksessa Wellinger, A., Murphy, J. & Baxter, D. (toim.) The biogas handbook. Science production and applications. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 267-301.
- Appels, L., Baeyens, J., Degève, J. & Dewil, R. 2008. Principles and potential of the anaerobic digestion of waste-activated sludge. *Progress in Energy and Combustion Science* 34 (2008), 755-781. Viitattu 6.5.2014. Saatavilla Science Direct- tietokannassa:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360128508000312>
- Chen, Y., Cheng, J., Creamer, K. 2007. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresource Technology* 99 (2008), 4044-4064. Viitattu 11.4.2014. Saatavilla Science Direct- tietokannassa:
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852407001563>
- Cropgen. 2007. Publishable Final Activity Report. Renewable energy from crops and argowastes. Viitattu 16.5.2014.
http://www.cropgen.soton.ac.uk/deliverables/CROPGEN_P FAR2007.pdf
- Deublein, D. & Steinhauser, A. 2008. Biogas from Waste and Renewable Resources. Weinheim: WILEY-VCH.
- Gossett, J., McCarty, P., Wilson, J. & Evans, D. 1978. Anaerobic digestion of sludge from chemical treatment. *Journal WPCF*.
- Hobson, P., Wheatley, A. 1993. Anaerobic digestion: modern theory and practice. Essex: Elsevier science publishers ltd.
- Illinois State Water Survey. N.d. Nitrogen Cycles Project. Nitrogen Species. Viitattu 13.5.2014.
<http://www.isws.illinois.edu/nitro/nspecies.asp>
- Kangas, A., Lund, C., Liuksia, S., Arnold, M., Merta, E., Kajolinna, T., Carpén, L., Koskinen, P. & Ryhänen, T. 2011. Energiätehokas lietteenkäsittely. *Suomen ympäristö 17:2011*. Viitattu 29.4.2014.
<https://helda.helsinki.fi/handle/10138/37060>
- Kemira. 2010. Avain puhtaaseen veteen. Viitattu 13.5.2014.
<http://www.kemira.com/fi/Materials/kemira-esite-avain-puhtaaseen-ve-teen.pdf>
- Luostarinen, S., Paavola, T., Ervasti, S., Sipilä, I. & Rintala, J. 2011. Lannan ja muun eloperäisen materiaalin käsittelyteknologiat. MTT Raportti 27. Viitattu 13.5.2014.

<http://jukuri.mtt.fi/bitstream/handle/10024/438229/mtrraportti27.pdf?sequence=1>

Laitinen, J., Nieminen, J., Saarinen, R. & Toivikko, S. 2014. Paras käyttökelpoinen tekniikka (BAT): Yhdyskuntien jätevedenpuhdistamot. Suomen ympäristö 3:2011. Viitattu 29.4.2014.

<https://helda.helsinki.fi/handle/10138/43199>

Lehtomäki, A., Paavola, T., Luostarinen, S., Rintala, J. Biokaasusta energiaa maatalouteen – raaka-aineet, teknologiat ja lopputuotteet. Jyväskylän yliopiston Bio- ja ympäristötieteiden laitoksen tiedonantoja 85.

Mata-Alvarez, J., Macé, S & Labrés, P. 2000. Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives. *Bioresource Technology* 74 (2000), 3-16. Viitattu 29.3.2014. Saatavissa Science Direct- tietokannassa:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S096085240000023>

Mata-Alvarez, J. 2003. Fundamentals of the anaerobic digestion process. Teoksessa Mata-Alvarez, J. (toim.) *Biomethanization of the Organic Fraction of Municipal Solid Wastes*. Lontoo: IWA Publishing, 1-20.

Ofverstrom, S., Dauknys, R. & Sapkaite, I. 2011. The effect of iron salt on anaerobic digestion and phosphate release to sludge liquor. *Science: Future of Lithuania* 3 (5). 123-126. Viitattu 29.4.2014.

<http://www.mla.vgtu.lt/index.php/mla/article/view/mla.2011.097>

Rajagopal, R., Massé, D. & Singh, G. 2013. A critical review on inhibition of anaerobic digestion process by excess ammonia. *Bioresource Technology* 143 (2013), 632-641. Viitattu 25.3.2014. Saatavissa Science Direct-tietokannassa:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852413009498>

Räsänen, K. 9.5.2014. Rejektiveden kierrätys. Taru Heinonen. [Sähköpostiviesti]. Viitattu 9.5.2014.

Sarlin, V. 2014. Biokaasuprosessin tutkiminen laboratoriomittakaavan jatkuvatiloisilla reaktoreilla – Lisätyn typen vaikutus ammoniakki-inhibiton kehittymiseen reaktoreissa. Turun ammattikorkeakoulu. Bio-, elintarvike- ja laboratoriotekniikka. Biotekniikka. Opinnäyetyö.

Taavitsainen, T., Kapuinen, P. & Survo, K. 2002. MaLLa -hankkeen loppuraportti: Maatalouden lietteiden ja lantojen keskitetyn käsittelyn mallinnus. Pohjois-Savon ammattikorkeakoulu. Viitattu 7.5.2014.

http://portal.savonia.fi/img/amk/sisalto/teknologia_ja_ymparisto/ymparistotekniikka/Malla_loppuraportti.pdf

Wirthensohn, T., Waeger, F., Jelinek, L. & Fuchs, W. 2009. Ammonium removal from anaerobic digester effluent by ion exchange. *Water Science*

& Technology. Viitattu 8.4.2014. Saatavissa EBSCO Academic Search Elite- tietokannassa:

<http://web.a.ebscohost.com.ezproxy.hamk.fi:2048/ehost/detail?vid=6&sid=fbe30f31-c668-4676-ab73-8d696e1203cc%40sessionmgr4001&hid=4104&bdata=JnNpdGU9ZW9vc3QtbGl2ZQ%3d%3d#db=afh&AN=43181524>

Wäger-Baumann, F. 2011. Physical and Biological Methods for the Treatment of the Liquid Fraction of Anaerobic Digester Effluent. IFA-Tulln University of Natural Resources and Applied Life Sciences. Institute for Environmental Biotechnology. Viitattu 7.5.2014.

https://zidapps.boku.ac.at/abstracts/oe_list.php?paID=3&paSID=8522&paSF=-1&paCF=0&paLIST=0&language_id=DE

Zandvoort, M. H., van Hullebusch, E. D., Feroso, F. G. & Lens, P. N. 2006. Trace Metals in Anaerobic Granular Sludge Reactors: Bioavailability and Dosing strategies. Weinheim: WILEY-VCH.

KAASUNTUOTOT

vrk aloituksesta	B			C			D		
	kaasu- lukema	l/d	l/kgVS	kaasu- lukema	l/d	l/kgVS	kaasu- lukema	l/d	l/kgVS
1	22,4	22,4	1116,7	20,6	20,6	1027,4	22,7	22,7	1132,4
2	45,8	23,4	1167,4	41,5	20,8	1039,2	45,6	22,9	1141,7
5	79,6	11,3	563,0	68,8	9,1	455,8	78,2	10,9	542,3
6	90,4	10,7	535,7	77,0	8,1	405,2	88,8	10,6	526,6
7	107,3	16,9	844,2	91,3	14,4	717,1	105,6	16,8	839,1
8	125,5	18,2	909,3	107,3	15,9	794,8	123,9	18,3	914,2
12	162,1	9,1	456,2	146,3	9,8	487,2	163,1	9,8	489,8
13	173,4	11,3	565,5	159,1	12,8	640,6	175,7	12,6	629,1
14	188,2	14,8	740,8	174,5	15,4	769,2	191,1	15,4	768,1
15	204,2	15,9	796,1	191,4	16,9	842,1	207,2	16,0	800,3
16	221,3	17,1	851,7	208,1	16,7	831,1	223,7	16,6	826,4
19	251,9	10,2	339,3	239,4	10,4	346,9	253,2	9,8	326,9
20	269,3	17,4	579,6	258,1	18,7	622,2	272,2	19,0	629,8
21	292,0	22,5	748,1	280,3	22,1	733,3	294,4	22,1	733,8
22	314,9	22,9	762,1	303,8	23,5	780,3	316,8	22,4	744,2
23	334,0	19,1	633,6	321,6	17,8	591,1	334,9	18,1	601,5
26	373,4	13,1	436,4	361,9	13,4	446,7	373,4	12,8	426,4
27	391,8	18,5	614,7	381,2	19,3	640,9	392,7	19,3	640,8
28	414,2	22,3	739,5	403,4	22,2	736,2	415,2	22,5	746,7
29	437,4	23,1	768,3	426,7	23,2	771,0	438,4	23,1	767,7
30	460,7	23,5	782,2	449,8	23,3	772,7	461,6	23,4	778,0
33	496,0	11,7	389,9	483,3	11,2	371,6	495,3	11,2	372,3
34	513,7	17,6	585,0	492,6	9,2	304,7	512,7	17,3	574,3
36	551,3	18,8	625,7	536,1	21,8	725,2	550,9	19,2	637,3
37	571,4	20,1	667,4	558,3	22,2	736,5	571,9	21,0	696,5
41	617,9	11,6	386,6	604,9	11,7	387,7	572,1		
42	636,4	18,5	614,2	624,0	19,0	631,9	591,2	19,1	633,7
43	660,6	24,2	809,4	648,5	24,6	819,6	615,1	24,0	801,8
44	683,4	22,7	759,2	672,4	23,8	794,3	639,1	23,8	794,1
47	729,4	15,4	512,9	717,6	15,1	504,1	682,3	14,5	482,8
48	751,0	21,5	718,6	739,0	21,3	712,0	704,0	21,6	721,5
49	775,1	24,1	803,3	762,5	23,5	785,1	720,9	16,9	563,3
50	800,6	25,5	850,2	788,5	25,9	864,4	746,8	25,9	863,7
51	827,0	26,3	877,1	815,3	26,8	893,4	773,7	26,8	894,8
54	868,7	14,0	466,9	858,3	14,4	481,1	813,5	13,3	445,3
55	891,5	22,5	750,7	881,3	22,7	758,9	836,5	22,7	757,5
56	918,3	26,8	893,0	907,8	26,5	883,4	862,9	26,4	881,0
57	946,7	28,5	950,9	936,3	28,5	949,8	890,2	27,3	910,8
58	974,8	28,1	937,2	964,3	28,1	937,9	917,3	27,1	905,5

vrk aloituksesta	B			C			D		
	kaasu- lukema	l/d	l/kgVS	kaasu- lukema	l/d	l/kgVS	kaasu- lukema	l/d	l/kgVS
62	1034,3	21,2	707,1	1024,7	21,6	720,0	975,8	21,1	703,4
63	1059,5	25,3	843,7	1050,7	26,0	869,6	1001,1	25,3	845,3
64	1086,4	26,8	896,1	1078,1	27,3	912,2	1027,3	26,2	873,7
65	1113,9	27,7	926,0	1106,0	28,1	938,2	1053,8	26,7	890,1
68	1153,3	13,1	437,5	1145,7	13,2	441,2	1090,0	12,0	401,5
69	1174,4	21,0	700,4	1167,8	22,1	736,2	1111,6	21,6	720,9
70	1200,5	26,1	871,4	1194,9	27,1	906,0	1138,1	26,5	884,3
71	1228,5	28,1	936,8	1223,1	28,3	943,9	1165,6	27,5	919,6
72	1257,5	29,2	973,5	1252,2	29,2	974,9	1193,2	27,8	927,0
75	1294,2	12,2	406,7	1288,2	11,9	398,4	1226,7	11,1	370,6
76	1308,8	14,7	489,6	1306,8	18,8	627,6	1239,3	12,7	424,1
77	1334,7	25,9	863,6	1330,8	24,0	800,0	1266,1	26,8	894,0
78	1358,7	23,9	796,1	1354,6	23,6	787,5	1290,4	24,1	803,3
79	1383,0	24,5	816,1	1378,8	24,4	812,6	1314,2	24,0	800,7
82	1419,0	12,0	399,6	1415,1	12,1	403,5	1349,9	11,9	396,5
83	1438,2	19,2	641,4	1435,4	20,3	677,4	1368,8	18,9	632,2
84	1461,6	23,4	780,5	1458,9	23,5	785,1	1392,0	23,2	775,3
85	1485,7	24,2	808,1	1483,5	24,7	824,2	1415,3	23,4	779,4
86	1509,6	23,8	795,4	1508,7	25,2	839,4	1439,0	23,6	786,9
89	1546,2	12,2	406,7	1544,8	12,0	401,3	1473,0	11,4	379,0
90		18,3	610,3		20,4	680,3		17,8	592,3
91	1574,9	21,8	727,1	1575,0	23,5	783,5	1502,3	22,7	758,4
92	1597,8	22,9	765,5	1599,0	24,1	804,2	1525,0	22,7	758,4
93	1616,3	24,2	805,8	1618,3	24,8	826,2	1543,3	23,8	793,8
96	1652,2	12,0	399,0	1654,7	12,1	404,2	1575,4	10,7	356,7
97	1670,5	18,3	610,3	1673,6	18,9	629,5	1593,2	17,8	592,8
98	1692,5	22,1	738,6	1696,3	22,9	764,1	1614,8	21,8	726,7
99	1715,0	22,4	747,8	1719,6	23,2	774,5	1636,9	22,0	734,1
100	1737,9	22,9	766,2	1743,1	23,5	786,1	1659,0	22,2	739,8
103	1773,9	12,0	399,9	1778,6	11,8	394,2	1690,6	10,5	351,3
104	1787,1	13,3	444,7	1796,0	17,6	587,9	1702,7	12,2	407,3
105	1810,9	23,6	788,0	1818,6	22,4	747,7	1727,0	24,1	804,1
106	1833,9	23,0	768,0	1842,5	23,8	795,0	1751,5	24,4	815,2
107	1857,9	24,3	811,5	1866,8	24,6	822,9	1776,2	25,0	835,0
110	1896,4	12,9	429,3	1905,0	12,8	426,3	1812,1	12,0	401,4
111	1915,1	18,3	611,7	1924,3	18,9	631,8	1831,1	18,6	621,8
112	1937,3	22,3	744,0	1947,2	23,0	768,5	1853,9	22,8	762,1
113	1957,7	20,3	677,3	1968,0	20,7	688,5	1873,7	19,7	656,9
114	1978,8	21,1	703,1	1989,5	21,6	719,3	1890,7	17,0	567,5
117	2014,0	11,7	390,9	2023,9	11,4	381,1	1924,9	11,4	379,4
118	2029,5	15,6	519,5	2040,5	16,7	556,7	1940,4	15,6	518,9
119	2046,8	17,3	576,6	2059,0	18,4	614,9	1955,6	15,2	507,2
120	2066,5	19,9	662,1	2079,0	20,2	673,5	1974,5	19,0	634,2
121	2087,0	20,3	675,1	2100,3	21,1	702,8	1993,9	19,3	642,8

PH-TULOKSET

vrk aloituksesta	B	C	D	vrk aloituksesta	B	C	D
0	7,87	7,88	7,77	61	7,91	8,08	8,05
1	7,92	7,96	7,9	62	7,92	7,97	8,11
2	7,97	7,94	7,92	63	7,82	8,02	8,09
5	8,09	7,99	7,91	64	7,82	8,02	8,09
6	7,82	7,96	7,99	65	7,98	8,02	8,07
7	8,05	8,08	8,05	69	7,77	7,85	7,93
8	8,11	8,12	8,19	70	7,74	7,82	7,86
12	8,14	7,97	7,82	71	8,03	8,06	8,16
13	8,01	8,03	7,87	72	7,93	8,12	8,09
14	7,97	8,23	8,02	75	7,84	7,94	7,94
15	8	8,03	8,08	76	7,99	8,07	8,07
16	8,03	8,12	8,03	77	7,88	7,88	8,11
19	7,83	7,88	7,89	78	7,93	8	8,04
20	8,01	7,98	8,02	79	7,76	7,9	7,88
21	7,86	8,06	7,92	82	7,73	7,82	7,85
22	7,96	7,85	7,9	83	7,83	7,89	7,91
23	7,86	8	7,78	84	7,88	7,89	7,93
26	7,98	7,97	7,99	85	7,93	7,93	7,92
30	7,92	8,06	8,04	86	7,86	8,01	8,05
33	7,82	7,87	8,03	89	7,79	7,87	7,99
34	7,86	7,87	7,91	90	7,81	7,96	8,02
36	7,91	7,96	8,05	91	7,87	7,99	7,94
37	7,9	7,98	7,99	92	7,9	7,9	8,07
41	7,88	7,88	7,9	93	7,8	7,83	8,01
42	7,89	7,96	7,93	96	7,83	7,87	8,01
43	8,02	7,95	8,03	97	7,73	7,85	7,88
44	8,33	8,31	8,32	98	7,81	7,95	8
47	7,71	7,95	7,96	99	7,82	7,85	8,04
48	8,02	8,02	7,95	100	7,81	7,96	7,96
49	8,06	8,18	8,23	103	7,76	7,83	7,92
50	7,92	8,13	8,1	104	7,75	7,81	7,85
51	7,91	7,97	8,03	105	7,8	7,79	7,92
55	8,03	8,01	7,99	106	7,77	7,88	8,07
56	7,89	8,11	8,03	107	7,79	7,89	8,02
57	7,82	7,83	7,92	111	7,77	7,87	7,97
58	8,05	8,05	8,04	112	7,7	7,83	7,96
61	7,91	8,08	8,05	113	7,74	7,86	8,02
62	7,92	7,97	8,11	114	7,76	7,91	8,05
63	7,82	8,02	8,09	117	7,72	7,85	7,9
64	7,82	8,02	8,09	118	7,76	7,89	7,97
65	7,98	8,02	8,07	119	7,62	7,81	7,93
69	7,77	7,85	7,93	120	7,7	7,87	8,04
70	7,74	7,82	7,86	121	7,74	7,86	8,03

ALKALITEETTI- JA VFA- TULOKSET

vrk aloituksesta	B				C				D						
	Alkaliteetti, mg CaCO ₃ /l	keski- hajonta	VFA, mg/l	keski- hajonta	VFA/Alk.- suhde	Alkaliteetti, mg CaCO ₃ /l	keski- hajonta	VFA, mg/l	keski- hajonta	VFA/Alk.- suhde	Alkaliteetti, mg CaCO ₃ /l	keski- hajonta	VFA, mg/l	keski- hajonta	VFA/Alk.- suhde
2	9004,3		456,2	3	0,05					-	8990,4		424,2	24,1	0,05
8	9067,6	47,6	365,4	36,6	0,04	9081	177,1	415,50	17,2	0,05	8061,6	14,7	285,9	6,8	0,04
16	10424,8	61,6	299,4	11,7	0,03	9485,5	15,1	289,9	10,5	0,03	8705,9	205,4	167,8	13,4	0,02
20	10482,9	47,9	387,2	10,2	0,04	8647,3	202,0	227,7	73,3	0,03	8399,4	277,3	329,8	24,9	0,04
23	9369,8	47,3	690,2	64,4	0,07	9593	197,2	832,3	25,8	0,09	10395,8	226	1104,6	17,3	0,11
30	10294,1	68,5	329,5	16,9	0,03	10415,1	47,9	348,2	6,6	0,03	10303,8	68,5	341,9	19,8	0,03
37	10686,3	20,5	357,5	21,3	0,03	10681,5	27,4	351,3	78,4	0,03	13886,9		342,7		0,02
44	11569,6	24,0	818,6	68,9	0,07	11654,5	48,0	632,7		0,05	11146,4	318,4	873,6	33,9	0,08
51	12327,7	88,0	489	38,5	0,04	11189,4	70,4	433,4	9,7	0,04	12158	72	505,4	13,5	0,04
55	12135,3	120,0	480,9	8	0,04	12186,3	48,0	437,5	39,1	0,04	11982,6	304	444,2		0,04
58	10297,2	7,2	429,3	9,4	0,04	10264,7	325,5	444,7	80	0,04	10890,4	401,5	450,3	13,2	0,04
65	9923,5	161,3	369	2,9	0,04	10773,8	7,2	359,8	1,3	0,03	11255,4	57,4	373	32,2	0,03
72	9778	99,0	371,2	1	0,04	10641,9	21,5	339,3	6,4	0,03	11316,2	14,3	359,7	7,2	0,03
79	9916,8	119,1	403,4	3,7	0,04	10816,2	129,9	360,5	11,6	0,03	11760,1	21,6	393,8	7,6	0,03
86	9838,2	233,1	378,7	14,1	0,04	11015,2	108,2	362,4	1,8	0,03	11943,8	310,3	403,7		0,03
93	9545,8	47,6	306	8,5	0,03	10994,8	108,2	373	2,9	0,03	12285,6	0	396,5	5,6	0,03
97	9544,3	36,8	356,2	6,9	0,04	11183,6	129,9	379,7	9,5	0,03	12510,1	28,9	432,8	8,6	0,03
100	8654,9	87,0	283,60	12,5	0,03	10451,3	172,6	360,3	12,50	0,03	11647,3	276,1	407,4	16,3	0,03
107	8274,1	55,2	227,10	67,9	0,03	10451,3	89,8	323,8	9,10	0,03	12330,7	41,4	482,1	4,1	0,04
114	8009,3	61,8	171,70	2,5	0,02	10467,1	35,5	306,9	4,50	0,03	13105,2	0	621,5	1,1	0,05
118	8151,1	36,2	177,70	1	0,04	10783,7	14,2	307,40	5,1	0,03	13637,9	14,2	509,2	83,7	0,04
121	7796,3	39,1	172,5	6,4	0,04	10597,7	92,4	314,7	21,2	0,03	13698,2	56,9	449,4	13,7	0,03

COD- TULOKSET

vrk aloituksesta	laimennos- kerroin	B				C				D			
		mittausarvot		keskiarvo	tulos, g/l	mittausarvot		keskiarvo	tulos, g/l	mittausarvot		keskiarvo	tulos, g/l
2	10	281	287	284	2,8	287	283	285	2,9	302	298	300	3
8	10	270	-	270	2,7	411	-	411	4,1	222	-	222	2,2
16	5	415	-	415	2,1	396	-	396	2,0	428	-	428	2,1
20	5	441	-	441	2,2	419	-	419	2,1	462	-	462	2,3
23	5	500	-	500	2,5	483	-	483	2,4	562	-	562	2,8
30	5	419	-	419	2,1	394	-	394	2,0	451	-	451	2,3
37	5	371	-	371	1,9	429	-	429	2,1	429	-	429	2,1
44	5	396	-	396	2,0	-	-	-	-	579	-	579	2,9
51	5	398	-	398	2,0	385	-	385	1,9	437	-	437	2,2
55	5	368	-	368	1,8	383	-	383	1,9	425	-	425	2,1
58	5	381	-	381	1,9	367	-	367	1,8	402	-	402	2,0
65	5	395	-	395	2,0	392	-	392	2,0	403	-	403	2,0
72	5	379	-	379	1,9	384	-	384	1,9	424	-	424	2,1
79	5	378	-	378	1,9	363	-	363	1,8	441	-	441	2,2
86	5	387	-	387	1,9	354	-	354	1,8	422	-	422	2,1
93	5	350	-	350	1,8	388	-	388	1,9	407	-	407	2,0
97	5	336	-	336	1,7	397	-	397	2,0	432	-	432	2,2
100	5	358	-	358	1,8	389	-	389	1,9	476	-	476	2,4
107	5	341	344	342,5	1,7	383	386	384,5	1,9	501	501	501	2,5
114	5	324	329	326,5	1,6	403	398	400,5	2,0	604	599	601,5	3,0
118	5	336	335	335,5	1,7	398	398	398	2,0	540	532	536	2,7
121	5	325	330	327,5	1,6	417	409	413	2,1	567	571	569	2,8

AMMONIUM- JA KOKONAISTYPPITULOKSET

vrk aloituksesta	B, mgNH ₄ /g	C, mgNH ₄ /g	D, mgNH ₄ /g
2	2,85	2,83	2,85
8	3,03	3,03	3,06
16	3,09	3,06	3,12
20	3,17	3,17	3,21
23	3,04	3,07	3,08
30	3,11	3,14	3,2
37	3,19	3,21	3,24
44	3,13	3,09	3,15
51	3,09	3,15	3,17
55	3,17	3,1	3,13
58	2,99	3,04	3,08
65	2,82	2,64	2,95
72	2,72	2,74	2,81
79	2,67	2,68	2,76
86	2,52	2,55	2,6
93	2,44	2,51	2,66
100	2,31	2,4	2,36
107	2,15	2,23	2,23
114	2,1	2,18	2,23
121	2,07	2,17	2,21

vrk aloituksesta	B, mgN/g	C, mgN/g	D, mgN/g
23	4,50	4,45	4,41
49	4,62	4,55	4,57
77	4,15	4,25	4,27
121	3,29	3,54	3,51

TS- JA VS- ANALYYSIN TULOKSET

vrk aloituksesta	B				C				D						
	TS %	VS %	VS/TS- suhde	TS- reduktio	VS- reduktio	TS %	VS %	VS/TS- suhde	TS- reduktio	VS- reduktio	TS %	VS %	VS/TS- suhde	TS- reduktio	VS- reduktio
2	6,18	3,49	0,57	0,46	0,65	5,83	3,45	0,59	0,50	0,65	5,76	3,28	0,57	0,50	0,67
8	5,96	3,52	0,59	0,48	0,64	5,97	3,23	0,54	0,48	0,67	6,20	3,14	0,51	0,46	0,68
16	5,37	3,07	0,57	0,54	0,69	5,49	3,18	0,58	0,52	0,68	5,87	3,16	0,54	0,49	0,68
23	5,35	3,09	0,58	0,54	0,69	5,15	2,94	0,57	0,55	0,70	5,25	3,06	0,58	0,55	0,69
37	5,22	3,04	0,58	0,55	0,69	5,17	2,89	0,56	0,55	0,71	4,95	2,90	0,59	0,57	0,71
44	4,94	2,92	0,59	0,62	0,74	4,89	2,89	0,60	0,62	0,75	4,89	2,91	0,60	0,62	0,74
51	5,10	3,03	0,59	0,61	0,73	4,84	2,87	0,59	0,63	0,75	4,93	2,86	0,58	0,62	0,75
58	4,93	2,91	0,59	0,51	0,67	4,88	2,80	0,57	0,51	0,68	4,75	2,73	0,57	0,53	0,69
65	4,63	2,90	0,63	0,54	0,67	4,64	2,72	0,59	0,54	0,69	4,34	2,57	0,59	0,57	0,71
72	4,65	2,94	0,63	0,54	0,67	4,37	2,66	0,61	0,56	0,70	4,46	2,63	0,59	0,55	0,70
79	4,16	2,63	0,63	0,58	0,71	4,06	2,52	0,62	0,59	0,74	4,47	2,72	0,61	0,55	0,70
86	3,82	2,43	0,63	0,62	0,73	4,19	2,53	0,60	0,58	0,72	4,26	2,50	0,59	0,57	0,72
93	3,90	2,53	0,65	0,61	0,72	4,13	2,54	0,62	0,59	0,72	4,29	2,55	0,59	0,57	0,72
100	3,89	2,59	0,66	0,51	0,64	3,93	2,42	0,61	0,51	0,66	4,17	2,40	0,58	0,48	0,67
107	3,49	2,35	0,67	0,56	0,67	3,80	2,31	0,61	0,53	0,68	4,02	2,33	0,58	0,50	0,68
114	3,29	2,18	0,66	0,56	0,63	3,71	2,22	0,59	0,51	0,63	3,99	2,20	0,55	0,47	0,63
121	3,66	2,41	0,66	0,51	0,60	3,92	2,33	0,60	0,48	0,61	4,28	2,26	0,53	0,43	0,62