



SAVONIA

■ OPINNÄYTETYÖ - AMMATTIKORKEAKOULUTUTKINTO
TEKNIIKAN JA LIIKENTEEN ALA

PILOT-MITTAKAAVAN UASB- LAITTEISTON TESTAUS JA YLÖSAJO SAVON SELLUN LAUH- DEVEDELLÄ

TEKIJÄ: Olli Torvinen

Koulutusala Tekniikan ja liikenteen ala			
Koulutusohjelma Ympäristötekniikan koulutusohjelma			
Työn tekijä Olli Torvinen			
Työn nimi Pilot-mittakaavan UASB-laitteiston testaus ja ylösajo Savon Sellun lauhdevedellä			
Päiväys	17.5.2016	Sivumäärä/Liitteet	62/2
Ohjaajat Projektinsiinööri Maarit Janhunen ja projektinsiinööri Arja Ruokojärvi			
Toimeksiantaja/Yhteistyökumppani Savonia-ammattikorkeakoulu/Savon Sellu Oy			
Tiivistelmä			
<p>Tämä opinnäytetyö tehtiin Savonia-ammattikorkeakoululle, jonka toiminta koostuu opetus- ja TKI- eli tutkimus-, kehitys- ja innovaatiotoiminnasta. Yhteistyökumppanina toimi Savon Sellu Oy, joka valmistaa aallotus- eli fluting-kartonkia. Työ liittyy METVI-hankkeeseen (EURA 2014/2028/09 02 01 01/2015/PSL), jossa tutkitaan metsäteollisuuden jätevesien energiatehokasta esikäsitteilyä. Tämän opinnäytetyön tavoitteena oli toteuttaa pilot-mittakaavan UASB-laitteiston testaus ja ylösajo Savon Sellun lauhdevesillä sekä tehdä kirjallinen raportti ylösajon tuloksista.</p> <p>Opinnäytetyön teoriaosuudessa käytiin läpi biokaasun tuotantoa UASB-tekniikan näkökulmasta sekä perehdyttiin syvemmin itse UASB-laitteiston toimintaan. Tämä tapahtui tutkimalla aiheeseen liittyviä tieteellisiä julkaisuja ja UASB-laitteistolla aiemmin tehtyjä kokeita. Työn kokeellinen osuus suoritettiin Savon Sellun alueelle rakennetulla UASB-laitteistolla. Laitteistoa operoitiin säätämällä anaerobiprosessiin vaikuttavia tekijöitä, hyödyntäen aiempia kokeita sekä kyseisen laitteiston toiminnasta saatua tietoa. Prosessin toimivuutta kartoitettiin myös viikoittaisilla näytteenottoilla ja niistä tehdyillä laboratorioanalyysillä. Ylösajon lopuksi raporttoitiin laitteiston toiminnasta, tehdyistä havainnoista ja laboratoriomittausten tuloksista.</p> <p>Opinnäytetyön tuloksina saatiin kirjallinen raportti ja kokemuksesta tietoa UASB-laitteiston toiminnasta, joita voidaan hyödyntää Savon Sellun pilotoinnissa suoritettavassa varsinaisessa koeajossa sekä muiden vastaavien laitteistojen operoinnissa.</p>			
Avainsanat metsäteollisuus, lauhdevesi, UASB-tekniikka, biokaasu, anaerobinen hajoaminen			

Field of Study Technology, Communication and Transport			
Degree Programme Degree Programme in Environmental Technology			
Author Olli Torvinen			
Title of Thesis Testing and Start-Up of Pilot Scale UASB Equipment with Savon Sellu's Condensation Waters			
Date	17 May 2016	Pages/Appendices	62/2
Supervisor Ms Maarit Janhunen, Project Engineer & Ms Arja Ruokojärvi, Project Engineer			
Client Organisation/Partner Savonia University of Applied Sciences/Savon Sellu Oy			
<p>Abstract</p> <p>This thesis was made for Savonia University of Applied Sciences, whose area of operation consists of education and RDI which stands for research, development and innovation. The cooperation partner was Savon Sellu Ltd., who produces fluting board. This thesis is part of the METVI project (EURA 2014/2028/09 02 01 01/2015/PSL) where energy efficient pretreatment of forest industry's wastewaters is researched. The aim of this thesis was to execute the testing and start-up of a pilot scale UASB equipment with Savon Sellu's condensation waters and to make a written report from the results of the start-up.</p> <p>In the theory part of this thesis biogas production from the point of view of the UASB technology and the operation of the UASB equipment was reviewed. This took place by investigating scientific publications related to the subject and also investigating previously made tests with UASB equipment. The experimental part of the thesis was carried out with UASB equipment that was built in Savon Sellu's area. The equipment was operated by regulating factors that affects the anaerobic process by utilizing information received from previous tests. Also weekly sampling and laboratory analyses for monitoring the functionality of the process were carried out. At the end of the start-up the operation of equipment, the perceptions made throughout the start-up and the results of laboratory analyses were reported.</p> <p>As a result of this thesis, a written report and experimental knowledge from the operation of the UASB equipment was received. The content of this thesis can be utilized in the actual pilot test drive which will be carried out in Savon Sellu after the start-up of the UASB equipment and also in operation of other corresponding equipment.</p>			
Keywords forest industry, condensation water, UASB technology, biogas, anaerobic digestion			

ESIPUHE

Kiitän Savonia-ammattikorkeakoulua kiinnostavasta opinnäytetyön aiheesta sekä mahdollisuudesta työskennellä heidän palveluksessaan. Erityisesti haluan kiittää Maarit Janhusta ja Arja Ruokojärveä työni ohjauksesta. Lisäksi haluan kiittää Tero Kuhmosen varsinkin työn kokeelliseen osuuteen tuomaa käytännön osaamista.

Haluan kiittää myös Savonian ympäristötekniikan henkilökuntaa hyvästä työilmapiiristä sekä Savon Sellun henkilökuntaa tehokkaasta toiminnasta ja sujuvasta kommunikaatiosta.

Kuopiossa 17.5.2016

Olli Torvinen

SISÄLTÖ

1	JOHDANTO	8
2	SAVON SELLU JA PUHDISTAMO	9
3	SAVON SELLUN PILOTOINNIN TARVE	10
4	BIOKAASUN TUOTANTO	12
4.1	Biokaasun koostumus ja ominaisuudet	12
4.2	Biokaasuprosessi.....	13
4.2.1	Hydrolyysi eli orgaanisen aineen hajoaminen yksinkertaisemmiksi yhdisteiksi.....	14
4.2.2	Happokäyminen eli asidogeneesi ja etikkahapon muodostuminen eli asetogeneesi	14
4.2.3	Metaanin muodostuminen eli metanogeneesi	15
4.2.4	Sulfaatinpelkistäjäbakteerit	16
4.3	Biokaasuprosessin olosuhteet ja parametrit	18
4.3.1	Anaerobiset olosuhteet	18
4.3.2	Lämpötila	18
4.3.3	pH.....	18
4.3.4	Orgaaninen kuormitus (OLR, Organic Loading Rate).....	19
4.3.5	Hiilen ja typen suhde.....	20
4.3.6	Viipymäaika (HRT, Hydraulic Retention Time)	20
4.3.7	Reaktorin olosuhteet	21
4.4	Biokaasuprosessia inhiboivat eli rajoittavat tekijät	21
4.4.1	Ammoniakki.....	22
4.4.2	Haihtuvat rasvahapot (VFA)	23
4.4.3	Alkaliteetti	23
4.4.4	VFA/alkaliteetti-suhde.....	24
4.4.5	Sulfidit ja sulfaatit	24
4.4.6	Raskasmetallit.....	24
4.4.7	Muita mikrobitoimintaa haittaavia aineita.....	25
5	UASB-TEKNOLOGIAN TOIMINTAPERIAATE	26
5.1	UASB-reaktori	26
5.2	UASB-reaktorin hyviä ja huonoja ominaisuuksia	27
5.3	Rakeistuminen ja sen tärkeys UASB-reaktorissa	29
5.4	UASB-prosessin toiminta.....	31

6	SAVON SELLUN PILOTOINNIN JÄRJESTELYT JA NIIDEN TOTEUTUS	35
6.1	Pilot-laitteisto.....	35
6.2	Pilot-laitteiston neste- ja kaasukierrot.....	39
6.3	Prosessin ylösajo	42
6.4	Seurattavat parametrit	45
7	YLÖSAJON HAVAINNOT JA TULOKSET SEKÄ NIIDEN ANALYSOINTI.....	48
7.1	Havainnot.....	48
7.2	Tulokset	49
8	RIKIN POISTON JA KIERRÄTYKSEN MAHDOLLISUUS SAVON SELLUN LAUHDEVESISTÄ.....	54
8.1	Rikin poisto	54
8.1.1	Biologiset käsittelymenetelmät	55
8.1.2	Kemialliset käsittelymenetelmät	55
8.1.3	Muita käsittelymenetelmiä	56
9	YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET	58
	LÄHTEET JA TUOTETUT AINEISTOT	60
	LIITE 1: PILOT-MITTAKAAVAN UASB-LAITTEISTO	63
	LIITE 2: YLÖSAJON COD-, SULFIITTI-, SULFAATTI JA AMMONIUMPITOISUUDET	64

LYHENTEET JA MÄÄRITELMÄT

AN (Aerobic Nitrification) = Aerobinen nitrifikaatio

A&H-DSR (Autotrophic and Heterotrophic Denitrifying Sulfide Removal) = Autotrofinen ja heterotrofinen denitrifioiva sulfidin poisto

C° = Celsiusaste, SI-järjestelmän mukainen lämpötilan johdannaisyksikkö

ECP (Exocellular Polymers) = Solunulkopuoliset polymeerit

Efluentti = UASB-prosessin läpikäynyttä materiaalia eli poistetta

COD (Chemical Oxygen Demand) = Kemiallinen hapenkulutus, mg O₂/l

HRT (Hydraulic Retention Time) = Hydraulinen viipymä, h

HSD (High Speed Digestion) = Nopea mädätys

Influentti = UASB-prosessiin tuleva käsiteltävä materiaali

LCFA (Long Chain Fatty Acids) = Pitkäketjuiset rasvahapot

NSSC-prosessi (Neutral Sulphite Semi Chemical) = Puolikemiallinen neutraali sulfiittiprosessi

OLR (Organic Loading Rate) = Orgaaninen kuormitus, kg COD/m³d

pH = Kuvaa liuoksen happamuutta asteikolla 1 – 14, joka riippuu liuoksen vetyionien määrästä

SR (Sulphur Reclamation) = Rikin talteenotto

SR-CR (Sulfate Removation-Carbon Removal) = Sulfaatin pelkistys-Orgaanisen hiilen poisto

TOC (Total Organic Carbon) = Orgaanisen hiilen kokonaismäärä, mg/l

TSS (Total Suspended Solids) = Kiintoainepitoisuus, mg/l

UASB-reaktori (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) = Täytekappalekolonnireaktori, lietepatjan ja täytekappaleiden läpivirtaukseen perustuva anaerobinen käsittelymenetelmä

VFA (Volatile Fatty Acids) = Haihtuvat rasvahapot

Ympäri = Bakteerisiirros, joka on anaerobiproessin läpikäynyttä mädätettä

1 JOHDANTO

Tämä opinnäytetyö tehdään Savonia-ammattikorkeakoululle ja se liittyy METVI-hankkeeseen, jossa tutkitaan metsäteollisuuden jätevesien energiatehokasta esikäsittelyä. Työssä käsitellään pilot-mittakaavan UASB-laitteiston (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) testausta ja ylösajoa Savon Sellun lauhdevedellä. UASB-käsittely toimii potentiaalisena esikäsittelymenetelmänä metsäteollisuuden jätevesille ja työssä haetaan tuloksia sille, miten UASB-laitteisto toimii käytännössä Savon Sellun lauhdevesien käsittelyssä. Tässä opinnäytetyössä käsitellyn Savon Sellun pilot-mittakaavan UASB-laitteiston ylösajon jälkeen jatketaan vielä varsinaisella pilotoinnilla noin kaksi kuukautta, josta saadaan lisää tuloksia laitteiston toiminnasta ja soveltuvuudesta metsäteollisuuden jätevesien esikäsittelymenetelmänä.

Lauhdevedet kuormittavat Savon Sellun aktiivilietelaitosta ja tähän etsitään erilaisia ratkaisuja, jotta voidaan tehostaa laitoksen toimintaa. Myös tiukentuva lainsäädäntö ja EU:n ilmastopolitiikka edellyttävät tehostamaan jätteen käsittelyä ensisijaisesti jätettä kierrättämällä, toiseksi hyödyntämällä energiana ja viimeisenä vaihtoehtona sijoittamalla jäte kaatopaikalle. Koska metsäteollisuuden jätevesiä ei pystytä suoraan kierrättämään, toimii Savon Sellulla yhtenä varteenotettavana ratkaisuna lauhdevesien anaerobinen esikäsittely UASB-tekniikkaa hyödyntäen. Tällä on mahdollista vähentää lauhdeveden orgaanisen aineen eli CODin ja rikin yhdisteiden määrää ennen aktiivilietelaitoskäsittelyä ja tuottaa biokaasua käytettäväksi tehtaan puhdistamon energiatarpeisiin. Rikin yhdisteiden poistamisen lisäksi, voidaan UASB-laitteistolla talteenottaa rikkiä joko saostamalla tai keräämällä talteen prosessissa syntyvää rikkivetyä, joita voidaan sitten jatkokäsittellä uudelleen käytettävään muotoon. Savon Sellulla käytetään rikkiä viikossa neljä rekkakuormallista, joten rikin mahdollinen kierrätys on tehtaalla mahdollisesti kustannuksia säästävä tekijä.

Työn teoriaosuudessa käsitellään biokaasun tuotantoa UASB-tekniikan näkökulma huomioiden ja UASB-laitteistoa sekä sen toimintaan liittyviä asioita. Aiheesta löytyy tietoa ulkomaalaisista julkaisuista, koska tekniikkaa on jo yleisesti käytössä useamman maan erilaisten jätevesien käsittelyssä. Työn kokeellinen osuus eli pilot-mittakaavan UASB-laitteiston testaus ja ylösajo suoritetaan Savon Sellun tehtaalla. Ylösajo koostuu reaktoreiden täytöstä, vaiheittaisesta lauhdeveden virtaaman kasvattamisesta sekä tarvittavien parametrien säädöstä hyödyntäen olemassa olevaa tietotaitoa.

Työn tavoitteena on suorittaa pilot-mittakaavan UASB-laitteiston testaus ja ylösajo Savon Sellun lauhdevedellä sekä raportoida niiden tuloksista. Lisäksi tavoitteena on saada kokemusperäistä tietoa laitteiston toiminnasta ja soveltuvuudesta metsäteollisuuden jätevesille. Työ tehdään Savonia-ammattikorkeakoululle, Savon Sellulle sekä Metvi-hankkeelle. Tehty opinnäytetyö ja saatu kokemus laitteistosta tukevat ylösajon jälkeen jatkettavaa varsinaista pilotointia ja muiden vastaavien laitteistojen operointia.

2 SAVON SELLU JA PUHDISTAMO

Suomen paperi-, kartonki- ja selluteollisuudessa muodostuu erilaisia jätevesiä sekä lietteitä paperin, kartongin ja sellun tuotannon yhteydessä. Vuonna 2014 Suomessa muodostui jätevesiä noin 309 m³, kun valmistettiin yhteensä 10,3 miljoonaa tonnia paperia ja kartonkia. Kartongin tuotannon osuus tästä oli 3,1 miljoonaa tonnia. (Metsäteollisuus Ry.) Näiden jätevesien puhdistuksessa käytetään Suomessa tällä hetkellä yleensä aktiivilietemenetelmää, josta muodostuu pääasiassa kahdenlaista lietettä, joita ovat esiselkeytyksessä syntyvä laskeutettu primaari- eli kuituliete ja biologisesta käsittelystä muodostuva sekundaari- eli bioliete. Bioliete on jäteveden ravintoaineiden aiheuttamaa biomassaa. Näiden kahden lisäksi jätevesien puhdistuksessa on kolmantena vaiheena niin sanottu tertiärikäsittely eli kemiallinen käsittely, josta muodostuu kemiallista lietettä. (Lohiniva, Mäkinen ja Sipilä 2001, 23–26.)

Primaarilietettä muodostuu biologisen jäteveden puhdistuksessa, kun vettä raskaammat hiukkaset laskeutetaan esiselkeytyksessä altaan pohjalle. Se koostuu pääasiassa kuiduista ja kuoresta, jotka koostuvat edelleen selluloosasta, hemiselluloosasta, ligniinistä ja epäorgaanisesta osasta. Eri osien osuudet vaihtelevat valmistettavan tuotteen mukaan. Esimerkiksi tuhkapitoisuudet vaihtelevat sellutehtaan lietteiden 3–20 prosentista hienopaperitehtaiden 50–60 prosenttiin. Biolietettä muodostuu puolestaan aktiivilietelaitoksen jälkiselkeytyksessä. Se koostuu pääasiassa mikrobimassasta ja kuolleesta soluaineksesta. Liete sisältää ligniiniä 30–70 prosenttia ja loppuosa on pääosin proteiineja, rasvoja ja hiilihydraatteja. Suurimmat erot primaari- ja biolietteiden välillä muodostuvat tuhkan ja kuitujen määrässä sekä hiilityppi-suhteessa. Metsäteollisuuden primaarilietteet sisältävät rikkiä tyypillisesti alle 0,5 prosenttia ja vastaavasti biolietteet 1,2–3,8 prosenttia. (Lohiniva ym. 2001, 24; Kainola 2013, 11.)

Savon Sellu Oy on Powerflute Oyj:n täysin omistama tytäryhtiö, joka toimii Kuopion Sorsasalossa. Savon Sellu Oy valmistaa aallotus- eli fluting-kartonkia. Tehdas on perustettu vuonna 1968 ja siellä on käytössä yksi kartonkikone, jonka kapasiteetti on 275 000 tonnia vuodessa. Vuonna 2012 Savon Sellun Sorsasalon kartonkitehtaalla syntyi tuotannon yhteydessä jätevesiä 1 742 652 tonnia. (Antikainen, Huopana, Janhunen, Kolehmainen ja Raatikainen 2014, 48.) Näiden vesien käsittely perustuu tällä hetkellä aktiivilietelaitoksen toimintaan kemiallista käsittelyä hyödyntäen. Prosessi on aerobinen ja sitä voidaan tehostaa muuttamalla esikäsittelyn pituutta. Tällöin puristeen kuiva-ainepitoisuus voi nousta yli 40 prosenttiin. Puhdistamolle menevistä vesistä 30–35 prosenttia on kuumia, jopa 70 asteisia lauhdevesiä. Lauhdevedet sisältävät esimerkiksi paljon rikin ja typen yhdisteitä sekä orgaanista ainesta. Tällä hetkellä aktiivilietelaitos toimii ympäristöluvan määrittämässä rajoissa päästöjen osalta ja tämä vaikuttaa suoraan tehtaan tuotantokapasiteettiin. Eli kartonkitehtaan tuotantoa ei voida lisätä tällä hetkellä ja tähän on haettu erilaisia ratkaisuja. (Janhunen 2016, 3–4.)

3 SAVON SELLUN PILOTOINNIN TARVE

Lauhdevesien aiheuttamaan kuormitukseen aktiivilielaitokselle on etsitty erilaisia ratkaisuja, jotta tuotantoa voitaisiin Savon Sellulla tehostaa ja vastata myös tiukentuvaan lainsäädäntöön ja EU:n ilmastopolitiikkaan, jotka edellyttävät muun muassa, että biohajoavan jätteen kaatopaikkasijoitus saisi olla enintään 35 prosenttia vuoden 1995 tasosta vuoteen 2016 mennessä. Direktiivin (1999/31/EC) mukaisesti ensisijainen vaihtoehto jätteidenkäsittelylle tulisi olla kierrätys, toiseksi energiana hyödyntäminen ja viimeisenä vaihtoehtona jätteen kaatopaikalle sijoittaminen. Käytännössä Savon Sellun lauhdevesiä ei ole mahdollista suoraan kierrättää, vaan ne tulee puhdistaa niiden sisältämien haitallisten aineiden vuoksi. (Antikainen ym. 2014, 4.)

Yhtenä varteenotettavana ratkaisuna Savon Sellulla voidaan edellä mainittuihin pitää, ilman olemassa olevaa puhdistamoja kasvattavaa kuormitusta, lauhdevesien anaerobista esikäsittelyä UASB-tekniikkaa (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) eli tätekappalekolonni reaktoria hyödyntäen. Syötteenä mädätysprosessissa toimisivat lauhdevedet, joista tällä menetelmällä saataisiin poistettua orgaanista ainesta sekä rikin yhdisteitä, jolloin kuormitus puhdistamolle pienenee. Tällä saataisiin siis aikaiseksi mahdollisuus puhdistamon käsittelykapasiteetin nostamiseen ja sitä kautta tehtaan tuotannon lisäämiseen. Toisena etuna saataisiin biokaasutuksella metaania, jota voitaisiin käyttää energiantuottoon ensisijaisesti tehtaan puhdistamon tarpeisiin. (Janhunen 2016, 6.)

Lauhdevesien UASB-tekniikkaan perustuvalla anaerobikäsittelyllä on siis mahdollista pelkistää sulfiittia ja sulfaattia rikin alkuainemuotoon tai vaihtoehtoisesti tuottaa rikkivetyä, joita voitaisiin ottaa talteen sekä hyödyntää sellaisenaan tai jalostaa toiseen käytettävään muotoon. Rikin kulutus on Savon Sellulla suurta, koska sellunkeittoprosessi perustuu ligniinin ja hemiselluloosan pilkkomiseen molekyyliatasolla käyttäen rikkiä. Sorsalon tehtaalla käytetään alkuaainerikkiä neljä rekkakuormaa viikossa, mikä kuluttaa luonnonvaroja sekä on tehtaalle iso kustannuserä. (Janhunen 2016, 3–4.)

Esiselvityshankkeessa suoritettujen Savon Sellun lauhdevesien laboratorioanalyysien perusteella voidaan päätellä, että lauhdevesissä on potentiaalia biokaasuntuotantoa ajatellen pH:ta ja ravinteita säätämällä. Analyysit suoritettiin Savonia-ammattikorkeakoulun jätevesilaboratoriossa 10.2.–18.3.2015 ja niiden tuloksia voidaan pitää suuntaa-antavina. Analyysissa havaittiin, että rikin yhdisteet olivat pääasiassa sulfiitin muodossa, mikä johtuu ammoniumsulfiitin keittoliuoksen käytöstä. Mädätysprosessin sulfaatinpelkistäjäbakteerit kykenevät kuitenkin hyödyntämään sekä sulfaattia että sulfiittia, joten tämä ei aiheuta ongelmia. Lauhdevedet sisälsivät myös ennako-odotuksia suurempia määriä kokonais- ja ammoniumtyyppiä, joista pääasiassa jälkimmäistä. Typpi on välttämätöntä mädätysprosessissa toimiville mikrobeille, joten sen läsnäolo lauhdevesissä poistaa lisäämisen tarpeen. pH-arvot olivat metsäteollisuuden lauhdevesille tyypillisen matalia (3–4,5), joten sitä tulee neutraloida prosessia varten. Lämpötila lauhdevesissä on korkea, joten sitä tulisi mahdollisesti laskea prosessia varten. Tämä voitaisiin esimerkiksi tehdä energiatehokkaasti lämmönsiirtimellä ja käyttää lämpöenergiaa esimerkiksi reaktorin ylläpitolämmityksessä. Käytännössä tälle ei kuitenkaan ole välttämättä tarvetta, koska lauhdevedet jäähtyvät putkistossa jonkin verran, kun niitä pumpataan purkuputken suulta reaktoreille. Lisäksi Savon Sellun toiveena oli, että esikäsittelyprosessia voitaisiin ajaa korke-

ammalla lämpötilalla eli jopa noin 50 asteessa, joten näiden asioiden valossa lauhdeveden lämpötilaa ei tarvitse erikseen laskea suoritettavaa pilot-mittakaavan koetta varten. Esiselvityshankkeen analyyseissa havaittiin, että lauhdevesien kemiallinen hapenkulutus (COD, Chemical Oxygen Demand) oli korkea. Tämä kertoo vesien suuresta orgaanisen aineksen määrästä, mikä kertoo korkeasta energiantuottopotentiaalista. Toisaalta suuri orgaanisen aineksen määrä voi aiheuttaa korkeaa syntyvää haihtuvien rasvahappojen (VFA) pitoisuutta reaktorissa, mikä voi inhiboida prosessia. Edellä mainittujen lisäksi lauhdevedet sisälsivät pieniä pitoisuuksia nitraattia, fosfaattia ja sulfidia.

4 BIOKAASUN TUOTANTO

Biokaasu on uusiutuvaa energiaa, jota tuotetaan muun muassa kotitalouksien ja teollisuuden jätteistä. Tämä vähentää yhteiskunnasta syntyvän jätteen määrää ja samalla saadaan tuotettua energiaa kotitalouksien ja teollisuuden käyttöön. Tuotannosta syntyvät sivutuotteet voidaan tehokkaasti lainsäädäntö huomioiden hyödyntää edelleen lannoitteina pelloilla. Näiden lisäksi biokaasu on ympäristöystävällistä, koska se sisältää erittäin vähän haitallisia päästöjä aiheuttavia aineita, kuten typenoksideja. Biokaasua syntyy luonnostaan esimerkiksi soissa, järvien ja merien pohjissa sekä märehäivien eläinten pötsseissä.

Biokaasuprosessissa saadaan vähennettyä syötettävän materiaalin hajua, jotka johtuvat pääasiassa eri rikin yhdisteistä. Prosessin aikana sekä tilavuus- että massareduktio pienenee, mikä vähentää puolestaan lietteen loppukäsittely ja sijoituskustannuksia. Liete myös hygienisoituu prosessin aikana. Vaikka hygienisointi on hidas prosessi, tuhoaa se valtaosan patogeeneista.

4.1 Biokaasun koostumus ja ominaisuudet

Biokaasu on palava sekoitus kaasuja ja se koostuu pääasiassa metaanista (CH_4) ja hiilidioksidista (CO_2). Sitä muodostuu, kun anaerobiset mikrobit hajottavat orgaanista materiaalia hapettomissa olosuhteissa. Muodostuvat kaasut ovat mikrobin soluhengityksen jätetuotteita ja niiden koostumus vaihtelee hajotettavan materiaalin mukaan. Hajotettavan materiaalin laadulla on myös suora vaikutus metaanin muodostumiseen. Esimerkiksi materiaalin, joka koostuu pääosin hiilihydraateista, hajominen tuottaa vähemmän metaania kuin sellaisen materiaalin hajottaminen, joka sisältää enemmän rasvoja. (Jorgensen 2009, 4.)

Biokaasun palava osa koostuu metaanista sekä seoksessa olevasta ylimääräisestä vedystä. Metaani on väritöntä ja hajutonta kaasua, joka palaa puhtaasti sinisellä liekillä. Se on yksinkertaisin alkaani ja on myös luonnonkaasun tärkein aineosa. Normaaliolosuhteissa metaanin tiheys on noin $0,75 \text{ kg/m}^3$, mutta koska biokaasu sisältää raskaampaa hiilidioksidia, on biokaasun tiheys noin $1,15 \text{ kg/m}^3$. (Jorgensen 2009, 4.) Puhtaan metaanin energia-arvo on noin 10 kWh/m^3 ja vastaavasti raakabiokaasun vaihtelee välillä $4\text{--}6 \text{ kWh/m}^3$. (Alakangas 2000, 141 ja 156.) Taulukosta 1 nähdään, että biokaasu sisältää pääasiassa metaania ja hiilidioksidia. Näiden lisäksi siinä esiintyy pieniä pitoisuuksia rikkivetyä (H_2S), vetyä (H_2) ja ammoniakkia (NH_3) sekä jäämiä hiilimonoksidista (CO), typestä (N_2) ja hapesta (O_2).

Taulukko 1. Biokaasun koostumus (Jorgensen 2009, 4)

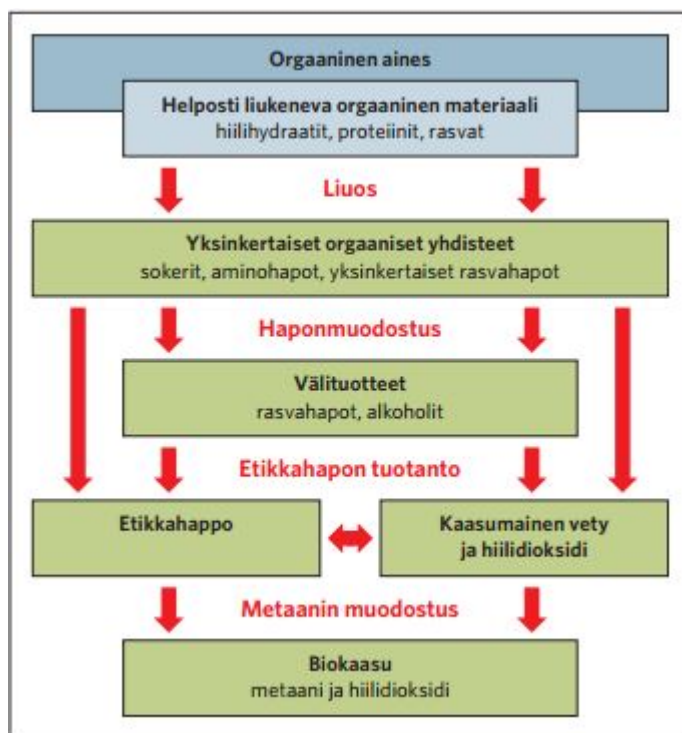
Kaasu	Pitoisuus (%)
Metaani	55–70
Hiilidioksidi	30–45
Rikkivety	1–2
Vety	1–2
Ammoniakki	1–2
Hiilimonoksidi, typpi ja happi	Jäämiä

Biokaasun tuotto jätteistä ja sen poltto toimivat myös ympäristön ja varsinkin ilmakehän eduksi, koska metaani on kasviuonekaasu, joka osallistuu ilmakehän prosesseihin. Biokaasun keräämisellä estetään sen vapautuminen ilmakehään. Metaani on 22 kertaa vaarallisempi kaasu ilmakehässä kuin hiilidioksidi. Ihmistoiminta, kuten karjankasvatus sekä jätteiden kerryttäminen kaatopaikoille, on nykyisellään nostanut sen määrää ilmakehässä noin 20 prosenttia. (Jorgensen 2009, 6.)

4.2 Biokaasuprosessi

Orgaanisen materiaalin biologinen hajoaminen hapettomissa olosuhteissa metaaniksi ja hiilidioksidiksi tapahtuu useiden eri mikrobien avulla ja niiden vuorovaikutuksesta. Se mikä on jätettä toiselle mikrobille, voi olla toiselle ravintoa. Tätä kautta biokaasuprosessiin osallistuvat mikrobit ovat toisistaan riippuvaisia.

Biokaasuprosessi, jota voidaan kutsua myös mädätysprosessiksi, jaetaan neljään osaan (kuva 1), joita ovat hydrolyysi eli orgaanisen aineen (proteiinit, hiilihydraatit ja rasvat) hajoaminen yksinkertaisemmiksi yhdisteiksi, asidogeneesi eli happokäyminen, asetogeneesi eli etikkahapon muodostuminen ja metanogeneesi eli metaanin muodostuminen. Happokäyminen ja etikkahapon muodostuminen käydään jäljempänä yhtenä kappaleena. On myös hyvä huomioida, että biokaasuntuotannon eri vaiheet eivät tapahdu toisistaan erillisinä, vaan ne tapahtuvat samanaikaisesti.



Kuva 1. Biokaasuprosessin vaiheet (Motiva 2013, 4)

4.2.1 Hydrolyysi eli orgaanisen aineen hajoaminen yksinkertaisemmiksi yhdisteiksi

Hydrolyysivaiheessa pitkäketjuiset molekyylit kuten proteiini-, hiilihydraatti- ja rasvapolymeerit, hajoavat pienemmiksi molekyyleiksi eli monomeereiksi. Tämä tapahtuu hydrolyyttisten eli fermentatiivisten bakteerien toimesta, jotka erittävät solun ulkopuolisia entsyymejä kuten amylaaseja, sellulaaseja, proteaaseja ja lipaaseja (Virta 2011, 10–11). Näiden entsyymien toimesta mädätettävän materiaalin proteiinit, hiilihydraatit ja rasvat pilkkoutuvat ja liukenevat biokaasureaktorin lietteeseen yksinkertaisemmiksi yhdisteiksi kuten aminohapoiksi, sokereiksi ja pitkäketjuisiksi rasvahapoiksi (LCFA, Long Chain Fatty Acid). Yleensä orgaanisen materiaalin mätäneminen metaaniksi ja hiilidioksidiksi ei ole täydellistä, mikä riippuu mädätykseen käytetystä materiaalista. Vaikka fermentatiiviset bakteerit pilkkovat esimerkiksi proteiinit ja yksinkertaiset sokerit nopeasti, ne eivät kykene pilkkomaan esimerkiksi ligniiniä ollenkaan. Myös selluloosan ja hemiselluloosan pilkkominen ei ole lähelläkään täydellistä, koska ne ovat tiukkaan pakkaantuneina ligniinissä. Näitä sokereita esiintyy esimerkiksi paperiteollisuuden lauhdevesissä, koska paperimassa valmistetaan eri puulajeista, jotka sisältävät puulajista riippuen vaihtelevia määriä ligniiniä ja selluloosan eri muotoja.

4.2.2 Happokäyminen eli asidogeneesi ja etikkahapon muodostuminen eli asetogeneesi

Happokäymisen aikana hydrolyysissa liuenneet aminohapot, sokerit ja pitkäketjuiset rasvahapot muodostavat välituotteita kuten propioni-, voi- ja etikkahappoa. Etikkahapon muodostumisvaiheessa nämä edelleen hapettuvat, yhdessä hydrolyysin tuotteiden kanssa, etikkahapoksi, vedyksi, hiilidioksidiksi ja lyhyt ketjuisiksi haihtuviksi rasvahapoiksi (VFA, Volatile Fatty Acid). Haihtuvat rasvahapot ovat lyhyt ketjuisia eli sisältävät vähemmän kuin kuusi hiiliatomia, kun vastaavasti pitkäketjuisissa rasvahapoissa on enemmän kuin kuusi hiiliatomia. Tasapainoisessa biokaasuprosessissa noin 50 prosenttia aminohapoista, sokereista ja pitkäketjuisista rasvahapoista hajoavat etikkahapoksi. Kaksi-

kymmentä prosenttia muuttuu hiilidioksidiksi ja vedyksi sekä loput noin 30 prosenttia hajoavat haihtuviksi rasvahapoiksi ja alkoholeiksi. (Jorgensen 2009, 10.) Happokäymisen ja etikkahapon muodostumisen aikana toimivat samat bakteerit, eli asetogeeniset bakteerit (Virta 2011, 11).

Mikäli biokaasuprosessi on epätasapainossa esimerkiksi syötteen sisältämän ravinne epätasapainoin vuoksi, voivat haihtuvat rasvahapot muodostaa ongelmia prosessin toiminnalle. Tämä johtuu siitä, että haihtuvia rasvahappoja alentavat bakteerit ovat hidaskasvuisia ja eivät pysy perässä, mikäli hydrolyysin tuottamien rasvahappojen määrä on suuri. Jos haihtuvien rasvahappojen määrä reaktiorissa olevassa lietteessä kasvaa, voi prosessi ”happamoitua” ja jopa pysähtyä. Tämän vuoksi syötteen ravinteiden on oltava oikeassa suhteessa, jotta saadaan haihtuville rasvahapoille tasainen aleneminen. Samankaltainen, inhiboiva- eli rajoittava tekijä, on suuri proteiinin määrä syötteenä, koska ne sisältävät typpiä, joka tuottaa prosessissa ammonium-ioneita (NH_4^+) ja ammoniakkia (NH_3). (Jorgensen 2009, 10.)

Asetogeeniset eli asetaattia muodostavat bakteerit ovat obligatorisesti eli ehdottomasti vetyä tuottavia ja ne selviytyvät vain ympäristöissä, joissa vetyä on hyvin pieninä pitoisuuksina. Ne selviytyvät vain, jos niiden metabolista jätevetyä poistetaan jatkuvasti. Tämä tapahtuu symbioottisessa suhteessa vetyä hyödyntävien, kuten sulfaatinpelkistäjäbakteerien tai metaania muodostavien mikrobien kanssa. Asetogeenit lisääntyvät hyvin hitaasti, jakaantumisaikana ollessa yleensä yli kolme päivää. (Gerardi 2003, 15–16.)

4.2.3 Metaanin muodostuminen eli metanogeneesi

Biokaasuprosessin viimeinen vaihe on metaanin muodostuminen, mikä tapahtuu metanogeenisten mikrobien avulla. Ne kuuluvat arkkelioiden (Archaea) ryhmään, jonka taksonominen taso on sama kuin esimerkiksi kasveilla, eläimillä ja sienillä. Metanogeenien uskotaan olevan ensimmäisiä eliöitä Maassa ja ne ovat ainoita eliöitä, jotka kykenevät tuottamaan metaania. (Jorgensen 2009, 10.)

Biokaasuprosessiin osallistuvista mikrobeista metanogeenilla on hitain kasvu vauhti. Tämä voi olla rajoittava tekijä, koska prosessiin voi syöttää materiaalia vain niin paljon kuin se pystyy käsittelemään. Liika materiaalin syöttö ilman sen poistumista voi aiheuttaa prosessille myös ongelmia, kuten tukkeutumista. (Jorgensen 2009, 10.) Metanogeenien kannalta on oleellista pitää lämpötila- ja pH-arvot optimissa, koska ne ovat erityisen herkkiä muutoksille. Lisäksi sulfaatin pelkistys on toksista metanogeenille, ja nitraattien kaltaisten epäorgaanisten happilähteiden läsnäolo voi inhiboida metanogeenien kasvua. (Virta 2011, 12.) Vaikka metanogeenit eivät tuota niin paljon energiaa kuin hapellisissa olosuhteissa toimivat hajottajamikrobit, ei niillä ole anoksisissa olosuhteissa juuri kilpailua muiden bakteerien, kuin sulfaatinpelkistäjien toimesta (Jorgensen 2009, 8–10).

Metanogeeniset mikrobit muodostavat metaania kahdella eri tavalla. Tasaisissa olosuhteissa noin 70 prosenttia metaanista muodostuu etikkahapon kautta sekä loput noin 30 prosenttia hiilidioksidin ja vedyn kautta (Jorgensen 2009, 10). Ensimmäistä reaktiotyyppiä kutsutaan asetoklastiseksi metanogeneesiksi, joka on kuvattu seuraavassa yhtälössä.



Toinen tyyppi on hydrogenotrofinen metanogeneesi, joka on kuvattu yhtälössä 2. (Gerardi 2003, 25–26.)

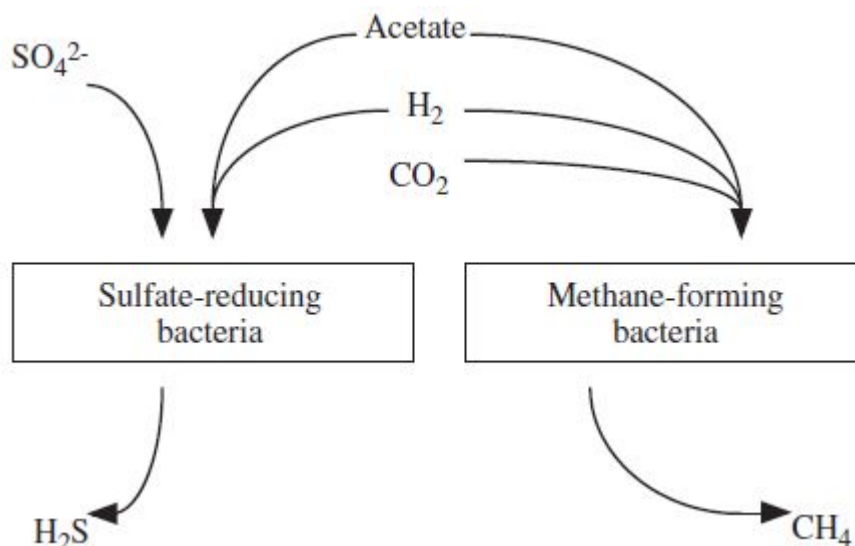


Hydrogenotrofisen metanogeenin kautta muodostuva metaani on siis määrältään pienempi osa kokonaisuudesta, mutta sen muodostumisreaktiolla on suuri merkitys anaerobiselle prosessille. Kuten edellä olevasta yhtälöstä 2 nähdään, alentaa reaktio prosessin vetytitoisuutta, mikä on tärkeää fermentatiivisten bakteerien kannalta. (Gerardi 2003, 26.) Jos prosessin vetytitoisuus pääsee kohoamaan korkeaksi, alkavat fermentatiiviset bakteerit mädätyksen ensivaiheessa tuottamaan happoja asetaattien sijasta. Tämä puolestaan pysäyttäisi asetogeenisten bakteerien toiminnan ja näin ollen etikkahapon määrän jäädessä vähäiseksi olisi myös prosessista saatavan metaanin määrä huomattavasti pienempi. (Virta 2011, 11–12.)

Metaania muodostavat mikrobit ovat siis hapelle herkkiä, nirsoja anaerobeja ja vapaasti eläviä maaja vesiorganismeja. Vaikka metanogeenit ovat herkkiä hapelle, ei se ole merkittävä haitta, koska niitä elää myös elinympäristöissä, joissa on paljon hajoavia orgaanisia yhdisteitä. Näissä elinympäristöissä happi poistuu nopeasti mikrobisesta aktiivisuudesta johtuen, eikä näin ollen muodosta haittaa metanogeenille. Metaanimikrobeilla on myös poikkeuksellisen korkea rikkipitoisuus, joka voi olla jopa 2,5 prosenttia niiden kokonaiskuivapainosta. (Gerardi 2003, 17.)

4.2.4 Sulfaatinpelkistäjäbakteerit

Asetogeenisten ja metanogeenisten mikrobien lisäksi anaerobinen mädätysprosessi sisältää myös sulfaatinpelkistäjäbakteereja, jotka käyttävät soluhengitykseen hapen sijasta rikinyhdistettä, sulfaattia. Jo pieni määrä liuennutta happea inhiboi sulfaatinpelkistäjäbakteereja. Mikäli sulfaattia (SO_4^{2-}) on läsnä, alkavat sulfaatinpelkistäjäbakteerit kuten *Desulfovibrio desulfuricans* lisääntyä. Valittaessa sopiva bakteerikanta, kykenevät sulfaatinpelkistäjäbakteerit käyttämään myös sulfiittia (SO_3^{2-}). Savon Sellun lauhdevesi sisältää pääasiassa sulfiittia, joten edellä mainitunlainen bakteerikanta on tarpeellinen. Sulfaatin- ja sulfiitinpelkistäjien lisääntyminen vaatii usein vetyä ja asetaattia, jota myös metaania muodostavat mikrobit käyttävät, kuten kuvasta 2 on nähtävillä. (Gerardi 2003, 16.)



Kuva 2. Mädätysprosessin mikrobien kilpailu samoista ravinteista ja elektronin vastaanottajista (Gerardi 2003, 16)

Kun sulfaattia ja sulfiittia käytetään orgaanisten yhdisteiden hajottamiseen, pelkistyy sulfaattia ja sulfiittia sulfideiksi (S^{2-}), vetysulfideiksi (HS^-) ja divetyysulfidiksi eli rikkivedyksi (H_2S). Kuten kuvasta 2 nähdään, tarvitsevat sulfaatti ja sulfiitti pelkistyäkseen vetyä. Tämä johtaa kilpailuun vedystä, ja myös asetaatista (kuva 2), sulfaatin- ja sulfiitinpelkistäjäbakteerien ja metaanintuottajamikrobien välille. Kilpailussa sulfaatinpelkistäjäbakteerit saavuttavat vedyn ja asetaatin helpommin kuin metanogeeniset mikrobit, kun ollaan matalissa asetaattipitoisuuksissa. Kasvualusta-sulfaatti -suhteen ollessa pienempi kuin kaksi, voittavat sulfaatinpelkistäjäbakteerit metaanintuottajat kilpailussa asetaatista. Saman suhteen ollessa kahdesta kolmeen, on kilpailu paljon tasaisempaa ja intensiivisempää. Mikäli suhde on suurempi kuin kolme, siirtyy etu metaanintuottajamikrobeille. Toisin sanoen mitä vähemmän sulfaattia on sitä enemmän riittää vetyä ja asetaattia metanogeenille. (Gerardi 2003, 16.)

Sulfaatin- ja sulfiitinpelkistäjäbakteerit pelkistävät sulfaattia ja sulfiittia sulfidiksi kahdesta tarkoituksesta. Ensiksi bakteerit käyttävät sulfaattia ja sulfiittia pääasiallisena rikin lähteenä. Sulfaatin ja sulfiitin bakteerit saavat rikin lähteeksi entsyymisysteemien, joissa sulfaatti ja sulfiitti pelkistyvät sulfidiksi, kautta. Sulfaatin ja sulfiitin pelkistymistä sulfidiksi ja sen sisällyttämistä ravinteeksi solumateriaaliin kutsutaan assimiloivaksi eli rakentavaksi sulfaatin ja sulfiitin pelkistymiseksi. Toiseksi sulfidin käymisen tai rikin poiston aikana sulfaatti ja sulfiitti pelkistyvät sulfidiksi, kun orgaanisia yhdisteitä hapetetaan. Koska käymisen kautta tuotettu sulfidi vapautuu ympäristöön eikä solumateriaaliin, kutsutaan sitä dissimiloivaksi eli hajottavaksi sulfaatin ja sulfiitin pelkistymiseksi. (Gerardi 2003, 47.)

Sulfaatinpelkistäjäbakteereja on olemassa kaksi eri ryhmää. Ensimmäistä ryhmää ovat epätäydelliset hapettajat, jotka hajottavat orgaanisia yhdisteitä uusiksi bakteerisoluiksi, hiilidioksidiksi, asetaatiksi, etanoliksi, formiaatiksi, laktaatiksi ja propionaatiksi. Toista ryhmää edustavat täydelliset hapettajat, jotka hajottavat orgaanisia yhdisteitä uusiksi bakteerisoluiksi ja hiilidioksidiksi. (Gerardi 2003, 47.)

4.3 Biokaasuprosessin olosuhteet ja parametrit

Prosessi vaatii toimiakseen suhteelliseen vakaat olosuhteet. Seuraavassa käsitellään anaerobiseen prosessiin vaikuttavia tekijöitä, jotka on otettava huomioon prosessin optimoinnissa.

4.3.1 Anaerobiset olosuhteet

Biokaasureaktorin on oltava ilmatiivis, koska metanogeeniset mikrobit ovat obligatorisesti eli ehdottomasti anaerobejamikrobeja. Reaktoriin pääsee kuitenkin pieniä määriä happea syötteen mukana. Pienistä määristä happea ei ole haittaa, koska prosessin ensimmäisessä vaiheessa on mukana fakultatiivisesti eli ehdollisesti anaerobejamikrobeja, jotka voivat kasvaa sekä hapettomissa että hapellisissa olosuhteissa ja voivat näin ollen käyttää syötteen mukana tulevan hapen (Jorgensen 2009, 11).

4.3.2 Lämpötila

Biokaasuprosessin, kuin muidenkin biokemiallisten prosessien, nopeus yleensä kasvaa lämpötilan noustessa. Biokaasun tuotantoon osallistuvat mikrobit kuitenkin asettavat lämpötilalle rajoitteita. Taulukossa 2 on esitetty lämpötila-alueet, joilla erityyppiset anaerobit bakteerit voivat toimia.

Taulukko 2. Biokaasuprosessin erilaisten anaerobimikrobien lämpötila-alueet (Jorgensen 2009, 11)

Bakteerityyppi	Lämpötila-alue (°C)
Psykrofiilit	0–20
Mesofiilit	15–45
Termofiilit	40–65

Anaerobit mikrobit ovat herkkiä lämpötilan vaihteluille ja tämä herkkyys kasvaa lämpötilan noustessa. Käytännössä anaerobiselle mädätysprosessille on kaksi optimilämpötilaa, jotka ovat mesofiilisessa prosessissa noin 37 °C ja termofiilisessa noin 52 °C. Lämpötilan nousun vaikutus mikrobien herkkyyteen näkyy siinä, että mesofiilisessa prosessissa sallitaan 2 asteen vaihtelu optimilämpötilasta suuntaan tai toiseen ja termofiilisessa on sallittua vain 0,5 asteen vaihtelu. (Jorgensen 2009, 11.) Käytännössä tämä tarkoittaa, että mesofiilinen prosessi on helpompi ylläpitää ja myös sen lämmityskustannukset ovat termofiilistä prosessia pienemmät.

4.3.3 pH

Metanogeeniset mikrobit, kuten pääosa muistakin biokaasuprosessin mikrobeista, elävät parhaiten lähellä neutraaleja (pH 7) olosuhteita. Vaikka metanogeenit käyttävät osittain ravinnokseen orgaanisia happoja, eivät ne selviydy happamassa ympäristössä. Optimaalinen pH-alue on 6,5–8,0, josta suositettava taso on noin 7,2. pH:n ollessa mainitulla välillä, on prosessi tasapainossa ja sen puskurikapasiteetti on hyvä. Sulfaatin- ja sulfiitinpelkistäjäbakteerien kasvun kannalta suositeltava optimaalinen pH on noin 7,5. Tämä liittyy myös mahdolliseen rikkivedyn myrkyllisyyteen alemmilla pH-tasoilla. Vaikka suurin osa sulfaatinpelkistäjäbakteereista, löydetty 50 erilaista, sietää vain vähän

happamuutta, on olemassa myös sulfaatinpelkistäjäbakteereja, jotka kestävät happamia olosuhteita. Happamuutta kestäviä sulfaatinpelkistäjäbakteereja löytyy varsinkin öljykenttien yhteydestä. Esimerkiksi *Desulfovibrio bastinii* -bakteereja on löydetty meressä kulkevien öljyputkien yhteydestä. Ne ovat kohtuullisen halofiilisiä sekä asidofiilisiä, eli pystyvät elämään suolaisessa ympäristössä ja kasvamaan huomattavan happamissa olosuhteissa. *Desulfovibrio bastinii* -bakteerien pH-alue on välillä 5,2–7,4, optimaal alueen ollessa 5,8–6,2. (Jorgensen 2009, 11; Coaltech 2020, 2; Basso, Caumette, Magot ja Tardy-Jacquenod 2004, 4.)

Eräs syy prosessin pH:n laskulle on orgaanisten happojen pitoisuuden kohoaminen liian korkeaksi. Tällöin metanogeeniset mikrobit eivät pysty toimimaan kunnolla ja muuttamaan syntyneitä happoja tarpeeksi nopeasti kaasuiksi. Alhainen pH voi myös johtua liian nopeasta syötteen lisäämisestä, jolloin mädätysprosessiin syntyy ylikuormitusta. pH:n nostamiseksi takaisin optimiin voidaan materiaalin syöttäminen lopettaa tilapäisesti, jolloin metanogeenit saavat kasvuaikaa. Niiden määrän kohotua, pystyvät ne lopulta alentamaan prosessin happopitoisuutta, jolloin pH-arvo nousee ja syöttöä voidaan jatkaa. Jos on tarvetta muuttaa pH-arvoa nopeasti, voidaan prosessiin lisätä esimerkiksi vahvoja emäksiä tai happoja. (Virta 2011, 12–13.)

4.3.4 Orgaaninen kuormitus (OLR, Organic Loading Rate)

Orgaanisen kuormituksen eli syötteen syöttämisen nopeudessa tulee huomioida metanogeenien kasvuvauhti ja se, että mikrobit ehtivät poistaa orgaaniset hapot siinä tahdissa kuin niitä syntyy. Muutoin prosessista tulee hapan ja se voi pysähtyä. Materiaali tulee mielellään syöttää jatkuvasti tasaisessa tahdissa ja määrissä. (Jorgensen 2009, 12.) Syötteen sisältämän kuiva-aineen orgaanisen aineen osuus on suoraan verrannollinen siihen kuinka paljon prosessissa voi muodostua biokaasua (Virta 2011, 16–17).

Kemiallinen hapenkulutus määrittää sen osan materiaalin orgaanisesta aineksesta, joka voidaan hapettaa kemiallisesti ja sitä voidaan pitää teoreettisen hapenkulutuksen eli orgaanisen aineksen kokonaismäärän likimääräisenä mittana. Sitä käytetään usein orgaanisen kuormituksen mittaamisessa vesiympäristöissä, kuten biokaasureaktoreiden syötteiden yhteydessä. Yksikkönä käytetään tavallisesti mg O₂/litra vettä, mutta biokaasulaitoksilla COD-arvo annetaan kg/m³, joka on sama kuin 1 000 mg/l. (Jorgensen 2009, 12.)

UASB-teknologiaan perustuva laitteisto kestää korkeaa orgaanista kuormitusta suhteutettuna sen kokoon. Päivittäinen orgaaninen kuormitus voi olla jopa luokkaa 5–15 kg COD/m³d. Tämä perustuu UASB-reaktorin suureen biomassan määrään suhteutettuna sen tilavuuteen eli orgaanista ainesta poistavien mikrobien määrä ja tiheys on suuri. (Lotti 2013, 28.)

4.3.5 Hiilen ja typen suhde

Kaikki organismit, niin kuin metanogeenien kaltaiset mikrobit, tarvitsevat tietyn määrän ravinteita kasvaakseen. Tärkeimpiä niistä ovat typpi (N), fosfori (P) ja kalium (K). Taulukossa 3 on esitetty muutamien biokaasuprosessille oleellisten hivenaineiden optimaalisia pitoisuuksia. Ravinteiden kanssa on syytä olla tarkka, koska liian vähän tai liian paljon voivat olla molemmat huonoja asioita mädätysprosessin kannalta.

Taulukko 3. Eräitä biokaasuprosessille oleellisia hivenaineita ja niiden optimaalisia pitoisuuksia (Jorgensen 2009, 12)

Hivenaine	Optimaalinen pitoisuus (g/m ³)
Barium (Ba)	0,05
Rauta (Fe)	0,2
Kalsium (Ca)	0,03
Koboltti (Co)	0,005
Magnesium (Mg)	0,02
Molybdeeni (Mo)	0,005
Nikkeli (Ni)	0,01

Typeä mikrobit tarvitsevat proteiinien tuotantoon. Typpipitoisuus ilmaistaan useimmiten suhteessa hiileen, koska se kertoo onko typeä tarpeeksi saatavilla. Tavallisesti hiili/typpi -suhde tulisi olla alle 30:1, koska tämän suhteen yli mentäessä tyypestä tulee rajoittava tekijä mikrobien kasvulle. Vastavasti typpipitoisuus ei saa olla liian korkea, koska silloin se voi inhiboida prosessia. (Jorgensen 2009, 12.) Tärkeimpien ravinteiden määrälliset vaatimukset ilmoitetaan tyyppillisesti suhteessa syötteen CODiin eli kemialliseen hapen kulutukseen. UASB-tekniikalle optimaalinen suhde on COD : N : P = 1000 : 5,5 : 1,5. (Coaltech 2020, 3, 13.) Savon Sellun lauhdevedet sisältävät esiselvityshankkeen tulosten perusteella reilusti typeä ammoniumtypen muodossa, joten sen syöttämiselle reaktoreihin ei ole erillistä tarvetta. Varsinainen ravinteiden lisäämisen tarve kohdistuu pilotoinnissa pääasiassa fosforiin sekä muihin, esimerkiksi taulukossa 3 mainittuihin, mikro-organismien kasvun kannalta tärkeisiin hivenaineisiin.

4.3.6 Viipymäaika (HRT, Hydraulic Retention Time)

Viipymäaika tarkoittaa sitä aikaa, jonka syöte on reaktorissa. Se on riippuvainen orgaanisen materiaalin syöttömäärästä ja aikavälillä sekä reaktorin tilavuudesta. Viipymäaika tulee olla riittävän pitkä, jotta biokaasuprosessista poistuvien mikro-organismien määrä ei ylitä lisääntyneiden mikro-organismien määrää. Anaerobisten bakteerien jakaantumisvauhti on yleensä kymmenen päivää tai enemmän. (AISaedi, Finsterwalder, Janssen, Köttner, Prassl, Rutz ja Volk 2008, 28.)

Suomessa käytetään viipymäaikana biokaasun märkäprosessin pitkäviipymälaitoksilla yleensä 12–30 vuorokautta ja esimerkiksi mesofiilisessa prosessissa suositellaan 21 vuorokauden viipymäaikaa. Viipymäaikaa voidaan pitää riittävänä, mikäli biokaasun tuotanto on tasaista ja orgaanisen aineen

reduktio on luokkaa 50–60 prosenttia. Pitkä viipymäaika johtaa tehokkaampaan orgaanisen aineen reduktioon ja biokaasun tuottoon. Vastaavasti liian lyhyt viipymäaika aiheuttaa reaktorin ylikuormittumisen, mikä laskee kaasun tuottoa ja aiheuttaa syötteen tehotonta hajoamista. (Virta 2011, 17.)

UASB-teknologia toimii märkäprosessin pitkäviipymälaitoksia lyhyemmällä viipymäajalla, minkä mahdollistaa UASB-reaktorin lietteen rakeisuus ja petimäisyys. Ne mahdollistavat lyhyet materiaalin viipymäajat ja korkeat kiintoaineen pidättymisrajat. Näin ollen reaktorin toiminta voidaan mitoittaa biomassan hajoamiskapasiteetin mukaan, joka johtaa lyhentyneisiin käsittelyaikoihin. Tavanomaisilla biokaasureaktoreilla käsittelyajat ovat yleensä päiviä ja UASB-reaktorilla tunteja. (Ang, Chong, Kayaalp ja Sen 2012, 4.) Janhusen (2016-04-05) mukaan Savon Sellun pilotoinnin kohdalla haettu optimitaso viipymäajalle on 12–24 tuntia.

4.3.7 Reaktorin olosuhteet

Biokaasuprosessia heikentäviä tekijöitä voivat olla esimerkiksi reaktorin pohjalle laskeutuvat raskaat ainekset, seoksen vaahtominen tai pinnalle muodostuva kuiva kerros. Raskaat ainekset pienentävät nestetilavuutta ja ne voidaan poistaa pohjalta erillisen tyhjennysventtiilin avulla. Vaahtoaminen voi johtua esimerkiksi syötteen sisältämistä pinta-aktiivisista aineista ja syötteessä mahdollisesti olevista mikrobeista tai hydrofobisista, eli vettähylykivistä aineista. Vaahdonestoaineilla voidaan vaikuttaa pinta-aktiivisuuteen. Kuivan kerroksen syntymistä ehkäistään reaktorissa olevaa lietettä sekoittamalla. Sekoittamisella saadaan aikaan mikrobien ja lämmön tasainen jakautuminen reaktorin sisällä. Sekoittamisella voidaan myös vaikuttaa vähentävästi prosessia inhiboiviin tekijöihin. (Virta 2011, 16.) UASB-reaktorissa ei tarvita erillistä sekoitusta, vaan lietteen sekoittuminen tapahtuu nousevien kaasukuplien avulla, jotka aiheuttavat luonnollista turbulenssia sekä kelluttavat lietettä (Ang ym. 2012, 4). Myös pumppujen avulla toteutettavat reaktorien sisäiset nestekierrot sekoittavat jätevedettä ja kierrättävät sitä aina uudelleen lietepedin läpi. Reaktorissa oleva jätevesi siis imetään pumpun avulla yläpäästä ja pumpataan takaisin alaosaan, jolloin saadaan pumpun taajuutta muuttamalla haluttuun jätteveden kiertoaikaan.

4.4 Biokaasuprosessia inhiboivat eli rajoittavat tekijät

Inhibitiolla tarkoitetaan sitä, että jollakin aineella on negatiivinen vaikutus mikrobeihin ilman, että se suoraan tappaa niitä. Biokaasuprosessi voi inhiboitua usealla tavalla ja ne jaetaan yleensä endogeenisiin eli sisäisiin tai eksogeenisiin eli ulkoiisiin syihin. Sisäinen inhibointi voi johtua olosuhteista tai materiaaleista, joita muodostuu prosessissa ja jotka voivat tietyissä olosuhteissa inhiboida prosessia. Vastaavasti ulkoiset syyt johtuvat ulkoisista tekijöistä ja olosuhteista. (Jorgensen 2009, 12.) Esimerkkinä endogeenisestä inhiboivasta aineesta on prosessissa syntyvä ammoniakki. Vastaavasti eksogeenisistä syistä voidaan ottaa esimerkiksi mahdollisesti syötteen mukana tulevat antibiootit.

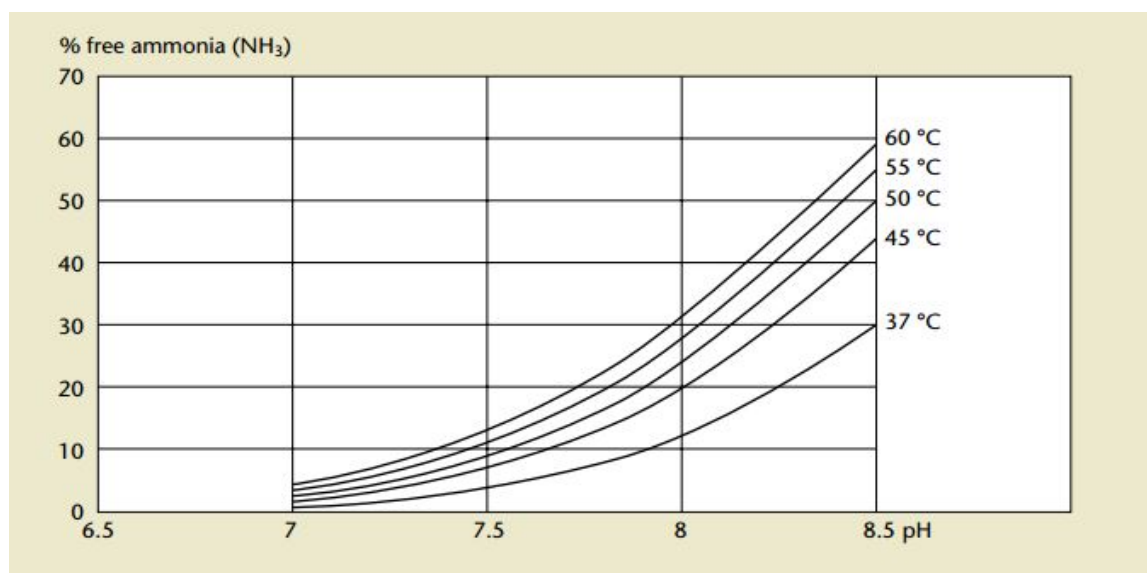
4.4.1 Ammoniakki

Ammoniakki on merkittävä inhiboiva tekijä ja sitä muodostuu biokaasuprosessissa, kun mikrobit hajottavat ja vähentävät typpipitoisia aineksia kuten proteiineja. Typpi on oleellinen osa mikrobin kasvua ja ammoniakki on sen tärkeä lähde. Vapaata ammoniakia pidetään mädätysprosessille toksisempänä kuin ammoniumioneja. Prosessissa olevan ammoniakin pitoisuus tulisi olla alle 80 mg/l ja vastaavasti ammoniumioneille sopiva konsentraatio on 1 500 mg/l tai sen alle. (Jorgensen 2009, 12; Virta 2011, 15.)

Vesipohjaisissa liuoksissa ammoniakki on aina tasapainotilassa ammoniumionien kanssa (yhtälö 3).



Tähän tilaan vaikuttaa ympäristön happamuus eli pH ja lämpötila. Jos pH nousee optimimaalista korkeammaksi, siirtyy tasapainotila yhtälössä 3 oikealle eli vapaan ammoniakin määrä nousee ja näin ympäristöstä tulee bakteereille toksinen. Myös korkeammat lämpötilat siirtävät tasapainotilan oikealle eli vapaan ammoniakin suurempaan pitoisuuteen. (Jorgensen 2009, 12–13.) Kuvasta 3 nähdään, että mädätysprosessille optimaalisella pH-alueella pysyy vapaan ammoniakin määrä sen yläpäässäkin käytetystä prosessista riippuen alle 30 prosentissa. Optimalueelta pH:n noustessa noin 0,5, nähdään kuvasta 3, että vapaan ammoniakin määrä käytännössä kaksinkertaistuu. Kuvasta 3 nähdään myös, että pelkästään prosessin lämpötilan muuttuessa vapaan ammoniakin määrä nousee korkeammalle tasolle. Tästä syystä mesofiilinen prosessi on käytännössä varmempi ammoniakin inhiboivan vaikutuksen suhteen kuin termofiilinen prosessi.



Kuva 3. pH:n ja lämpötilan vaikutus ammoniakin ja ammoniumin tasapainotilaan (Jorgensen 2009, 13)

Tietynlaista inhiboivaa vaikutusta mikrobeihin esiintyy jo suhteellisen matalissakin ammoniakkipitoisuuksissa, mutta pidemmällä sopeutumisajalla mikrobit kykenevät sopeutumaan korkeampiin pitoi-

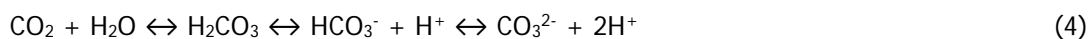
suuksiin. Tämä edellyttää myös materiaalin tasaista syöttöä, jotta ammoniakkin pitoisuudet eivät pääse kerralla nousemaan liian korkeiksi. (Jorgensen 2009, 13.)

4.4.2 Haihtuvat rasvahapot (VFA)

Haihtuvien rasvahappojen inhiboivaa vaikutusta käsiteltiin osittain jo kappaleessa 4.2.2. Mädätysprosessin happokäymisen aikana muodostuvat haihtuvat rasvahapot tulee poistaa samaa vauhtia kuin niitä muodostuu, jotta prosessi ei happamoidu. Myös syötteen syöttäminen on pidettävä tasaisena, jotta vältetään liian suurelta orgaaniselta kuormitukselta, mikä edistää haihtuvien rasvahappojen liiallista muodostumista. Haihtuvat rasvahapot ovat lyhytketjuisia ja niihin kuuluvat esimerkiksi etikkahappo, voihappo ja propionihappo, joista viimeisen on todettu inhiboivan mädätysprosessia (Virta 2011, 14).

4.4.3 Alkaliteetti

Kuten aiemmin kerrottiin tekstissä, toimii biokaasuprosessi parhaiten neutraaleissa tai vähän sen yläpuolella olevissa pH-arvoissa. Neutraalin ja vakaan pH-arvon ylläpito edellyttää, että prosessilla on suhteellisen korkea ja jatkuva alkaliteetti. Alkaliteetti kertoo biokaasureaktorin puskurikapasiteetista eli sen kyvystä vastustaa pH:n muutosta. Hyvällä puskurikapasiteetilla saadaan prosessi vakaammaksi ja näin ollen se ei ole niin herkkä olosuhteiden muutoksille. Alkaliteetti muodostuu pääasiassa vety- eli bikarbonaatti-ioneista, jotka ovat tasapainotilanteessa hiilidioksidin kanssa. Seuraava yhtälö esittää tilan, jossa hiilidioksidi on tasapainotilanteessa hiilihapon ja karbonaattien kanssa:



jossa CO_2 on hiilidioksidi, H_2CO_3 on hiilihappo, HCO_3^- on vetykarbonaatti ja CO_3^{2-} on karbonaatti. (Jarvis ja Schnurer 2009, 41.)

Alkaliteettiarvon yksikkönä käytetään mgCaCO_3/l tai mmol/l . Pitkäviipymälaitoksille suositeltava alkaliteettitaso on välillä 3 500–5 000 mgCaCO_3/l . Haihtuvien rasvahappojen suhde kokonaisalkaliteettiin kuvaa mädätysprosessin toimivuutta. Suhdeluvun ollessa noin 0,25 tai sen alle, voidaan prosessia pitää hyvin toimivana. Luvusta voidaan päätellä prosessissa mahdollisesti oleva häiriötilanne ennen kuin tekijä ehtii vaikuttaa muun muassa kaasun tuottoon tai prosessin pH-arvoihin. (Virta 2011, 14.)

UASB-teknologiaan perustuvalla Savon Sellun pilotoinnille on annettu pitkäviipymälaitosta pienempi alkaliteetin optimitaso. Maarit Janhusen (2016-02-17) mukaan pilotoinnin alkaliteetin tason tulisi olla välillä 250–950 mg/l . Suoritettujen esiselvitysten perusteella, tulee alkaliteetti kasvamaan kierrätässä materiaalia ilmastusaltaasta reaktori 2:een.

4.4.4 VFA/alkaliteetti-suhde

Janhusen (2016-04-05) mukaan VFA/alkaliteetti-suhde kuvaa kuinka hyvin reaktori toimii. Suhteelle määritellyn tason ja reaktoreista tehtyjen laboratorioanalyysien perusteella voidaan päätellä onko mikrobeilla riittävästi ruokaa, koska ne käyttävät anaerobiprosessissa rasvahappoja hiilen lähteenä. Mikäli VFA/alkaliteetti-suhde mittausten mukaan ylittää (reilusti) annetun tason, tarkoittaa se, että mikrobeilla on liikaa ruokaa eli orgaanista ainesta. Kun orgaanista ainesta eli rasvahappoja on enemmän kuin mikrobit ehtivät niitä prosessista poistaa, voi prosessi happamoitua ja lopulta romah-
taa. Vastaavasti VFA/alkaliteetti-suhteen ollessa (reilusti) alle annetun tason, tarkoittaa se, että mikrobeilla on liian vähän orgaanista ainesta ruuaksi ja tällöinkään prosessi ei toimi kunnolla. Eli VFA/alkaliteetti-suhteen tulisi olla lähellä kullekin prosessille määriteltyä tasoa, jotta se toimisi tasa-
painoisesti.

Balasubramanianin ja Muthukumarin (2012, 5) paperi- ja sellutehtaan jätevesillä tekemän laborato-
riomittakaavan kokeen tulosten mukaan VFA/alkaliteetti-suhde voisi olla UASB-reaktorilla noin 0,15. Vastaavasti Savon Sellun lauhdevesillä tehdyssä laboratoriomittakaavan UASB-kokeessa saavutettiin VFA/alkaliteetti-suhteeksi 0,9–1,15. Savon Sellun pilotoinnissa pyritään samoihin lukemiin ja seu-
raamalla kokeen edetessä suhteen kehitystä sekä reaktoreiden toimintaa ja mikrobien hyvinvointia, voidaan pilotoinnin loppupäässä jo päätellä mikä on optimaalinen VFA/alkaliteetti-suhde pilotointilait-
teiston kohdalla.

4.4.5 Sulfidit ja sulfaatit

Mädätysprosessissa voi esiintyä sulfideja joko liuenneena tai kaasuna, kuten rikkivetynä (H_2S). Liian suuri määrä sulfideja prosessissa vahingoittaa metanogeenisten mikrobien aineenvaihduntaa, mikä näkyy prosessin heikentymisenä. Näin voi käydä, jos liukoisten sulfidien pitoisuus kohoaa yli 200 mg/l. Liukoinen sulfidi reagoi yleensä prosessissa olevien metallien kanssa, kuten esimerkiksi lipeäs-
tä tulevan natriumin tai ravinteena käytetyn raudan kanssa. Näistä natriumsulfidi on yleensä liukoi-
sessa muodossa ja rautasulfidi saostuu reaktorin pohjalle. (Virta 2011, 15; Janhunen 2016-04-05.)

Sulfaatilla ei ole suoranaista toksista vaikutusta metanogeenisiin. Inhiboiva vaikutus tulee siitä, että sulfaatinpelkistäjäbakteerit ja metanogeenit kilpailevat käytettävissä olevista ravinteista eli etikkaha-
posta ja vedystä, joita molemmat tarvitsevat ravinnokseen. Tästä johtuen sulfaatin esiintymisellä mädätysprosessissa on metaanintuottoa pienentävä vaikutus. (Salmenoja ja Väisänen, 7.)

4.4.6 Raskasmetallit

Raskasmetalleiksi lasketaan metallit joiden tiheys on suurempi kuin 5 g/cm^3 ja niillä voi olla haitallisia vaikutuksia ympäristölle ja terveydelle. Niitä ovat esimerkiksi lyijy (Pb), kadmium (Cd) ja elohopea (Hg). Raskasmetallit eivät ole biohajoavia toisin kuin suurin osa muista mädätysprosessin toksi-
sista aineista. Liukoisessa muodossa raskasmetallit voivat inhiboida prosessia, koska tässä muodossa ne ovat toksisia mikro-organismeille. (Alakangas 2000, 14; Virta 2011, 15.)

4.4.7 Muita mikrobitointia haittaavia aineita

Reaktoriin voi päätyä syötteen mukana, edellä mainittujen raskasmetallien lisäksi, muita mikrobitointia haittaavia aineita. Ulkoisia inhiboivia aineita ovat antibiootit ja desinfiointiaineet, koska molemmat on tarkoitettu tuhoamaan mikro-organismeja kuten bakteereja. Näitä esiintyy kuitenkin enemmän eläinperäisissä lietteissä kuin metsäteollisuuden lauhdevesissä. (Jorgensen 2009, 13.)

Mikroravinteet voivat myös inhiboida mädätysprosessia. Kuten aiemmin kappaleessa 4.3.5 kerrottiin, ovat jotkin hivenaineet prosessille oleellisia sopivissa pitoisuuksissa, mutta tiettyjen rajojen ylittyessä muuttuvat prosessia inhiboiviksi tai suoraan myrkyllisiksi. Taulukossa 4 on esitetty muutamien prosessille oleellisten sekä suoraan haitallisten aineiden inhiboimis- ja myrkyllisyyspitoisuuksia. Verrattaessa taulukoiden 3 ja 4 kalsiumin, magnesiumin ja nikkelin arvoja nähdään, että optimaalisen ja inhiboivan pitoisuuden välinen ero on hyvin suuri. Eli mikrobitointia häiritsevä hivenaineiden pitoisuus on käytännössä valtava suhteutettuna niiden tarvitsemaan määrään.

Taulukko 4. Inhibiittoreita ja niiden inhiboimis- ja myrkyllisyyspitoisuuksia (Jorgensen 2009, 14)

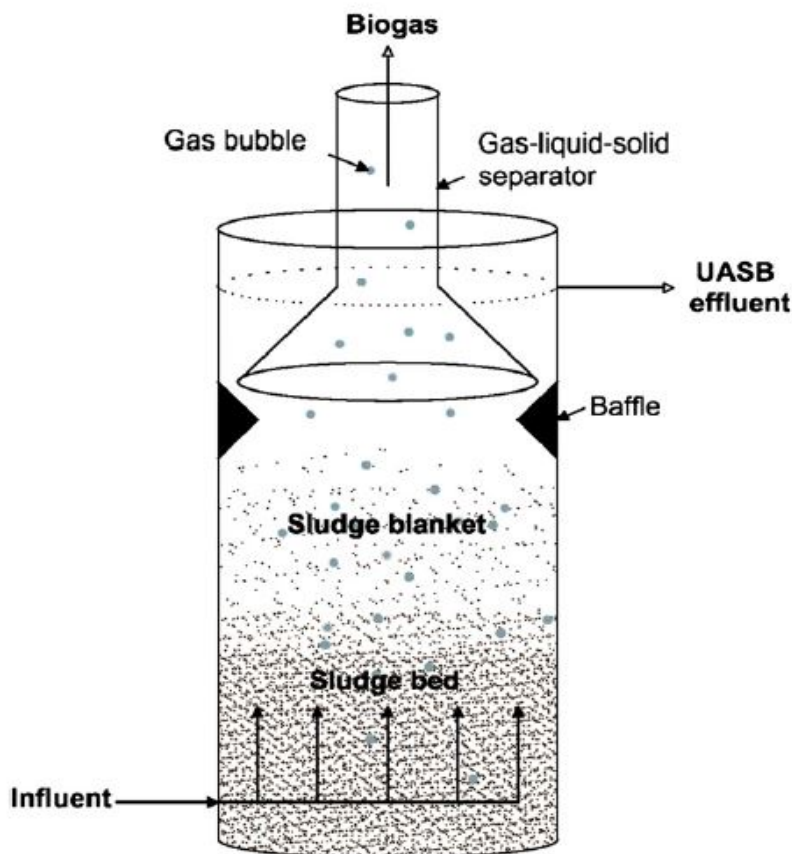
Aine	Inhiboimispitoisuus	Myrkyllisyyspitoisuus
Kalsium (Ca)	8 000 g/m ³	N/A
Magnesium (Mg)	3 000 g/m ³	N/A
Nikkeli (Ni)	100–200 g/m ³	300–1 000 g/m ³
Vapaa ammoniakki (NH ₃)	50–100 g N/m ³	100–200 g N/m ³
Syanidi (CN)	2–20 g/m ³	30 g/m ³
Kloroformi (CHCl ₃)	> 1 g/m ³ (yksi annos)	> 50 g/m ³ (jatkuva annos)

5 UASB-TEKNOLOGIAN TOIMINTAPERIAATE

UASB-teknologiaa (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) voidaan kutsua myös UASB- eli täytekappalekolonni reaktoriksi. UASB-teknologia edustaa anaerobiseen mädätysprosessiin perustuvaa jätevesien käsittelymenetelmää, jolla voidaan tuottaa metaania. UASB-teknologiaa hyödynnetään laajasti esikäsittelymenetelmänä, ennen aerobista käsittelyä, monenlaisille teollisuuden ja kunnan jätevesille. Savon Sellulla sitä voidaan myös käyttää lauhdevesien esikäsittelyyn ennen niiden johtamista puhdistamolle aerobiseen käsittelyyn.

5.1 UASB-reaktori

Reaktori koostuu kahdesta osasta, joko lieriömäisestä tai suorakulmaisesta kolonnista ja kolmivaiheisesta kaasu-neste-kiinteä -erottimesta (kuva 4). Aluksi reaktoriin syötetään bakteerisiirros anaerobista, rakeista, hiutalemaista ja aktivoitua lietettä eli ymppeä, joka on anaerobisen mädätysprosessin läpikäynyttä mädätettä. Kuten kuvasta 4 nähdään, syötetään liete pumpun avulla reaktoriin sen alaosasta (influent). Sopivissa olosuhteissa kevyet ja hajonneet partikkelit peseytyvät pois lietteestä, kun samalla raskaammat ainesosat säilyvät entisellään. Tällöin minimoiden hienoksi hajonneen lietteen kasvua ja muodostaen esilietteessä samaan aikaan rakeita tai hiutaleita eli flokkeja, jotka koostuvat inerteistä eli reaktiokyvyttömistä orgaanisista ja epäorgaanisista aineista sekä pienistä mikrobikokonaisuuksista. (Ang ym. 2012, 4.)



Kuva 4. Periaatekuva UASB-reaktorista (Ang ym. 2012, 4)

Riippuen olosuhteista, jäteveden ominaisuuksista sekä ympäristä, muodostuu reaktorin pohjalle tietyn ajan kuluttua tiheä biomassa eli lietepeti (kuva 4). Muodostumisessa kestää yleensä kahdesta kuu-teen kuukautta. Lietepeti voi olla luonteeltaan joko rakeinen tai hiutalemainen ja sillä on hyvät laskeutumisominaisuudet, jonka seurauksena liete ja vesi erottuvat helposti toisistaan. Tiheän lietepeidin päälle muodostuu lietepeitto (kuva 4), jossa on vähemmän biomassaa ja matalammat partikkelien asettumisnopeudet. (Ang ym. 2012, 4; Lotti 2013, 28.)

Biologiset reaktiot tapahtuvat koko matkan hyvin aktiivisten lietepeti ja -peittoalueiden läpi. Kun alhaalta tuleva influenttivirtaus liikkuu ylöspäin, siinä olevat liukoiset orgaaniset yhdisteet muuttuvat mädätysprosessin mikrobien vaikutuksesta biokaasuksi eli pääasiassa metaaniksi ja hiilidioksidiksi. Muodostunut biokaasu ja kaasukuplien sisälle jäänyt liete nousevat edelleen ylöspäin kohti reaktoriin upotettua (kuva 4) kaasuneste-kiinteä -erotinta. Erottimessa käsitellystä jätevedestä eli poisteesta (efluent) erotetaan biokaasu, joka jatkaa matkaa kaasunkeräysyksikköön. Efluentti eli tässä tapauksessa neste poistuu reaktorin yläpäästä (kuva 4). Kuvasta 4 nähdään, että erottimen ohjauslevyt (baffle) pyrkivät tehokkaasti estämään elinkelpoisen bakteeriatteen ja kelluvan rakeisen lietteen poistumisen reaktorista efluentin mukana, ohjaamalla ne takaisin reaktioalueelle. Noin 50 asteen kulmassa olevat ohjauslevyt ohjaavat myös kaasukuplia, jolloin saadaan aikaan parempi sekoittuminen ja samalla minimoidaan vaahdon muodostumista reaktorissa. (Ang ym. 2012, 4; Lotti 2013, 29.)

5.2 UASB-reaktorin hyviä ja huonoja ominaisuuksia

UASB-reaktorilla on paljon hyviä ominaisuuksia teollisuuden jätevesien käsittelyä ajatellen. Savon Sellun lauhdevedet sisältävät esiselvityshankkeen tutkimusten mukaan paljon orgaanista ainetta ja sen määrää on tarkoitus saada esikäsitellyllä pienemmäksi ennen puhdistamon aerobista käsittelyä. UASB-reaktorin pääominaisuus, mikä tekee siitä yleisimmän nopeatoimisen anaerobisen käsittelymenetelmän, on rakeisen tai hiutalemaisen lietteen saatavuus, jonka vuoksi sen toimintaan ei tarvita tukiaineita. Lisäksi suuri biomassan pitoisuus mahdollistaa laaja-alaisen kuormitusnopeuden sekä tehokkaan CODin eli orgaanisen aineksen poiston. UASB-reaktorissa olevat täyteköpaleet tarjoavat biomassan mikrobeille paljon tartuntapintaa, jolloin saadaan enemmän kontaktialaa mikrobien ja käsiteltävän materiaalin välille. Reaktorilla saavutetaan hyvä tehokkuus jopa matalissa lämpötiloissa, lyhyellä viipymäajalla ja korkeilla kuormituksella (5–15 kg COD/m³d). UASB-reaktori on tarkoitettu jätevesille, joiden COD-pitoisuus on 5 000–20 000 mg/l ja se on stabiili, helppo käyttää ja sen ylläpito- sekä käyttökustannukset ovat suhteellisen matalat. (Ang ym. 2012, 3–4; Lotti 2013, 28.) UASB-reaktorilla on myös mahdollista integroidusti poistaa yhtäaikaaisesti orgaanisen aineen kanssa rikin yhdisteitä sekä haluttaessa myös typen yhdisteitä (Chen, Gao, Huang, Liang, Lee, Sun, Tan, Wang, Xu, Yuan, Zhao, Zhou ja Zhou 2013, 1).

Yleensä biokaasureaktoreissa käytetään mekaanista sekoitusta takaamaan lämmön, ravinteiden ja bakteerien tasainen jakautuminen. UASB-reaktorissa ei erillistä sekoitusta tarvita, koska nousevat kaasukuplat aiheuttavat luonnollista turbulenssia sekä kelluttavat lietettä, mikä aiheuttaa riittävän tehokkaan kontaktin jäteveden ja biomassan välille. Koska sekoitus kuluttaa paljon energiaa, sääste-ään tässä UASB-reaktorin kohdalla kustannuksissa. Kaasukuplien lisäksi reaktoreiden pumpuilla to-

teutettu sisäinen kierto sekoittaa tutkittavaa jätevettä ja kierrättää sitä aina uudestaan lietepedin läpi. Kierron yhteyteen voidaan myös toteuttaa reaktoreiden lämmitys liittämällä kiertoputket lämmittimeen, jonka kautta kulkiessaan jätevesi lämpenee. UASB-reaktorissa on tästä huolimatta muistettava huolehtia riittävästä jäteveden sekoittumisesta, koska liian vähäinen jäteveden sekoittuminen voi aiheuttaa ongelmia jäteveden ja rakeiden kontaktissa, mikä voi aiheuttaa sen, että jäteveden mukana tulevat suspendoituneet kiintoaineet saattavat akkumuloitua reaktoriin. Eli kiintoainetta kertyy reaktorin sisälle, jolloin sen kapasiteetti pienenee ja hallinta vaikeutuu. (Ang ym. 2012, 4; Lotti 2013, 30.)

UASB-reaktorin lietteen rakeisuus ja petimäisyys mahdollistaa lyhyet materiaalin viipymäajat ja korkeat kiintoaineiden pidättymisajat. Näin ollen reaktorin toiminta voidaan mitoittaa biomassan hajomiskapasiteetin mukaan, joka johtaa lyhentyneisiin käsittelyaikoihin. Tavanomaisilla pitkäviipymään perustuvilla biokaasureaktoreilla käsittelyajat ovat yleensä päiviä ja UASB-reaktorilla tunteja. Oikeissa olosuhteissa UASB-laitteisto voidaan myös sammuttaa pidemmiksikin ajoiksi ilman, että mikrobien kyky toimia heikkenee paljon. Yhden reaktorin lietettä voidaan siirtää ja käyttää toisen reaktorin käynnistyskynnyksen ympäri. Lisäksi syötteen materiaalista riippuen tarvitaan vähemmän lisättyjä ravinteita. (Ang ym. 2012, 3–4.)

UASB-reaktori ei vaadi välttämättä isoa tilaa, koska se pystyy käsittelemään suuria orgaanisia kuormia pienessäkin mittakaavassa. Niitä voidaan siis suunnitella ja rakentaa pienessä ja isossa mittakaavassa sekä niiden rakentaminen ja operointi on suhteellisen yksinkertaista. (Ang ym. 2012, 3.) UASB-reaktorin koon mitoituksessa pitää huomioida, että lietepedin tulee olla riittävän paksu kanavoinnin, joka aiheuttaa syötemateriaalin osittaista kulkua ohi lietepedistä suoraan lietepeittoon, minimoimiseksi ja että varmistetaan materiaalin ylösvirtausnopeuden pysymisestä sallituissa rajoissa (1,2–1,5 m/h). Siksi lietepedin paksuus tulisi olla ainakin 1,5–2,5 metriä ja näin ollen koko reaktorin korkeus noin 4 metriä, jotta sinne mahtuvat kaikki osat. Yleensä UASB-reaktorien korkeus on luokkaa 4,5–6 metriä. Lietepedi vie 30–60 prosenttia reaktorin kokonaistilavuudesta, 20–30 prosenttia on varattu lietepeitolle ja kiinteä-neste-kaasu -erotin vie loput 15–30 prosenttia. (Beddow 2010.)

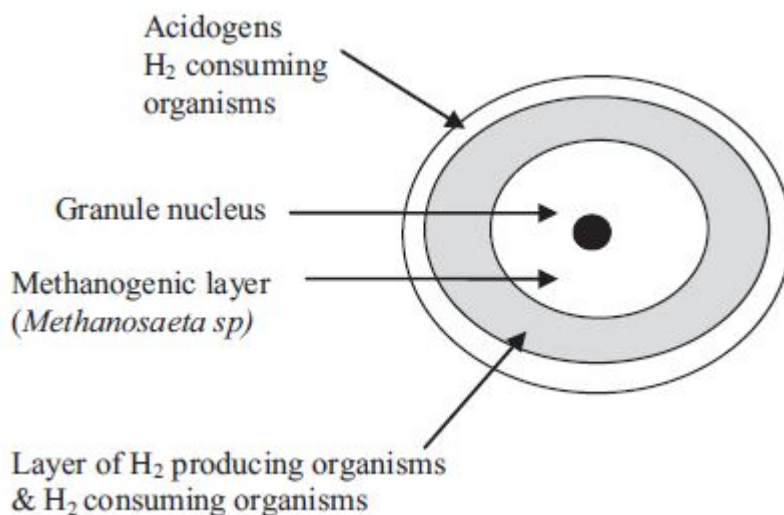
UASB-reaktorista löytyy myös huonoja puolia, kuten sen pitkään kestävä käynnistys- eli ylösajovaihe. Käynnistysvaihe vaikuttaa vahvasti reaktorin tehokkuuteen sekä stabiilisuuteen ja siihen vaikuttavat useat fyysiset, kemialliset ja biologiset tekijät. Vaikuttavia tekijöitä ovat muun muassa jäteveden tyyppi ja sen ominaisuudet, toiminnan vallitsevat olosuhteet ja saatavilla olevan ympin määrä sekä siinä olevan biomassan aktiivisuus. Käynnistysvaiheessa reaktoria ei saa kuormittaa liikaa ja sen lämpötila on pidettävä tasaisena sekä mädätysprosessille sopivana. Lisäksi on annettava ympin mikrobeille riittävä stabiloitumisvaihe, jotta ne ehtivät sopeutua uusiin olosuhteisiin reaktorissa, ennen kuin reaktoriin aletaan syöttää suunniteltuja tai haluttuja määriä orgaanista materiaalia. Tämä aika on yleensä kahdesta kahdeksaan kuukautta. (Ang ym. 2012, 4–5.) Pitkän käynnistysvaiheen lisäksi UASB-reaktorista poistuva efluentti tarvitsee jälkikäsitteilyä, jotta se täyttäisi annetut raja-arvot orgaanisen aineksen, ravinteiden (esim. ammoniumtyppi ja rikin yhdisteet) ja patogeenien osalta (Ang ym. 2012, 5). Esimerkiksi Savon Sellun lauhdevedet eivät sisällä suuria määriä patogeeneja verrattuna eläinperäiseen lietteeseen ja lisäksi UASB-reaktori toimisi siellä esikäsitteilynä ennen aktii-

villetelaitosta, joten nämä eivät välttämättä aiheuta ongelmia. Oikeilla laitteilla varustettu UASB-laitteisto voi lisäksi itsessään poistaa ravinteita, kuten sulfaattia ja sulfiittia, jotka voivat mädätysprosessissa muuttua eri rikin yhdisteiksi, kuten rikkivedyksi, joka puolestaan aiheuttaa muun muassa hajuhaittoja ja voi olla suurissa pitoisuuksissa prosessia inhiboiva tekijä.

5.3 Rakeistuminen ja sen tärkeys UASB-reaktorissa

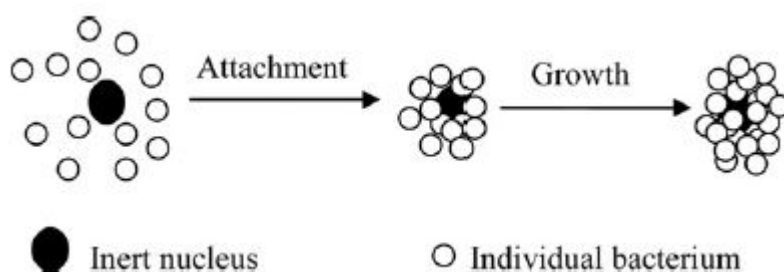
Oleellisin osa UASB-reaktorin toiminnalle on anaerobinen liete, joka tarjoaa kiinnityskohdan mikroflooralle eli pieneliökasvustolle reaktorin sisällä. Jatkuva vuorovaikutus jäteveden ja lietteeseen kiinnittyneiden pieneliöiden välillä mahdollistaa jäteveden tehokkaan käsittelyn. Näin ollen mikrobin elinvoimaisuus sekä lietepartikkeleiden koko, muoto ja tiheys yhdessä vaikuttavat suoraan jäteveden käsittelyn tehokkuuteen reaktorissa. Lietteen rakeiden muodostumisesta tulee erittäin tärkeää, koska sen lisäksi että rakeet tukevat aktiivisia biofilmejä, ne myös tarjoavat tarpeellista nostetta ja vakautta, jotta saadaan aikaan hyvä rakeiden ja nesteen välinen kontakti aikaiseksi. (Abbasi ja Abbasi 2012, 3.)

UASB-reaktorin anaerobiset rakeet ovat pienhiukkasia, jotka ovat kauttaaltaan biofilmin peitossa. Biofilmit muodostuvat spontaanisti reaktorissa anaerobisten mikrobin autoimmobilisaation kautta. Nykyisen käsityksen mukaan jokainen rae on itsessään toiminnallinen yksikkö, joka sisältää kaikki erilaiset metanogeeniseen hajoamiseen tarvittavat mikro-organismit. Voidaan siis sanoa, että tyyppillinen rae UASB-reaktorissa on todellinen mikroekosysteemi, joka antaa suojapaikan miljoonille organismeille biomassan grammaa kohden. Yksi lietteen rakeelle ehdotetuista malleista on kuvan 5 mukainen. Kuvan 5 mallissa ytimen ympärillä on kiinnittyneenä kerroksittain mädätysprosessissa tarvittavia mikrobeja. Sisimpänä on metanogeeninen kerros, jota oletetaan ympäröivän sekä kerros vetyä ja formiaattia tuottavia bakteereja että kerros vetyä ja formiaattia kuluttavia bakteereja. Uloimmaksi malli (kuva 5) tarjoaa kerrosta bakteereja, jotka hydrolysoivat ja happamoittavat monimutkaista orgaanista ainetta, eli toisin sanoen tällä tarkoitetaan anaerobiproessin kahta ensimmäistä vaihetta. (Abbasi ja Abbasi 2012, 3.)



Kuva 5. UASB-reaktorin lietteen rakeelle ehdotettu kerroksittainen rakenne (Abbasi ja Abbasi 2012, 3)

Kun reaktori on käynnistetty ja jätevettä virtaa siinä ylöspäin lietepedissä olevien ja täyttekappaleisiin kiinnittyneiden mikrobien läpi, voi rakeiden muodostuminen alkaa hitaasti. Tämä tietenkin edellyttää, että olosuhteet ovat mädätysprosessille sopivat esimerkiksi pH:n, ravinteiden saatavuuden ja ylösvirtausnopeuden suhteen. Vähitellen erilaiset toisiaan hyödyttävät ryhmät liittyvät yhteen muodostaen karkeasti pallomaisia ryhmittymiä, kuten kuvassa 6 on kuvattu. Näitä ryhmittymiä kutsutaan siis rakeiksi, joiden koko vaihtelee 0,1 millimetristä aina 5 millimetriin ja ne omaavat paremmat leikkausvoimat kuin hiutalemainen liete. Rakeisella lietteellä on normaalia lietettä paremmat laskeutusominaisuudet, joten se kestää korkeampaa kuormitusnopeutta, mikä puolestaan johtaa parempaan reaktorin tehokkuuteen. Rakeet voivat myös kestää hajoamatta korkeaa kaasun ja nesteen leikkausrasitusta. Lisäksi rakeet tarjoavat parempaa kestävyyttä esimerkiksi shokkikuormia ja myrkyjä vastaan kuin hajaantuneet mikro-organismit. (Abbasi ja Abbasi 2012, 3–4.)



Kuva 6. Rakeen muodostuminen mikroflooran kiinnittyessä ytimen ympärille (Abbasi ja Abbasi 2012, 3)

Ihanteellisesti rakeen tulisi sisältää konsentrisia kerroksia lähes pallomaisia biofilmejä, joilla on erilaisia bakteerien trofia- eli ravintoketjoryhmiä (tuottajat, kuluttajat ja hajottajat). Jokaisen näistä bakteeriryhmistä oletetaan suorittavan sen oma roolinsa jäteveden hajottamisessa sekä biomassan ja solunulkopuolisten polymeeristen aineiden (ECP, exocellular polymers) tuottamisessa lähiympäristöönsä. Solunulkopuoliset polymeeriset aineet ovat mikro-organismien ympäristöönsä erittämiä suurimolekulaarisia yhdisteitä, jotka vahvistavat biofilmien toiminnallista ja rakenteellista kokonaisuutta. Mikroflooran keskuudessa uskotaan metanogeenin *Methanosaeta consiliiin* olevan avainasemassa rakeistumisen järjestymisessä. Näiden säiemäisten mikro-organismien kasvun vuoksi muodostuneet kasaumat toimivat keskuksina, jotka käynnistävät rakeiden muodostumisen. Tätä seuraa peräkkäisiä asetogeenisten bakteerien ja hydrogenotrofisten metanogeenien kolonisaatioita, mikä johtaa useimmiten kerroksittaiseen rakeiseen biofilmirakenteeseen. On kuitenkin huomioitava, että rakeistuminen ei aina ole edellytys joidenkin jätteiden, kuten kotitalouksien jätevesien, onnistuneeseen UASB-käsittelyyn. Tällöin on kuitenkin tehtävä esikäsittelynä suspendoituneen kiintoaineksen poistaminen. (Abbasi ja Abbasi 2012, 4.)

Rakeistumiseen vaikuttavat yleisellä tasolla samat tekijät kuin mädätysprosessiin yleensä. Näitä tekijöitä ovat esimerkiksi prosessin olosuhteet, lämpötila, pH ja alkaliteetti. UASB-reaktorin rakeiden koostumus riippuu hyvin pitkälti operointilämpötilasta, koska eri mikrobilajit saavuttavat optimaaliset kasvutahtinsa eri lämpötiloissa. Nopeat lämpötilan muutokset voivat aiheuttaa rakeiden hajoamisen,

joten tästä syystä on lämpötilan oltava tasainen reaktorissa. Optimaalinen alkaliteetti on oleellista pH:n ja puskurikapasiteetin hallinnassa. Neutraali pH yhdistettynä vedyn korkeaan osapaineeseen luovat hyvät olosuhteet rakeistumiselle. Edellisiin tekijöihin ja rakeistumiseen vaikuttavat myös orgaaninen kuormitus ja viipymäaika, mutta niiden optimiarvot voidaan määrittää vasta, kun tiedetään influenttin ominaispiirteet ja muut operointi olosuhteet. Myös oikeiden ravinteiden läsnäolo on oleellista rakeistumisen kannalta. Esimerkiksi kalsium ja rauta voivat sopivina annoksina tehostaa rakeistumista. (Abbasi ja Abbasi 2012, 9.)

5.4 UASB-prosessin toiminta

Kuten aiemmin kerrottiin, on täytekappalekolonni- eli UASB-reaktorilla mahdollista integroidusti poistaa yhtäaikaan orgaanista ainetta sekä rikin- ja typen yhdisteitä. Tämä sopisi hyvin myös Savon Sellun tarkoituksiin, koska heidän pilotoinnin kohteena oleva lauhdevesi sisältää paljon orgaanista ainetta sekä rikin yhdisteitä, joita halutaan poistaa siitä ennen jätevesien johtamista puhdistamolle käsiteltäväksi. Savon Sellun lauhdevesissä rikki on esiselvitysten mukaan pääasiassa sulfiitin muodossa, mutta tämä ei ole ongelma, koska sulfaattia poistavat bakteerit kykenevät käyttämään myös sulfiittia. Laboratoriomittakaavan tutkimusten mukaan on parhaimmillaan päästy CODin ja sulfaatin osalta jopa 98 prosentin ja typen osalta 78 prosentin reduktioon eli poistoon (Chen ym. 2013, 1).

Savon Sellulla suoritettavassa lauhdevesien pilotoinnissa käytetään liitteen 1 mukaista laitteistoa. Se perustuu UASB-tekniikkaan ja koostuu vaiheistetusta laitteistosta, joka sisältää neljä operatiivista yksikköä. Seuraavassa on esitetty eri yksiköt ja niiden tehtävät:

1. Reaktori 1, jossa tapahtuu sulfaatin ja sulfiitin pelkistys sekä orgaanisen hiilen poisto (SR-CR, Sulfate Reduction-Carbon Removal)
 - a. Täytekappaleilla varustettu kolonnireaktori (UASB-reaktori)
 - b. Sulfaatin ja/tai sulfiitin pelkistys sulfidiksi
 - c. Orgaanisen hiilen poisto
 - d. Toimivana mikrobikantana metaanintuottajamikrobit ja sulfaatinpelkistäjäbakteerit.
2. Reaktori 2, jossa autotrofinen ja heterotrofinen denitrifioiva sulfidin poisto (A&H-DSR, Autotrophic and Heterotrophic Denitrifying Sulfide Removal)
 - a. Prosessin keskiössä autotrofiset denitrifioivat mikrobit muuntavat sulfidin alkuainerikiksi käyttämällä ilmastusaltaan poistovedestä kierrätettyä nitraattia (NO_3^-) elektronin vastaanottajana ($\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^-$).
 - b. Heterotrofiset mikrobit denitrifioivat edellisen vaiheen rasvahappoja $\text{NO}_2^- \rightarrow \text{N}_2$.
3. Flokkaus, jossa rikin talteenottoyksikkö (SR, Sulphur Reclamation)
 - a. Alkuainerikin talteenottaminen sedimentointi tankissa, ennen kuin efluentti etenee ilmastusaltaaseen.
4. Ilmastusallas, jossa aerobinen nitrifikaatio (AN, Aerobic Nitrification)
 - a. Biologisesti ilmastettu allas nitrifioi ammoniumia nitraatiksi ($\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_3^-$)
 - b. Nitraattipitoisen efluentin kierrätys takaisin vaiheen 2 denitrifioivaa sulfidin poistoa varten. (Janhunen 2016, 7; Chen ym. 2013, 3.)

Orgaanisen aineen poisto tapahtuu siis pääasiassa reaktorissa 1 ja jonkin verran orgaanisen aineen poistoa tapahtuu myös reaktorissa 2. Myös sulfaatin ja sulfiitin pelkistyminen sulfidiksi tapahtuu reaktorissa 1. Reaktorissa 2 tapahtuu, jälkikaasun muodostumisen lisäksi, reaktorissa 1 alkaneen sulfaatin ja sulfiitin pelkistysprosessin sulfidin muuntumista alkuainerikiksi sekä nitraatin pelkistymistä aina typpikaasuksi asti eli niin sanottuja denitrifikaatioprosesseja. Nitraattia saadaan reaktoriin 2 ilmastusaltaasta nitrifikaation kautta ja sen tehtävä on pysäyttää sulfidin muuntumisprosessi. Vaikka rikkiä halutaan poistaa, on tämä prosessi tarkoitus pysäyttää reaktorissa 2, jotta se ei enää jatku rikin talteenottoyksikössä ja ilmastusaltaassa. Myös reaktorissa 1 muodostuneiden rasvahappojen hajoamista tapahtuu reaktorissa 2, kun heterotrofiset (tarvitsevat ulkopuolisen orgaanisen hiilen lähteen) denitrifioivat bakteerit käyttävät niitä hiilen lähteinä. Rasvahappojen hajoaminen vähentää niiden kasautumista prosessiin, mikä puolestaan edesauttaa, ettei prosessi pääse happamoitumaan. (Janhunen 2016-04-05.)

Eli nitraattia saadaan reaktoriin 2 laitteiston neljännestä vaiheesta eli ilmastusaltaasta. Ilmastusaltaassa tuotetaan nitraatteja nitrifikaation avulla biologisesti ilmastamalla ammoniumia nitraatiksi, syöttämällä ammoniumpitoiseen nesteeseen ilmaa pohjan kautta ilmastimen avulla. Nitrifikaatio tapahtuu aerobisissa olosuhteissa ja se on kaksivaiheinen. Nitrifikaatiota suorittavat lähinnä kaksi autotrofista bakteeriryhmää, jotka käyttävät epäorgaanista hiilidioksidia hiilen lähteenä. Ensimmäisessä vaiheessa *Nitrosomonas* -sukuun kuuluvat bakteerit hapettavat ammoniumtyypen nitriitiksi (NO_2^-), jonka jälkeen *Nitrobacter* -suvun bakteerit hapettavat nitriitin vielä nitraatiksi (NO_3^-). Reaktioyhtälö on lyhennettynä seuraava

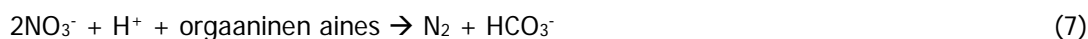


Nitrifikaatioon vaikuttavat olosuhdetekijöistä eniten liuenneen hapen pitoisuus, lämpötila ja pH. Jotta nitrifikaatio toimii tehokkaasti, tulee liuenneen hapen pitoisuus olla isompi kuin 2 mg/l. Isot happipitoisuudet eivät aiheuta ongelmia nitrifikaatioreaktiolle, koska sillä ei ole inhiboivaa vaikutusta. Lämpötilaa ajatellen, tapahtuu nitrifikaatio suurimmalla nopeudella lämpötilan ollessa 30–35 °C:ssa. Vastaavasti pH:n kohdalla pidetään optimina väliä 7,5–8,6, vaikka nitrifikaatio toimiikin pH-alueella 6–9. Liian korkea pH nostaa kuitenkin vapaan ammoniakkin osuuden liian korkealle, kuten kuvasta 3 voidaan nähdä, ja tällöin nitrifikaatio ei enää toimi kunnolla vapaan ammoniakkin inhiboivan vaikutuksen vuoksi. Itse nitrifikaatioprosessilla on pH:ta laskeva vaikutus, koska ammoniumtyypen hapettuessa kuluu nesteen sisältämää alkaliteettia. (Ruissalo 2006, 12–14.)

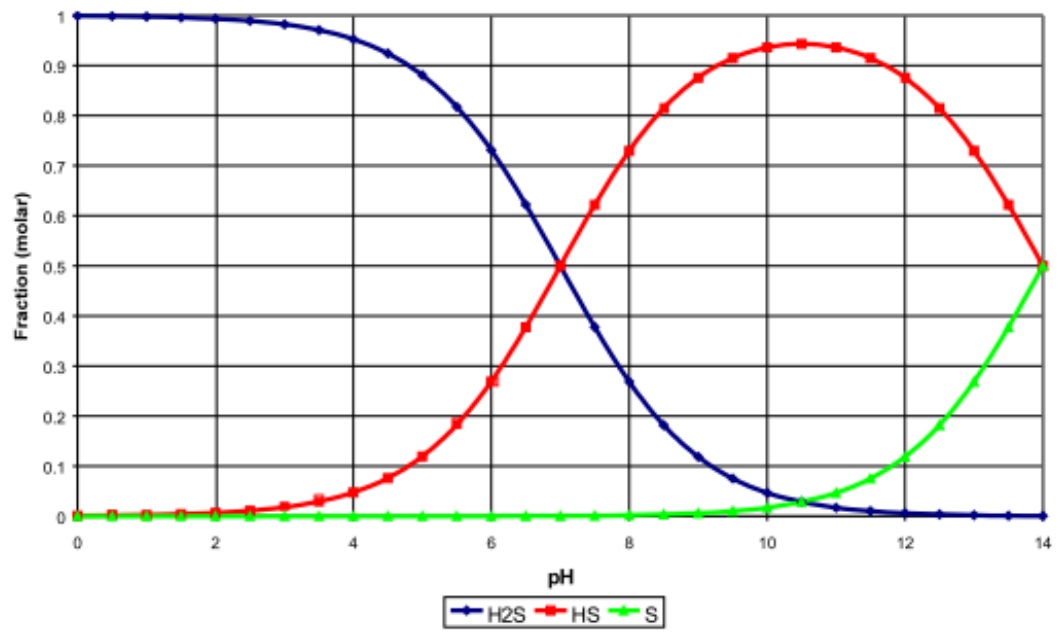
Kun ilmastusaltaasta on saatu reaktoriin 2 nitraatteja, voivat autotrofiset ja heterotrofiset denitrifioivat mikrobit toimia. Denitrifikaatio tapahtuu anoksisissa olosuhteissa, joissa ei ole liukoista happea saatavilla. Se on monivaiheinen prosessi (yhtälö 6), jossa nitriitti muuttuu ensin jälleen nitriitiksi ja sen jälkeen vähitellen eri välituotteiden kautta typpikaasuksi.



Savon Sellun pilotoinnissa typpikaasu poistuu kontista kaasuerottimen kautta ulkoilmaan. On myös mahdollista, että reaktioyhtälön 6 välituotteitakin pääsee ulkoilmaan, mikäli prosessi ei toimi kunnolla. Denitrifikaatioprosessin bakteerit ovat fakultatiivisesti anaerobeja eli ne voivat käyttää soluhengitykseen liukoista happea tai nitraattiin ja nitriittiin sitoutunutta happea, mutta yli 1 mg/l (optimoissa alle 0,5 mg/l) olevat liuenneen hapen pitoisuudet heikentävät prosessin tehokkuutta. Ravinnokseen denitrifioivat bakteerit tarvitsevat, kuten aiemmin kerrottiin, ulkopuolista hiililähdettä ja tähän ne käyttävät reaktori 1:ssä muodostuneita rasvahappoja. Lämpötila-alue denitrifikaatiolle on laajempi kuin nitrifikaatiossa, sen ollessa 5–50 °C:n välillä, mutta pH:n kohdalla alue on vastaavasti pienempi, sen ollessa välillä 7–8. Alhaisissa pH-arvoissa haitallisten typpioksidien, varsinkin N₂O:n pitoisuudet kasvavat. Itse denitrifikaatioreaktiossa alkaliteetti lisääntyy ja näin saadaan noin puolet nitrifikaatioreaktiossa menetetyistä alkaliteeteistä takaisin. Tämä on nähtävissä myös denitrifikaation tiivistetystä reaktioyhtälöstä 7, jossa lopulta muodostuu typpikaasua ja vetykarbonaatti-ioneja. (Ruissalo 2006, 14–16.)



UASB-prosessin kolmas vaihe on rikin talteenotto, jossa reaktorista 2 pumpattavista efluentista ja lietepedin lietteestä saostetaan kemiallisesti rikki talteenottoyksikön altaan pohjalle, ennen kuin efluentti jatkaa matkaa liitteen 1 mukaisesti takaisin ilmastusaltaaseen. Chen ym. (2013, 8) tekemissä tutkimuksissa, käytettiin rikin saostamiseen polyalumiinikloridia (PAC), jonka pitoisuus oli 5 mg/l. Heidän integroituun UASB-teknologiaan perustuvalla laitteistolla tekemien tutkimusten mukaan, saatiin 90 prosenttia tuloveden sulfaatista muutettua sulfidiksi SR-CR -yksikössä (reaktori 1), josta edelleen 99 prosenttia kiinteäksi rikiksi A&H-DSR -yksikössä (reaktori 2). Tutkimuksissa kiinteästä rikistä havaittiin vain 60 prosenttia reaktorin 2 efluentista ja noin 30 prosenttia oli kiinnittynyt rakeisiin ja jäänyt reaktoriin. Tästä syystä Savon Sellun pilotoinnin lopussa tutkitaan reaktorin lietteen rikkipitoisuudet, jotta voidaan tutkia missä muodoissa ja kuinka paljon rikkiä on mahdollisesti lietepetiin jäänyt ja että onko sitä mahdollista saada talteen. Samalla voidaan myös selvittää, että mitä muuta on mahdollisesti saostunut reaktorin lietepetiin. Se missä muodossa rikki esiintyy reaktorissa, on hyvin pitkälti riippuvainen pH:sta. Tämä nähdään kuvasta 7, jossa on kuvattu rikkivedyn, vetysulfidin ja rikin osuuden suhdetta pH-arvoon. Kuvasta nähdään, että biokaasuprosessin optimi pH-alueella (6,5–8,0) rikki esiintyy sekä rikkivetyä että vetysulfidina. Rikkivety on kaasu, joka sisältyy prosessissa muodostuessaan biokaasuun ja poistuu näin ollen samaa reittiä kuin muut kaasut. Janhusen (2016-04-05) arvion mukaan vetysulfidi-ionit reagoivat metallien, kuten natrium-ionien kanssa muodostaen natriumsulfidia, jota sitten esiintyy reaktorin 2 nesteessä ja lietepedissä. Natriumia prosessiin tulee pH:n säätökemikaalina käytetyn natriumhydroksidin mukana.



Kuva 7. Rikkiyhdisteiden osuudet eri pH-alueilla (Coaltech 2020, 8)

6 SAVON SELLUN PILOTOINNIN JÄRJESTELYT JA NIIDEN TOTEUTUS

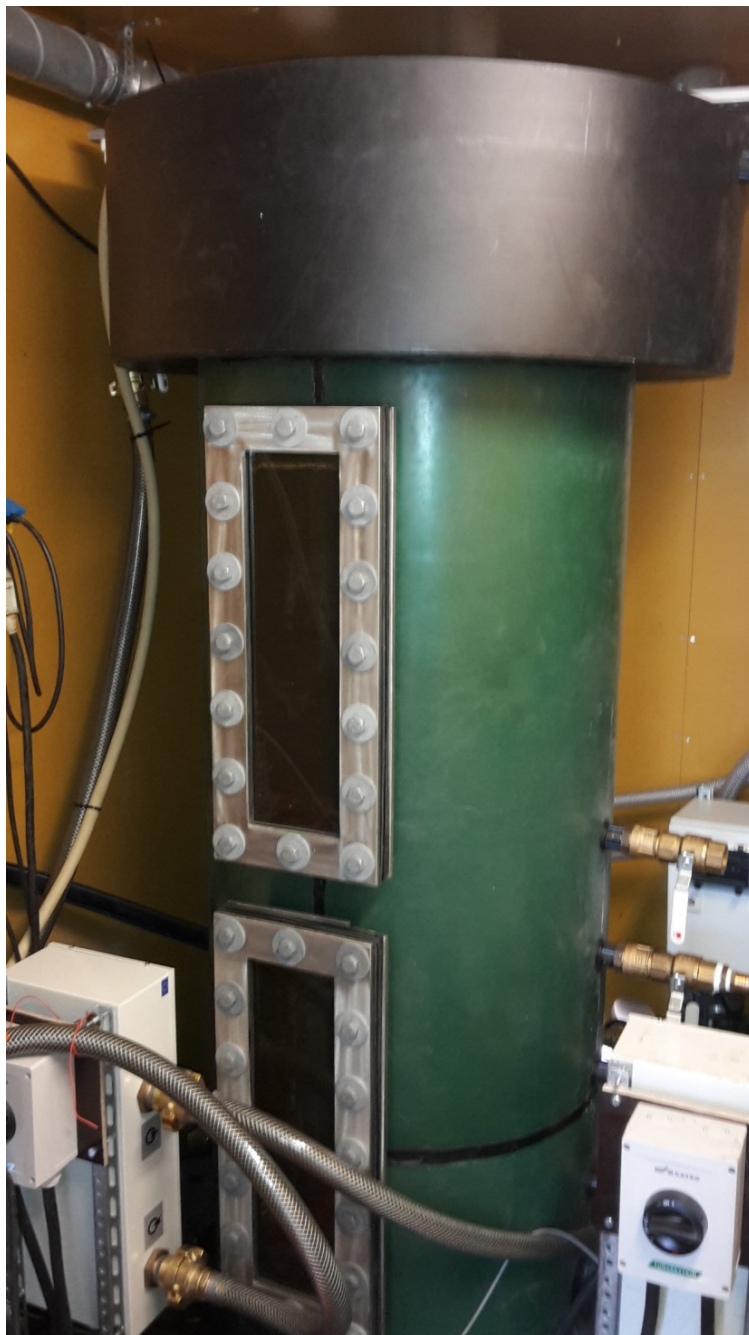
Savonian ympäristötekniikan yksikön tiloissa aloitettiin pilotoinnissa käytettävän UASB-laitteiston rakentaminen helmikuun 2016 puolivälissä, josta kontti siirrettiin maaliskuussa 2016 Savon Sellulle lauhdeveden purkuojan läheisyyteen. Kontin laitteiston kytkennät ja viimeistely suoritettiin Savon Sellulla.

6.1 Pilot-laitteisto

Savon Sellun pilotointia varten rakennettiin pilotoinnissa käytettävä UASB-tekniikkaan perustuva laitteisto merikonttiin. Laitteisto koostui liitteen 1 mukaisista osista ja suunnittelussa sekä rakentamisessa tuli ottaa huomioon tilan rajallisuus. Kontin sisälle sijoitettiin reaktorit 1 ja 2 sekä flokkaus- eli rikin talteenottoyksikkö ja ilmastusallas. Konttiin tuli myös muut tarvittavat laitteet, kuten suurinosa pumpuista, sekä mittauksissa käytettävät instrumentit. Liitteen 1 mukaiset reaktori 2:n ja flokkausyksikön sekä flokkausyksikön ja ilmastusaltaan väliset tasausaltaat sijoitettiin tilan rajoitteiden vuoksi kontin ulkopuolelle. Liitteen 1 kokoonpanosta poiketen jätettiin kuvassa oleva influenttitankki tilan puutteen ja käytännön järjestelyiden vuoksi pois kokonaan. Sen tarkoituksena on toimia pH:n ja ravinteiden säädön altaana, mutta Savon Sellun pilotoinnissa kyseiset säädöt toteutettiin suoraan influentin eli lauhdeveden syöttölinjaan kontin sisäpuolella. Pilotointilaitteistossa ei myös käytetä ainakaan alkuvaiheessa liitteessä 1 olevaa reaktoreiden 1 ja 2 välistä tasausallasta, vaan liete pumpattiin reaktorista 1 suoraan yläkautta reaktori 2:een.

Pilotoinnissa käytettävät reaktorit valmistettiin muoviosista mittatilauksena ja niiden alle kontissa tuli metalliset tukiraudat. Molemmat reaktorit ovat päältä avoimia ja varustettu kahdella tarkasteluikkunalla. Kuvassa 8 on pilotoinnissa käytetty reaktorimalli. Molemmat reaktorit ovat samanmallisia ja niiden ero on koossa, reaktorin 1 tilavuus on 1 950 litraa ja reaktori 2:n tilavuus on 960 litraa. Reaktorien alaosa on tyhjä, jotta lietepedillä on paikka muodostua. Tämä osa vie reaktorista tilaa alhaalta katsottuna noin ylemmän ikkunan alareunaan asti (kuva 8). Kuvassa 8 oleva musta osa on kaasuneste-kiinteä -erotin ja sen sekä lietepetitilan välissä on reaktorin sisällä häkki, jossa täytekappaleet sijaitsevat.

UASB- eli täytekappalekolonnireaktorit sisältävät nimensä mukaisesti täytekappaleita, jotka helpottavat mikrobien asettumista ja antavat niille paljon enemmän tarttumapintaa. Täytekappaleita on olemassa muovisia, metallisia ja keraamisia, joista pilotointiin valittiin muoviset. Kuvan 9 muoviset täytekappaleet valittiin laboratoriotestien perusteella. Jotta täytekappaleet pysyisivät paikallaan reaktorin sisällä, on ne sijoitettu metalliverkosta rakennetun häkin sisälle. Täytekappaleet vievät reaktoreiden sisätilavuudesta noin puolet. Reaktoreiden sisäinen lietteen kierto ja lämmitys toteutettiin puolestaan keskipakopumpuilla sekä termostaateilla varustetuilla lämmittimillä (kuva 8, vasen alareuna). Molemmat reaktorit on varustettu myös useilla näytteenottohanoilla. Näytteenottohanat ovat nähtävissä kuvassa 8 reaktorin oikealle puolelle. Pilotoinnissa käytetyt keskipakopumput ovat Lowaran valmistamia ja malliltaan Shod 32-125/03. Lämmittimet ovat puolestaan Niben ELK15-mallisia.



Kuva 8. Savon Sellun pilotoinnissa käytetty reaktori 2 (Torvinen, 2016)



Kuva 9. Muovinen täytekkappale (Torvinen, 2016)

Flokkaus eli rikin talteenottoyksikkö valmistettiin metallista ja se on pohjasta suppilonmallinen, kuten nähdään kuvasta 10. Tilavuutta sillä on noin yhden kuutiometrin verran. Yksikkö on varustettu sekoittimella ja lietteenpoisto- sekä näytteenottohanoilla (kuva 10), joista osa on paineilmatoimisilla venttiileillä varustettuja. Ilmastusallas (kuva 11) on puolestaan muovinen ja tilavuudeltaan noin yksi kuutiometri. Lietteen ilmastus tapahtui altaan pohjalla olevan ilmastimen kautta, johon ilmaa saatiin ilmastuspuhaltimella, joka on kuvassa 11 nähtävä valkoinen laatikko. Ilmastusallas sisältää vastavan nestekierron ja lämmityksen kuin reaktorit 1 ja 2. Myös ilmastusallas on varustettu näytteenottohanoilla, jotta saatiin otettua näytteitä ja tutkittua myös efluentissa olevia eri aineiden pitoisuuksia.



Kuva 10. Rikin talteenottoyksikkö (Torvinen, 2016)



Kuva 11. Pilotoinnin ilmastusallas (Torvinen, 2016)

Kontin varusteisiin kuuluu varsinaisten UASB-laitteiden lisäksi pumppuja, Ritterin TG 10/2 kaasuntilavuusmittareita (kuva 12), reaktori 1:n yhteydessä oleva pH-/lämpötila-mittari, Mecaferin valmistama kompressori, Madur GA-21 Plus -kaasuanalysointilaitteisto sekä turvallisuuteen liittyvät rikkivety- ja metaanihälyttimet (Scott Protege ZM ja Sensorex GAM-5). Hälyttimien lisäksi kontista löytyy turvallisuuteen liittyvät alkusammutin ja ensiaputarvikkeet, kuten silmähuuhtelupullot. Turvallisuusnäkökulmaan kuuluvat myös jokaisen työntekijän henkilökohtaiset suojaimet. Laitteistossa käytettyjä pumppuja on neljää eri mallia, joita ovat keskipako-, letku- (peristalttinen pumppu), annostelu- ja uoppopumppu. Letkupumput ovat Verderflex Smart S30:a, annostelupumput Grundfosin Alldos DDA -mallisia ja uoppopumppu on Grundfosin Unilift KP. Lisäksi ilmastusaltaan ilmastimen käytössä tarvittiin ilmastuspuhallinta, joka on mallia Medo LAM-200.



Kuva 12. Kaasutilavuusmittari (Torvinen, 2016)

6.2 Pilot-laitteiston neste- ja kaasukierrot

Lauhdevettä pumpataan konttiin noin 30 metrin matka ja korkeuseroa tuolla välillä tulee noin 5 metriä. Tämä nostopumppaus tapahtuu keskipakopumpulla Savon Sellun jätevesien purkuojassa olevasta metallisesta lauhdevesialtaasta (kuva 13). Nostopumppu varustettiin lauhdevesialtaan pinnankorkeuden vaihtelujen vuoksi pinnankorkeusmittarilla, joka katkaisee pumppauksen nestepinnan laskeessa altaassa, jotta pumppu ei haukkaisi ilmaa ja pysähtyisi. Nostopumppu pumppaa lauhdevettä jatkuvasti kontilla olevaan putkiston liitoskohtaan, josta se joko pumpataan edelleen letkupumpulla reaktoriin 1 tai lauhdevesi palaa takaisin ojaan jätevesiputkistoa pitkin. Mainittu lauhdeveden jatkuva kierto auttoi putkien sulana pysymiseen, koska pilotoinnin aloitusaikana oli vielä pakkasta.



Kuva 13. Savon Sellun lauhdevesiallas (Kuhmonen, 2016)

Lauhdevesi pumpataan kuvan 14 letkupumpulla reaktoriin 1 ja samassa putkilinjassa kontin sisällä sijaitsee lauhdeveden pH:n säätö sekä tarvittavien ravinteiden syöttö. Neutraloitu ja ravinnerikas lauhdevesi pumpataan reaktoriin 1 alakautta. Kun reaktoriin tulee kokoajan uutta käsiteltävää lauhdevettä, tulee reaktorista poistaa nestettä samaan tahtiin. Tämä tapahtuu reaktori 1:n yläkautta, josta nestettä poistetaan seuraavalla letkupumpulla reaktorin ylivuotoaltaan kautta. Letkupumppu pumppaa nesteen yläkautta jatkokäsittelyyn reaktoriin 2. Reaktorista 2 jatkokäsittelyä nestettä poistetaan edelleen keskipakopumpulla ensimmäiseen tasausaltaaseen, jonka tilavuus on 1 000 litraa. Ensimmäisestä tasausaltaasta neste pumpataan rikin talteenottoyksikköön, jossa rikki flokkuloidaan eli saostetaan nesteestä kemikaalin avulla saostusaltaan pohjalietteeeseen. Talteenottoyksiköstä neste pumpataan toisen tasausaltaan, jonka tilavuus on 400 litraa, kautta ilmastusaltaaseen, josta se pumpataan ilmastuksen jälkeen takaisin reaktoriin 2. Prosessista efluenttia eli poistetta poistuu lopullisesti kahdesta kohtaa eli rikin talteenottoyksikön pohjalietteen tyhjennyksen yhteydessä sekä ilmastusaltaan ylivuotoputken kautta. Tämä efluenti kertyy keräysastiana toimivaan saaviin, josta se pumpataan uoppopumpulla jätevesiputkistoa pitkin takaisin lauhdeveden purkuojaan.



Kuva 14. Influentin pumppaus letkupumpulla (Torvinen, 2016)

Muodostuva biokaasu nousee molemmissa reaktoreissa niiden sisällä kaasunerottimeen, josta kaasu johdetaan kaasutilavuusmittareiden (kuva 12) kautta Savon Sellun pilotoinnissa suoraan ulkoilmaan, koska pilot-laitteistossa ei ole erillistä kaasunkeräysyksikköä. Kaasulinjassa on ennen tilavuusmittareita mittausyhde, josta pystytään analysoimaan muodostuneen kaasun koostumusta siihen tarkoitettulla kaasuanalysointilaitteella. Kuva 15 on reaktorin 2 yläosasta, jossa on nähtävillä osittain kaasu-neste-kiinteä -erotin. Vastaava erotin löytyy myös reaktori 1:stä. Nesteen pinnalla (kuva 15) on valkeaa ja kellertävää kiinteää ainetta, joka on todennäköisesti rikkiyhdisteiden värjäämää. Kiinteä aines erottuu nesteestä, joka valuu erottimen urista ylivuotokaukaloon, josta se jatkaa matkaa tasausaltaaseen. Nesteen keskellä oleva hattu on osa kartionmallista kaasunerotinta, josta suurin osa on piilossa nesteen sisällä. Kaasunerottimesta kaasu jatkaa kaasutilavuusmittarin kautta ulos pilot-kontista. Kaasu-neste-kiinteä -erottimen tärkein tehtävä on siis erottaa biokaasu erikseen sekä estää toimivaa biomassaa karkaamasta reaktorista. Lisäksi nesteen erottamisella saadaan siirrettyä sitä prosessin seuraavaan vaiheeseen.



Kuva 15. Kaasu-neste-kiinteä -erotin (Torvinen, 2016)

6.3 Prosessin ylösajo

Prosessin ylösajo aloitettiin torstaina 10.3.2016, jolloin molempiin reaktoreihin syötettiin Maaningan biokaasulaitokselta haettua ymppeä. Kyseinen biokaasulaitos on osa Luonnonvarakeskuksen tutkimuskeskusta. Laitoksen ymppeä sisälsi lehmien lietelantaa ja kasvibiomassoja, mikä oli selkeästi havaittavissa ympin hajun ja ulkonäön perusteella. Reaktoriin 1 ymppeä pumpattiin noin 350 litraa ja vastaavasti 2:een noin 200 litraa. Ympin lisäyksen jälkeen loppuosa reaktoreista täytettiin neutraloidulla lauhdevedellä. Neutralointi tapahtui syöttämällä kuvan 16 annostelupumpulla noin 10 prosentista lipeää eli natriumhydroksidia (NaOH) kontin sisällä olevaan lauhdeveden tulolinjaan. Neutraloinnissa säädettiin lauhdeveden pH biokaasuprosessille sopivalle alueelle, joka on 6,5–8,0. Tässä vaiheessa lisättiin myös molempiin reaktoreihin fosforia, joka on yksi tärkeimpiä ravinteita mikrobeille. Fosforin lisäykselle on tarve, koska sitä ei ole lauhdevedessä. Kun reaktorit oli täytetty, kytkettiin niiden kiertopumput ja lämmitykset päälle. Ennen kuin käsiteltävänä olevaa lauhdevettä alettiin pumppaamaan prosessiin jatkuvalla syötöllä, eli aloittamaan varsinaista ylösajoa, annettiin mikrobin sopeutua uusiin olosuhteisiin ja aloittaa rakeiden muodostuminen kolmen päivän ajan. Käytännön teknisten ongelmien vuoksi tämä aika venyi melkein kymmeneen päivään, mikä ei välttämättä ole huono asia, koska näin mikrobit saivat enemmän aikaa sopeutua olosuhteisiin.



Kuva 16. Neutralointikemikaalin annostelupumppu (Kuhmonen, 2016)

Influentin eli lauhdeveden jatkuva pumppaus prosessiin aloitettiin 18.3.2016. UASB-prosessin ylösajo toteutettiin asteittain, eli nostamalla influentti pumppaukseen käytetyn letkupumpun kierroksia aina päivän välein, pois lukien viikonloput, pyhäpäivät sekä Savon Sellun seisokkipäivät. Influentin virtaaman reaktori 1:een määritettiin letkupumpun kierrosnopeus ja kierrosten nosto eteni taulukon 5 mukaisesti aina siihen asti, että saavutettiin hydrauliseksi viipymääjäksi (HRT) 24 tuntia. Tämä tarkoittaa sitä, että reaktoriin 1 tulee uutta käsiteltävää lauhdevettä vuorokaudessa sen tilavuuden verran. Eli toisin sanoen taulukossa 5 oleva viipymäaika tarkoittaa siis sitä, että kauanko neste kyseisellä virtaamalla viipyy tietyssä tilavuudessa. Savon Sellun pilotoinnissa tämä tilavuus oli aiemmin mainittu reaktori 1:n tilavuus eli 1 950 litraa.

Taulukko 5. Influentin syötön ylösajo

Letkupumpun kierrosluku, rpm	Influentin syöttö, l/d	HRT, h
7	248	188,5
10	356	131,5
13	464	101
16	572	82
19	681	68,75
22	790	59
25	900	52
28	1 010	46
31	1 121	42
34	1 233	38
37	1 345	34,75
40	1 457	32
43	1 570	30
46	1 684	28
49	1 798	26
53	1 950	24

Neutralointi eli lauhdeveden pH:n säätö toteutettiin ylösajon aikana samalla tavalla kuin ympin li-säyksen yhteydessä. Erona oli, että käytettiin 50-prosenttista natriumhydroksidiliuosta ja että reaktoriin 1 syötettävän lauhdeveden pH-arvo pyrittiin laboratoriomittakaavan testien perusteella pitämään noin kuudessa. Näin tehtiin, koska pH-arvo tulee nousemaan hieman ylöspäin prosessissa itsessään, mikäli se toimii oikein. Laboratoriossa tehdyn selvityksen perusteella todettiin, että yhden lauhdevesi litran pH:n nostamiseksi noin kuuteen tarvittiin noin 1,3 ml 50-prosenttista lipeää. Käytännön neutraloinnissa tämä suhdeluku oli vain suuntaa antava, koska lauhdeveden pH-tasoissa oli vaihtelua.

Sulfiitinpelkistäjäbakteereja prosessiin lisättiin 6.4.2016, ottamalla niitä Savon Sellun jätevedenpuhdistamolle johtavan purkuojan pohjalietteestä. Bakteeripitoista lietettä syötettiin reaktoriin 1 noin 100 litraa ja sitä jatkettiin pumppauksen yhteydessä hieman lauhdevedellä lietteen paksun koostumuksen vuoksi. Koska sulfiitinpelkistäjäbakteerit ovat peräisin Savon Sellun purkuojan lietteestä, pitäisi niiden olla jo valmiiksi tottuneita lauhdeveden olosuhteisiin, eritoten korkeaan lämpötilaan ja sulfiittipitoiseen veteen.

Ilmastusallas saatiin täyteen reaktori 2:sta tulleella nesteellä 7.4.2016 mennessä. Samalla kytkettiin päälle ilmastuspuhallin, jotta saatiin nitrifikaatioprosessi käyntiin. Ilman tulo säädettiin venttiilillä halutuksi, käyttämällä apuna happimittaria. Ilman virtaus säädettiin siten, että happimittari antoi ilmastusaltaan nesteen liukoisen hapen lukemaksi 2–3 mg/l. Pumppaus ilmastusaltaasta reaktori 2:een kytkettiin päälle 13.4.2016. Tämän letkupumpun virtaamaksi säädettiin 100 prosenttia prosessin influentti tulovirtaamasta eli noudatettiin taulukon 5 mukaisia kierroslukemia.

Kuten aiemmin kerrottiin, ovat mikroravinteet oleellisia mikrobien toiminnalle. Vaikka osaa ravinteista, kuten hiileä ja typpeä, tulee prosessiin jo lauhdeveden mukana, ei kaikkia tarvittavia ravinteita siitä löydy. Loput mikrobien kasvulle ja toiminnalle oleelliset ravinteet tuli siis syöttää prosessiin erikseen. Savon Sellun pilotoinnissa lisättyjä ravinteita olivat fosfori, rauta, koboltti, sinkki, mangaani ja kupari, joista fosfori on mikrobien kasvun kannalta oleellisin. Näiden ravinteiden lisääminen prosessiin toteutettiin tekemällä erilliseen astiaan kyseisistä hivenaineista liuos liuottamalla ne lauhdeveeseen, jota sitten syötettiin prosessiin aluksi influenttin tulolinjan kautta. Ravinteiden syötön paikka vaihdettiin myöhemmin tulolinjasta suoraan reaktori 1:een, sijoittamalla syöttöputken pää yläkautta reaktorin kiertopumppauksen imuputken lähelle, jotta varmistettiin ravinteiden leviäminen koko reaktoriin. Liuoksen annosteluun käytettiin kuvan 16 mallista annostelupumppua. Ravinteiden syöttäminen prosessiin aloitettiin 13.4.2016, koeviikolla 6.

Pilotoinnin ylösajovaiheessa ei vielä käytetty kumpaakaan tasausallasta eikä rikin talteenottoyksikköä. Liitteestä 1 poiketen, johdettiin neste reaktori 2:sta suoraan ilmastusaltaaseen. Ylösajon tavoitteena oli ajaa prosessi ylös eli saada se toimimaan täydellä teholla ja hyvällä varmuudella. Toisin sanoen päämääränä oli saada UASB-laitteisto poistamaan lauhdevedestä orgaanista ainetta, rikin yhdisteitä sekä tuottamaan biokaasua.

6.4 Seurattavat parametrit

Pilotoinnin ylösajon, kuten koko muunkin pilotoinnin, aikana seurattiin tiettyjä parametreja, joiden avulla voidaan päätellä miten UASB-prosessi toimii. Seuranta oli viikoittaista ja tutkittavat näytteet otettiin Savon Sellulla sekä tuotiin Savonian ympäristötekniikan laboratorioon tutkittavaksi. Näytteitä otettiin influentista eli lauhdevedestä, molemmista reaktoreista sekä efluentista eli prosessista poistuvasta nesteestä. Influenttinäytteitä laitettiin myös pakastimeen, jotta niistä voidaan myöhemmässä vaiheessa analysoida kokonaishiilen, -typen ja -fosforin pitoisuuksia. Eri vaiheista otetuista näytteistä seurattavat parametrit olivat seuraavia:

1) Influentti

- a. pH, COD
- b. sulfiitti, sulfaatti ja sulfidi
- c. fosfaatti ja ammonium- ja nitraattityppi

2) Reaktorit 1 ja 2

- a. pH, COD
- b. sulfiitti, sulfaatti ja sulfidi
- c. fosfaatti ja ammonium- ja nitraattityppi
- d. alkaliteetti ja haihtuvat rasvahapot (VFA)

3) Efluentti

- a. pH ja COD
- b. sulfiitti, sulfaatti ja sulfidi
- c. fosfaatti ja ammonium- ja nitraattityppi.

Edellisten lisäksi seurataan pilotoinnin aikana päivittäin syntyvien kaasujen määriä kaasutilavuusmittareilla. Kun kaasua alkaa muodostua, aletaan myös analysoidaan päivittäin syntyvän kaasun koostumusta analysaattorilla. Kaasuanalysaattorilla saadaan mitattua kaasusta pitoisuudet metaanista, hiilimonoksidista, hiilidioksidista, vedystä, rikkivedystä, ammoniakista, typestä ja dityppioksidista eli typpioksiduulista.

Seuraamalla viikottain edellisten parametrien muutoksia, voidaan suhteellisen luotettavasti nähdä miten prosessi etenee ja voi. pH-arvojen mittauksilla nähdään onko prosessi pysynyt halutulla pH-alueella (6,5–8,0) eli pilotoinnin tapauksessa noin 7,5:ssa. CODin ja rikinyhdisteiden reduktiota viikottain seuraamalla nähdään, miten hyvin UASB-prosessi toimii, koska pilotoinnin yksi päätarkoituksista oli poistaa molempia lauhdevedestä. CODin ja rikin yhdisteiden reduktioiden tulee siis kasvaa prosessin edetessä. Rikin yhdisteiden kohdalla vaikuttava tekijä on myös se, missä muodossa ne missäkin vaiheessa ovat. Eli reaktori 1:ssä lähinnä sulfiitin ja sulfaatin muodossa, reaktori 2:ssa vastaavasti sulfidin, vetysulfidin ja rikkivedyn muodossa. Rikin talteenottoyksikössä rikki tulisi olla saostuneena pohjalietteeseen ja ilmastuksessa sitä ei tulisi olla juuri ollenkaan. Vastaavasti typpiyhdisteitä on kaikissa UASB-laitteiston vaiheissa, mutta eniten sitä tulisi olla ilmastuksessa. Ilmastuksessa ammoniumtyyppi tulisi hapettua nitraatiksi, jolloin typpipitoisuudessa tulisi näkyä kasvua. Tämä johtuu siitä, että ilmastus pilkkoo proteiinituotteita, jolloin liuokseen vapautuu typpiä. Edellisten lisäksi prosessin tilasta antaa tietoa kappaleessa 4.4.4 kerrottu VFA/alkaliteetti-suhde, joka kertoo prosessin hyvinvoinnista ja siitä onko mikrobeilla tarpeeksi orgaanista ainetta ravinnoksi. Tämän takia sen seuraaminen pilotoinnin aikana on tärkeää, jotta voidaan säätää muita parametreja, kuten orgaanista kuormitusta sopiviksi.

Eri parametreja analysoidaan Savonian ympäristötekniikan laboratoriossa menetelmien ja standardien mukaan. Mittauksissa käytettiin analyysistä riippuen joko Hach DR/2010 tai HachLange DR2800 spektrofotometreja. Näiden lisäksi CODin määrittämiseen käytettiin HachLange HT 200 S (korkean lämpötilan termostaattia), joka käyttää HSD (High Speed Digestion) -teknologiaa eli sillä saadaan orgaaninen aine pilkkoutumaan nopeasti. Alkaliteetin ja haihtuvien rasvahappojen määrittämisessä käytettiin sentrifugia, jonka malli oli Thermo Scientific SL 16R Centrifuge. Käytetyt menetelmät ja standardit olivat seuraavia:

- 1) pH
 - a. Mittari: WTW pH 3210
- 2) COD
 - a. HachLange DR2800: LCK 914 COD (influentti) ja LCK 014 COD (reaktorit 1 ja 2 sekä effluentti)
- 3) Sulfiitti
 - a. HachLange DR2800: LCK 654 Sulphite
- 4) Sulfaatti
 - a. Hach Lange DR2800: Method 8051 Powder Pillows
- 5) Sulfidi
 - a. Hach Lange DR2800: Method 8131 Methylene Blue Method
- 6) Ammoniumtyppi
 - a. Hach Lange DR2800: LCK 302 Ammonium-Nitrogen
- 7) Nitraattityppi
 - a. Hach DR/2010: Method 10020
- 8) Fosfaatti
 - a. Hach Lange DR2800: Method 8048 Powder Pillows
- 9) Alkaliteetti
 - a. Menetelmäohje on mukaelma alkaliteetin määrittämisestä, joka noudattaa SFS3005 -standardia soveltuvin osin, ohjeen tekijä Savonian projekti-insinööri Maarit Janhunen
- 10) Haihtuvat rasvahapot
 - a. Menetelmäohje on mukaelma haihtuvien rasvahappojen määrittämisestä, ohjeen tekijä Savonian projekti-insinööri Maarit Janhunen
- 11) Kiintoaine
 - a. Standardi: SFS-EN 872

7 YLÖSAJON HAVAINNOT JA TULOKSET SEKÄ NIIDEN ANALYSOINTI

Savon Sellun pilotoinnin UASB-laitteiston ylösajo saatiin päätökseen 22.4.2016 ja tästä jatkettiin varsinaisella pilotoinnilla. Laitteiston ylösajoon käytettiin näin ollen aikaa noin kuusi viikkoa. Ylösajon tavoittena oli saada laitteisto toimimaan luotettavasti eli tuottamaan biokaasua ja poistamaan käsiteltävästä lauhdevedestä orgaanista ainesta sekä sulfiittia ja sulfaattia.

7.1 Havainnot

Savon Sellun pilotoinnin ylösajo sisälsi haasteita, joita asettivat niin käsiteltävä lauhdevesi kuin laitteiston toimintakyky. Osaan näistä osattiin varautua jo etukäteen, mutta osa tuli ilmi vasta ylösajon edetessä. Esiselvitysten perusteella oli jo tiedossa, että käsiteltävä lauhdevesi on hapanta ja kuumaa. Tämän tiedon perusteella osattiin odottaa jonkin verran vaikeuksia laitteiston toiminnalle. Suurimmat haasteet lauhdevesi aiheutti purkuojassa olleen nostopumpun ja varsinkin sen imuputken takaisinvirtauksen estoventtiilin toiminnalle. Pääasiassa nämä toimivat hyvin, mutta aina aika ajoin jouduttiin vaihtamaan tiivisteitä takaisinvirtaus venttiiliin, koska tiivisteet muuttivat muotoaan ja alkoivat vuotamaan. Lauhdevedessä olevan kiintoaineksen määrä yllätti hieman ja varsinkin sen mukana ajoittain tulevat kuidut, jotka venttiiliin väliin mennessä jumittivat sen auki. Näin ollen neste pääsi virtamaan imuputkesta takaisin, joka aiheutti nostopumpun pysähtymisen. Tämä ratkaistiin asettamalla tiheällä verkolla varustettu kaukalo imuputken suulle, joka esti isoimpien partikkelien pääsyn venttiiliin. Venttiilin kuminen tiiviste korvataan teflonista valmistetulla, jonka pitäisi kestää paremmin kuumia ja happamia olosuhteita. Muut laitteiston pumpput toimivat pääsääntöisesti hyvin, poislukien reaktorin 2 kierrätyspumpun hajoaminen. Lisäksi letkupumpput kuluttivat jonkin verran letkuja, vaikka ne olivat pumpun valmistajan toimittamia. Ratkaisuna letkujen kulumiseen, siirrettiin letkuja aika ajoin, jotta kulutuksen alla oleva kohta ei rasittuisi liikaa. Letkujen hajotessa ne joko korjattiin tai vaihdettiin uusiin.

Koska pilotointi Savon Sellulla aloitettiin pakkasten aikaan, asetti se omat haasteet laitteiston toiminnalle. Reaktorit ja niihin tuleva kuuma lauhdevesi toivat lämpöä kontin sisälle, mutta näiden lisäksi käytettiin lämpöpuhallinta, jotta saatiin kontti pysymään noin huoneenlämpöisenä. Lauhdeveden tuloputket sijaittivat ulkoilmassa, joten ne pääsivät jäätymään pari kertaa, koska kontissa olevat pumpput olivat pysähtyneet ja lauhdevesi oli jäänyt putkien sisään. Ratkaisuksi putkien sulana pysymiseen, rakennettiin tulevalle lauhdevedelle kiertolinja. Näin saatiin kuuma lauhdevesi kiertämään jatkuvasti kontin ja purkuojan välisessä putkessa, vaikka kontin pumpput jostain syystä pysähtyisivät.

Heti reaktoreiden täyttövaiheessa huomattiin, että molemmat reaktorit vuotivat hieman. Vuotokohdat olivat tarkasteluikkunoiden reunoissa. Reaktori 2:n vuoto tukkeutui itsestään täyttöä seuraavina päivinä, eikä vuotanut enää sen jälkeen. Reaktori 1 vuoti koko ylösajon ajan ja yhden kerran reilummin. Vuotoa yritettiin tukkia saumausaineella, siinä onnistumatta. Myös korjaaja kävi tiivistämässä ikkunoiden reunoja, mutta tämä ei myöskään lopettanut nesteen vuotamista. Pieni vuoto ei sinänsä haitannut ylösajoa, koska reaktoriin syötettiin kokoajan uutta materiaalia kasvavalla tahdilla (taulukko 5), jonka määrä oli reilusti suurempi kuin pois vuotaneen nesteen. Suurempi vuoto sattui

koeviikolla 3 viikonlopun aikana, kun nostopumppu oli pysähtynyt. Tällöin reaktori 1 oli ehtinyt tyhjäntyä alemman tarkasteluikkunan yläreunaan asti. Toisin sanoen nestettä oli jäljellä enää noin kolmannes reaktorin kokonaistilavuudesta. Koska oltiin vielä pilotoinnin alussa, sisälsi jäljelle jäänyt osa vielä hyvin ymppeä. Näin ollen ympin lisäykselle ei ollut tarvetta ja reaktori 1 täytettiin uudelleen neutraloidulla lauhdevedellä sekä jatkettiin ylösajoa. Mikäli tulevaisuudessa vastaavia reaktoreita teetetään pilotointeja tai oikeita käyttöä varten, voisi harkita tarkasteluikkunoiden tarpeellisuutta tai ainakin parantaa niiden tiiviyttä, jotta voitaisiin minimoida vuotojen mahdollisuus. Ylösajon aikana ei kyseisistä ikkunoista käytännössä voinut tarkastella mitään, koska niistä ei nähnyt pintaa syvemmälle tumman nesteen vuoksi (kuva 8).

Viidennen ylösajoviikon viikonlopun aikana oli ravinnesyöttölinjan venttiiliin syöplynyt reikä, jolloin lauhdevettä oli päässyt suihkuamaan kontin sisälle. Kuumaa lauhdevettä oli kontissa lattialla sekä vesihöyrystä tiivistyneenä melkein kontin jokaisessa osassa. Tämä oli aiheuttanut sähkölaitteisiin oikosulkuja ja näin ollen sulakkeiden laukeamisen sekä kaikkien laitteiden pysähtymisen. Kontin annettiin kuivua vuorokausi, jonka jälkeen laitteet saatiin käynnistettyä uudelleen. Venttiiliin oli syöplynyt reikä, koska ei ollut otettu huomioon ravinnekuoksen eri aineiden syöplyttäviä vaikutuksia. Ravinteiden syöttö toteutettiin tämän jälkeen reaktori 1:een yläkautta, laittamalla syöttöputki reaktorin nestekierroon imuaukon suulle. Tällöin ravinteiden pitäisi jakautua tasaisemmin reaktoriin eikä jäädä kellumaan sen pinnalle. Vuoto aiheutti ongelmia myös reaktoreiden pH-tasolle ja lisäksi neutralointikemikaalin annostelupumppu pääsi syystä tai toisesta haukkamaan ilmaa ja imuletkun pään havaittiin kelluvan lipeäkanisterissa vasta vuorokauden kuluttua laitteiston uudelleenkäynnistämisestä. Reaktoreiden pH:t ehtivät tuona aikana laskea noin viiteen. Vastaavaan ongelman ehkäisemiseksi varsinaisen pilotoinnin aikana, laitettiin imuputken päähän lisäpainoja, jotta varmistetaan letkun pään pysyminen kemikaalikanisterin pohjalla. Influenttitankissa tapahtuva pH:n ja ravinteiden säätö voi helpottaa prosessin hallintaa, mutta teknisten syiden ja säästä johtuvien tekijöiden vuoksi sitä ei käytetty Savon Sellun UASB-laitteistossa.

7.2 Tulokset

Lauhdeveden ja laitteiden asettamista haasteista huolimatta Savon Sellun pilotoinnin UASB-laitteisto alkoi tuottamaan kaasua 13.4.2016, eli koeviikolla kuusi. Kaasua saatiin siis aikaiseksi jo ylösajon aikana, kuten oli tavoitteena. 13.4.–22.4. kaasua muodostui tilavuusmittarien lukemien perusteella reaktorista 1 noin 1 600 litraa eli 1,6 m³ ja reaktorista 2 noin 60 litraa. Käytännössä kaasua muodostui ajalta 13.4.–17.4., koska edellisessä kappaleessa mainittu vuoto sekä reaktoreiden pH:n lasku sattui tuolle viikonlopulle ja sen jälkeiselle viikolle, eikä kaasua saatu enää ylösajon aikana tuotettua. Mahdollisesti kaasua muodostui jo ennen mitattuja määriä, koska 12.4.2016 havaittiin, että reaktoreiden kaasuerottimen ja tilavuusmittareiden välille laitettut mittausyhteet vuotivat. Mittausyhteet poistettiin tuolloin ja linjat yhdistettiin suoraan kaasun tilavuusmittareihin ja seuraavana päivänä alkoivat kaasutilavuusmittarit näyttämään tuloksia.

CODin eli orgaanisen aineen sekä sulfiitin tietyn asteisia reduktioita oli havaittavissa ylösajon aikana. Liitteessä 2 on nähtävissä kuuden viikon ylösajon aikana mitattujen parametrien pitoisuuksia CODil-

le, sulfiitille, sulfaatille ja ammoniumtyypelle. Liitteen 2 taulukoissa olevat tyhjät kohdat tarkoittavat, että kyseistä tulosta ei siltä viikolta ole olemassa. Syynä niihin oli se, että kyseisillä hetkillä siinä prosessin vaiheessa on ollut jotain edellisessä kappaleessa mainituista ongelmista ja mittaukset eivät olisi tällöin edustaneet todellista tilannetta. Efluentin kohdalla mittaustuloksia on vasta ylösajoviikosta neljä eteenpäin, koska ilmastusallas saatiin täytettyä reaktoreista tulevalla nesteellä vasta kyseisellä viikolla.

CODin osalta (liite 2) voidaan nähdä, että influentti sisältää metsäteollisuuden jätevesille tyypillisen korkeita COD-pitoisuuksia. Savon Sellun lauhdeveden COD-pitoisuudet vaihtelivat ylösajon aikana välillä 3 750–5 300 mg/l COD. Tämän perusteella voidaan sanoa, että UASB-käsittely sopii kyseiselle lauhdevedelle hyvin, koska UASB-tekniikalla pystytään käsittelemään jätevesiä joiden COD-pitoisuus on lähteestä riippuen 1 000–20 000 mg/l COD. Reaktoreissa ja efluentissa näkyvät suuret COD-pitoisuudet johtuvat lisätyn ympin orgaanisen aineen suuresta määrästä, jonka vaikutus voi näkyä COD-pitoisuuksien mittauksissa pitkään. Jatkuva toimisessa UASB-prosessissa CODin määrän pitäisi olla suurimmillaan reaktorissa 1 ja vähentyä merkittävästi prosessin vaiheissa eteenpäin mentäessä, koska suurin osa orgaanisesta aineksen poistosta tapahtuu laitteiston ensimmäisen vaiheen mikrobien toimesta. Liitteen 2 tulokset näyttävät, että tähän ei vielä näin lyhyessä ajossa päästä, vaikka eri vaiheiden sisällä viikoittaiset COD-pitoisuudet ovat pääsääntöisesti ylösajon edetessä pienentyneet. Suurimmillaan COD reduktio oli ylösajon aikana noin 14 prosenttia. Reaktori 1:n reaktori 2:sta nopeampi COD-pitoisuuden lasku ensimmäisillä ylösajoviikoilla selittyy todennäköisesti reaktorin 1 vuotamisella ja/tai sitten prosessi on toiminut jo tuolloin muodostaen kaasua, jota ei ole tilausmittareilla havaittu vuotavien mittaussyhteiden vuoksi.

Liitteen 2 ylösajon aikaisista sulfiittipitoisuuksista voidaan sanoa, että pääsääntöisesti prosessissa oli tapahtunut sulfiitin reduktiota UASB-prosessin edetessä, eli sitä oli eniten influentissa ja vähiten efluentissa. Ylösajon aikana päästiin parhaimmillaan jopa noin 84 prosentin reduktioon sulfiitin osalta. Ylösajoviikon 6 kohonneet sulfiittipitoisuudet johtuivat siitä, että prosessi pysähtyi lauhdevesi vuodon vuoksi ja näin ollen sulfiittia oli päässyt kasautumaan eri vaiheisiin aiempaa enemmän. Sulfaatipitoisuudet olivat puolestaan korkeampia prosessissa kuin tulevassa lauhdevedessä. Syyksi tähän ei ole esittä suora vastaus, mutta vastaava pitoisuuksien kohoaminen tapahtui myös Savon Sellun lauhdevesillä tehdyssä laboratoriomittakaavan UASB-kokeissa. Tämän selvittäminen edellyttäisi jatkotutkimuksia, että muuttuuko esimerkiksi sulfiitti prosessissa jostakin syystä sulfaatiksi.

Ammoniumtyppi-pitoisuudet pysyivät ylösajon aikaisissa mittauksissa suhteellisen tasaisina (liite 2). Proteiinien ja vastaavien aineiden pilkkoutuessa, havaitaan nousua ammoniumtyppipitoisuuksissa verrattaessa reaktoreiden pitoisuuksia influentti pitoisuuksiin. Ilmastusvaiheesta tehdyissä mittauksissa, on mahdollista nähdä hieman pienempiä ammoniumtyypin pitoisuuksia verrattuna muihin prosessin vaiheisiin. Näin siksi, koska ammoniumtyypeä hapettuu nitrifikaatioprosessissa eri vaiheiden kautta nitraatiksi. Mitatut ammoniumpitoisuudet olivat myös reilusti alle ylärajana pidetyn 1 500 mg/l. Toisaalta ammoniumtyppipitoisuudet käyttäytyivät ylösajossa samalla tavalla kuin laboratoriomittakaavan kokeessa, joten siinä mielessä ollaan ammoniumtyypin pitoisuuksien suhteen oikeilla jäljillä.

Ylösajon pH-arvot on esitetty taulukossa 6, josta nähdään, että influentin pH pysyi tasaisesti neljän tuntumassa ja että se on metsäteollisuuden jätevesille tyypillisen alhainen. Reaktoreiden pH:t saatiin melko hyvin pysymään biokaasuprosessin optimalueella eli 6,5–8,0 välillä. Taulukosta 6 nähdään myös, että reaktori 2:n pH-arvot olivat tasaisemmat ylösajon aikana. Tämä johtui todennäköisesti siitä, että tuleva lauhdevesi sekä syötetty neutralointikemikaali menivät ensin reaktori 1:een ja nesteen pH-arvo ehti tasaantua sen siirtyessä reaktori 2:een. Reaktori 1:n pH-taso pyrittiin samaan noin 7,5, joka on sulfaatinpelkistäjäbakteerien optimi. Käytännössä tämä osoittautui haasteelliseksi, koska anaerobiprosessin eri tekijöillä on erilaisia vaikutuksia pH:n käyttäytymiseen reaktorin sisällä. Toisin sanoen vaikka syötettävän lauhdeveden pH saataisiin säädettyä oikeaksi, on eri tekijöillä vaikutus reaktorin sisäisen pH:n kehittymiseen suuntaan tai toiseen. Efluentin pH näytti yli kahdeksaa, mikä ei haittaa, sillä nitrifikaatio prosessille optimaalinen pH-alue on 7,5–8,6.

Taulukko 6. Ylösajon pH-arvot

Koeviikko	Influentti	Reaktori 1	Reaktori 2	Efluentti
1	4,2	7,4	6,5	
2	4,3	8,3	6,8	
3	4,0	0	8,1	
4	3,9	9,1	7,8	8,2
5	4,3	6,5	7,2	8,3
6	4,4	6,4	7,9	5,9

Ylösajoviikolla 5 sattunut vuoto ja seuraavan viikon neutralointikemikaalin annostelupumpun ongelmat aiheuttivat pH:n laskua. Sen viikon reaktoreiden pH-arvot mitattiin alkuvuikosta, jolloin neutralointikemikaalin syöttö toimi vielä, mutta loppuviikosta mitatussa efluentin pH-arvossa lasku on jo selvästi nähtävillä (taulukko 6). UASB-laitteistossa nesteet etenevät reaktorista 1 muihin vaiheisiin, jonka vuoksi reaktorin 1 pH-tasojen vaihtelut näkyvät viiveellä myös muissa vaiheissa.

Ylösajon loppupuolella ovat reaktori 1:n pH-arvot (taulukko 6) pudonneet alemmas ja tämä selittyy aiemmin kerrotuilla ongelmilla. Reaktori 1:n ongelmat ovat nähtävillä myös tarkasteltaessa taulukosta 7 löytyvien haihtuvien rasvahappojen ja alkaliteetin pitoisuuksia sekä niiden suhdetta. Taulukosta 7 nähdään, että reaktori 1:n orgaanisten happojen (VFA) pitoisuus on kohonnut ylöspäin pilotoinnin edetessä ja vastaavasti alkaliteetin pitoisuus on laskenut. Liian suuri orgaanisten happojen pitoisuus aiheuttaa sen, että metanogeenit eivät ehdi poistaa niitä samaan tahtiin kuin niitä syntyy, jolloin prosessi happamoituu eli pH laskee. Toinen asia, mikä voi aiheuttaa ongelmia mikrobeille ja vaikuttaa sitä kautta prosessin pH:n laskuun, on prosessin liian suuri orgaaninen kuormitus. Varsinkin ylösajovaiheessa, jolloin mikrobit eivät ole vielä ehtineet muodostaa tarpeeksi UASB-reaktorin toiminnalle oleellisia rakeita, voi liian nopea syötteen lisääminen aiheuttaa tämän. Tämä voi siis vaikuttaa Savon Sellun pilotoinnin tapauksessa, koska ylösajo suoritettiin suhteellisen nopeassa ajassa eli noin 1,5 kuukaudessa, kun tämä vaihe tavallisesti kestäisi 2–8 kuukautta.

Taulukko 7. Reaktori 1:n VFA:n ja alkaliteetin pitoisuudet sekä niiden suhde

Koeviikko	VFA mg CH ₃ COOH/l	Alkaliteetti, mg CaCO ₃ /l	VFA/Alkaliteetti suhde
1	2 285,50	6 100	0,37
2	2 846,97	3 460	0,82
3	2 828,36	3 050	0,93
4	3 390,42	1 565	2,17
5	3 342,98	2 120	1,58
6	2 976,08	1 775	1,68

Reaktoreiden VFA-pitoisuuksien (taulukko 7 ja 8) suuruuteen vaikutti myös niihin ylösajon alussa liisätty ympä, joka sisälsi paljon orgaanista ainetta (liite 2, COD-taulukko). Anaerobiprosessissa orgaaninen aines muuttuu orgaaniseksi hapoksi. Ympin sisältämän ja lauhdeveden mukana tulevan orgaanisen aineen määrä yhdessä tarkoittaa, että mikrobeilla on ollut reilusti ruokaa saatavilla ylösajon aikana. Taulukosta 7 nähdään, että tämä ei ole ollut ongelma reaktorissa 1 kolmen ensimmäisen ylösajoviikon aikana, koska prosessin pH- ja alkaliteettitasot ovat olleet hyvät. Tästä kertoo myös niiden suhdeluku, joka on ollut jopa pienempi kuin laboratoriokokeessa mitatut (0,9–1,15). Eli reaktori 1:n puskurikapasiteetti on ollut hyvä ja mikrobeilla on ollut ruokaa sopivasti, eikä haihtuvien rasvahappojen pitoisuudet ole näin ollen päässeet kohoamaan. Ylösajon kolmannella viikolla sattunut reaktori 1:n tyhjentymisen ja sen uudelleentäyttö sekä ajon jatkaminen, saivat todennäköisesti reaktorin tasapainon sekaisin. Eli ylösajon jatkaminen toi reaktoriin kokoajan lisää orgaanista ainesta käsiteltäväksi ja mikrobikanta sekä puskurikapasiteetti olivat heikentyneet tyhjentymisen seurauksena, jolloin orgaanisten happojen pitoisuus pääsi kohoamaan sekä laskemaan pH:ta ja alkaliteettiä. Jälkikäteen ajateltuna, olisi voinut olla viisasta lisätä reaktoriin ympä ja antaa mikrobeille aikaa ta-soittua ennen ylösajon jatkamista.

Taulukko 8. Reaktori 2:n VFA:n ja alkaliteetin pitoisuudet sekä niiden suhde

Koeviikko	VFA mg CH ₃ COOH/l	Alkaliteetti, mg CaCO ₃ /l	VFA/Alkaliteetti suhde
1	3 036,13	3 035	1,00
2	3 015,11	2 430	1,24
3	2 044,70	4 155	0,49
4	3 067,95	3 205	0,96
5	3 170,64	2 475	1,28
6	2 680,63	3 075	0,87

Taulukosta 8 nähdään, että reaktori 2 voi paremmin suhteessa 1:een ylösajon ajan. VFA/alkaliteetti-suhde pysyi hyvällä tasolla eli anaerobiprosessi toimi sen osalta. Tämä tosin ei vastaa ylösajon jälkeisiä UASB-prosessin arvoja, koska toimivassa UASB-prosessissa suurin osa orgaanisesta aineesta eli haihtuvista rasvahapoista poistetaan reaktorin 1 mikrobien toimesta ja näin ollen reaktorin 2 haihtuvien rasvahappojen pitoisuus pitäisi olla paljon pienempi. Haihtuvien rasvahappojen (taulukko

8) korkeista pitoisuuksista ja kaasun tuotannon vähyydestä voidaan päätellä, että anaerobiprosessin vaiheista toimivat hyvin muut paitsi metanogeneesi. Jos asetogeneesi ei toimisi kunnolla, olisi etikkahappojen pitoisuudet mitattuja pienempiä. Jos metanogeneesi toimisi kunnolla, tulisi kaasua muodostua ylösajossa saatuja määriä enemmän.

Ylösajon aikana mitattiin myös lauhdeveden sisältämän kiintoaineksen pitoisuuksia (TSS). Liian suuri kiintoainepitoisuus voi aiheuttaa reaktoreiden tukkeutumista. Lauhdevedessä olevien isompien kuitujen pääsy prosessiin estettiin jo kuvan 13 altaassa, mutta pienemmät siivilän läpi päässeet kiintoainehiukkaset olivat nähtävillä kiintoainepitoisuuden mittauksissa. Tehdyissä pitoisuusmittauksissa saatiin ylösajon aikana taulukon 9 mukaisia tuloksia. Niistä nähdään, että pitoisuudet ovat nousseet ylösajon edetessä. Verrattaessa kiintoainepitoisuuksia niille pilotoinnissa määriteltyyn optimitasoon 0,72 g/l, nähdään että, tulokset jäävät reilusti sen alle. Eli toisin sanoen lauhdevedessä oleva kiintoaine ei aiheuta ongelmia prosessille, mikäli pysytään näin matalissa pitoisuuksissa.

Taulukko 9. Lauhdeveden kiintoainepitoisuuksia

Koeviikko	Kiintoainepitoisuus, mg/l
1	0
2	0,67
3	0,27
4	1,71
5	2,38
6	9,71

8 RIKIN POISTON JA KIERRÄTYKSEN MAHDOLLISUUS SAVON SELLUN LAUHDEVESISTÄ

Savon Sellulla käytetään kartongin valmistuksessa rikkiä neljä rekkakuormaa viikossa, mikä muodostaa ison kuluerän. Kulujen lisäksi rikki on jätevesissä haitallinen komponentti. Rikki aiheuttaa ongelmia tehtaan jätevesikäsittelyn kapasiteetille, niin kuin orgaaninen aineskin, ja näistä syistä Savon Sellulla halutaan kiinnittää huomiota rikin poistoon jätevesistä sekä sen mahdolliseen kierrättämiseen. Rikin poistaminen ja kierrättäminen voisivat antaa mahdollisuuksia suurempien vesimassojen käsittelyyn tehtaalla sekä mahdollisesti tuottaa kustannussäästöjä. (Savon Sellun rikinkäyttö 2016-01-30 – 2016-02-01.)

Lähes kaikki sellunkeittoprosessit perustuvat rikin käyttöön. Rikkiä käytetään ligniinin ja hemiselluloosan pilkkomiseen molekyylitasolla. Savon Sellun sellunkeittoprosessi perustuu NSSC-prosessiin (Neutral Sulphite Semi Chemical) eli puolikemialliseen neutraaliin sulfiittiprosessiin. Rikki lisätään tehtaalla voimalaitoksen kattilaan elementtirikkinä, eli puhtaana kiteisenä mineraalina, joka sulatetaan ja poltetaan. Syntyvät savukaasut menevät kaasupesuriin, johon kuuluvat kaasujen pesuosa, jäähdytysosa, kaksi keittonesteen valmistusosaa ja savukaasujen varmistuspesuri. Pesurissa kaasut pestään ja jäähdytetään vedellä, jolloin niiden lämpötila laskee noin 55 °C:seen ja kaasujen sisältämä rikkidioksidi imeytyy paremmin ammoniakkiveteen. Ammoniakki toimii reaktiossa emäsparina ja syntyvä keittoliemi on aineen ammoniumsulfiitti ((NH₄)₂SO₃) vesiliuos. (Savon Sellun rikinkäyttö 2016-01-30 – 2016-02-01.)

Rikin talteenottoa Savon Sellun lauhdevesistä tutkittiin UASB-teknologiaan perustuvalla pilotmittakaavan laitteistolla. UASB-laitteistolla on mahdollista integroidusti poistaa jätevesistä yhtä aikaa orgaanista ainetta sekä rikki- ja typpiyhdisteitä. Kappaleessa 5.4 puhuttiin pH:n vaikutuksesta rikin esiintymismuotoihin, joilla on vaikutusta rikin talteenotossa ja sen jatkokäsittelymenetelmiä valittaessa. Janhusen (2016-04-05) mukaan pilotoinnissa pyritään saamaan lietteen pH:ksi noin 7,5, mikä on sulfiitinpelkistäjäbakteereiden optimitaso ja kyseisellä pH-tasolla myös metanogeeniset mikrobit toimivat hyvin. Kuvasta 7 nähdään, että pH:n ollessa noin 7,5, esiintyy rikki UASB-prosessissa noin 63-prosenttisesti vetysulfideina ja loput noin 37 prosenttia koostuu rikkivedystä. Näistä vetysulfidi-ionit sitoutuvat todennäköisesti natriumiin, muodostaen natriumsulfidia (Na₂S) ja jäävät reaktorin lietteeseen tai ovat liukoisessa muodossa reaktorin nesteessä. Vastaavasti rikkivety on kaasu, joka poistuu reaktorista prosessin muiden kaasujen tavoin kaasunerottimen kautta. Jonkin verran rikkivetyä jää myös prosessin lietteisiin, joista sitä voidaan myös poistaa erilaisilla tekniikoilla.

8.1 Rikin poisto

UASB-laitteistolla voidaan poistaa jätevesistä rikkiä kappaleen 5 mukaisesti. Eli jätevesien sisältämää sulfaattia ja sulfiittia pelkistetään ensin sulfidiksi sulfaatin- ja sulfiitinpelkistäjäbakteerien avulla. Prosessin seuraavassa vaiheessa sulfidi muunnetaan alkuainerikiksi käyttämällä neljännessä vaiheessa tuotettuja nitraatteja elektronin vastaanottajina. Osa prosessin sulfideista reagoi vedyn kanssa ja muodostaa prosessin pH:sta riippuen joko vetysulfideja tai rikkivetyä (kuva 7). Näistä varsinkin rikkivety voi aiheuttaa ongelmia, koska se on myrkyllinen kaasu ja aiheuttaa epämiellyttävää hajua bio-

kaasussa. Myös Al Saedi ym. (2008, 86) mukaan rikkivety voi muodostaa yhdessä biokaasussa olevien vesihöyryjen kanssa rikkihappoa, joka voi syövyttää laitteistoa.

8.1.1 Biologiset käsittelymenetelmät

UASB-laitteistossa tapahtuva anaerobinen sulfaatin ja sulfiitin pelkistys sulfidiksi sekä sulfidin denitrifointi lasketaan biologiseksi rikin poistoksi. Prosessissa syntyvää ja lietteissä olevaa rikkivetyä voidaan myös biologisesti hapettaa, jolloin se saadaan muutettua joko alkuainerikiksi (yhtälö 8) tai nesteiseksi rikkihapokkeeksi (H_2SO_3) (yhtälö 9).



Biologinen hapetus tapahtuu syöttämällä pieni määrä happea (2–8 % biokaasun tilavuudesta) reaktoriin, jolloin hapetus voi tapahtua reaktorin yläosassa, nesteessä tai reaktorin seinillä. Tästä syntyvä rikkisaostuma kerätään varastotankkiin, jossa siihen sekoitetaan mädätettä ja näin parannetaan mädätteen lannoiteominaisuuksia. Tämänlaisessa rikin poistossa on oltava läsnä happea ja *Sulfobacter oxydans* -bakteereja, joita monesti on ainakin eläinpohjaisessa lietteessä jo itsessään. (Al Saedi ym. 2008, 87–88.) UASB-reaktorille tämä tekniikka ei välttämättä ole sopivin, koska rikin talteenottamiseksi jouduttaisiin poistamaan reaktorista lietettä lietepedistä, joka on oleellinen osa UASB-reaktorin toimintaa.

Biologinen rikinpoisto voidaan suorittaa myös mädätysssäiliön ulkopuolella sitä varten erikseen rakennetuissa rikinpoistotankeissa tai -kolonneissa. Prosessi toimii kuten edellä, mutta erillistä prosessia on helpompi kontrolloida ja hapen syötön määrä voidaan säätää tarkemmin. Ulkopuolisessa prosessissa käytetään puhtaan happikaasun sijaan ilmakehän ilmaa. Erillisten tankkien tai kolonnien rakentaminen lisää kustannuksia, joten näitä tulee harkita tapauskohtaisesti. (Al Saedi ym. 2008, 89.)

8.1.2 Kemialliset käsittelymenetelmät

Kemialliseen rikin poistoon UASB-prosessissa lasketaan kolmannen vaiheen rikin talteenottoyksikössä tapahtuva rikin flokkulointi eli saostus. Tämä toteutetaan syöttämällä esimerkiksi polyalumiinikloridia yksikköön tulevaan efluenttiin, joka sisältää rikin yhdisteitä. Polyalumiinikloridi reagoi yhdisteiden kanssa muodostaen raskaampia flokkeja, jotka jäävät yksikön pohjalietteeseen muun rikkittömän nesteen poistuessa seuraavaan eli ilmastusvaiheeseen. Talteenottoyksikön pohjaliete voidaan sitten tyhjentää venttiilien kautta erillisiin säiliöihin ja jatkokäsittelä edelleen rikin erottamiseksi lietteestä.

Rikkivetyä voidaan poistaa kemiallisesti myös niin sanotuilla kuivamenetelmillä, joissa rikkivety reagoi kemiallisesti jonkin toisen yhdisteen kanssa. Yleisimmin käytetään rautaoksidia (Fe_2O_3), jonka kanssa rikkivedyn reagoiessa muodostuu liukenemattomia rautasulfideja yhtälön 10 mukaisesti, jotka voidaan sitten jatkokäsittelä rikin saattamiseksi haluttuun muotoon.



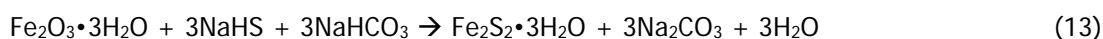
Tunnetuin menetelmä, joka käyttää rautaoksideoja, on johtaa rikkivetykaasua rautaoksideoilla kyllästettyjen puulastujen läpi. Puulastut ovat erillisessä pedissä. Tällä menetelmällä voidaan poistaa samanaikaisesti myös merkaptaneja. On mahdollista pidentää puulastupedin ikää syöttämällä kaasuvirtaan ilmaa, jolloin muodostuu alkuainerikkiä ja saadaan regeneroitua rautaoksidia takaisin käyttöön. (Zicari 2003, 13–14.)

Toinen yhdiste mitä voidaan käyttää, on sinkkioksidi (ZnO). Sinkkioksidia suositetaan hyvin pienien rikkivetypitoisuuksien poistossa korkeissa lämpötiloissa (200–400 °C), koska näissä olosuhteissa sinkkioksidin selektiivisyys on parempi kuin rautaoksideoilla. (Zicari 2003, 22–23.)

Alkaliset eli emäksiset aineet, esimerkiksi natrium- ja kalsiumhydroksidi, reagoivat happamien kaasujen kuten rikkivedyn, rikkidioksidin ja hiilidioksidin kanssa. Joten niitäkin voidaan käyttää rikkivetyyhdisteiden poistamiseen. Yleensä emäksiä käytetään nestemäisinä, mutta kaasua voidaan johtaa myös emäksellä kyllästettyjen petiratkaisujen läpi, jolloin on kyse niin sanotusta kuivamenetelmästä. (Zicari 2003, 24.) Savon Sellun pilotoinnissa pH:n säätökemikaalina käytetään natriumhydroksidia, joten jo prosessissa itsessään esiintyy todennäköisesti natriumsulfidiyhdisteitä. Natriumhydroksidin ja rikkivedyn reaktio on seuraavanlainen



Rikkiä voidaan poistaa kemiallisesti myös nestemäisillä prosesseilla. Esimerkiksi voidaan käyttää erillisiä kaasu-neste -kontaktoreita tai imeyttimiä. Näillä saadaan rikkivetyä muutettua alkuainerikiksi. Erilaisia ratkaisuja ovat muun muassa rauta- ja sinkkioksideoja, natriumnitriittiä sekä emäksiä käyttävät ratkaisut. Esimerkiksi rautaoksidia käyttävässä lietesprosessissa rikkivety reagoi ensin liuoksessa emäksen ja sitten rautaoksidin kanssa, josta ilmastuksen kautta saadaan muutettua sulfidi alkuainerikiksi yhtälöt 12–14 mukaisesti. (Zicari 2003, 30.)



8.1.3 Muita käsittelymenetelmiä

Prosessiin voidaan syöttää rautaklorideja, -fosfaatteja tai oksideoja suoraan reaktorin sisään syötteen mukana, jolloin ne muodostavat rikkivedyn kanssa liukenemattomia rautasulfideja. Tätä menetelmää voidaan näin käyttää vähentämään korkeita rikkivetypitoisuuksia, mutta se tarvitsee jonkin toisen menetelmän kaverikseen, jotta päästään alhaisiin rikkivetypitoisuuksiin. On myös mahdollista, että liukenemattomien rautasulfidien kertyminen reaktoriin aiheuttaa ongelmia viemällä tilaa muilta

oleellisilta osatekijöiltä, kuten UASB-reaktorille oleellisilta rakeilta. Tästä syystä menetelmä ei ole kovin hyvä UASB-reaktoreille. (Zicari 2003, 41–42.)

Prosessissa syntyviä rikkiä sisältäviä lietteitä on mahdollista myös mekaanisesti kuivata esimerkiksi linakoamalla ja polttaa esimerkiksi tehtaan kuorikattilassa muiden polttoaineiden kanssa. Tällöin savukaasut on pestävä erikseen, jotta rikki voitaisiin saada talteen. (Kaivola 2013, 15.)

9 YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET

Opinnäytetyössä keskityttiin pilot-mittakaavan UASB-laitteiston testaukseen ja ylösajoon käyttäen Savon Sellun lauhdevesiä. Työ liittyy METVI-hankkeeseen, jossa Savonia-ammattikorkeakoulu ja Savon Sellu ovat molemmat mukana. Hankkeen tavoitteena on etsiä ratkaisuja metsäteollisuuden jätevesien energiatehokkaaseen esikäsittelyyn. Jätevesien käsittelyn tehostaminen on ajankohtaista tiukentuvan lainsäädännön ja EU:n ilmastopolitiikan asettamien vaatimuksien vuoksi sekä aina myös elinympäristömme näkökulmaa ajatellen. Lisäksi Savon Sellulla on jätevesien tehokkaamman käsittelyn kautta mahdollista kasvattaa aktiivilietelaitoksen kapasiteettia ja sitä kautta tehostaa tehtaan tuotantoa. Työssä hyödynnettiin UASB-laitteiston toiminnasta ja käytöstä olemassa olevaa tietoa. Lisäksi työssä suoritetun kokeellisen osuuden toteutuksessa käytettiin esiselvityshankkeissa ja laboratoriomittakaavan UASB-laitteistolla tehdyssä koeajossa saatuja tuloksia. Näiden perusteella tiedettiin jo etukäteen, että laitteistolla on potentiaalia Savon Sellun lauhdevesien esikäsittelyssä.

Hapan ja kuuma lauhdevesi aiheutti haasteita ylösajossa UASB-laitteiston toiminnalle. Esimerkiksi imuputken yhteydessä oleva venttiili jouduttiin vaihtamaan useaan otteeseen, koska ne muuttivat lauhdevedessä vallitsevien ominaisuuksien vuoksi muotoa ja aiheuttivat näin laitteiston pysähtymiä. Lisäksi toisen reaktorin vuotaminen läpi ylösajon aiheutti omat ongelmansa. Työssä kerrotussa kahdessa isommassa vaistoinkäymisessä reaktoreiden olosuhteet muuttuivat siten, että mikrobien toiminta heikkeni oleellisesti, mikä aiheutti viivästyksiä ylösajon toteutuksessa. Mikäli laitteistoa tullaan tulevaisuudessa käyttämään isommassa mittakaavassa Savon Sellulla tai muussa vastaavassa metsäteollisuuden laitoksessa, tulee lauhdeveden ominaisuudet huomioida paremmin laitteiston osien valinnassa. Myös reaktoreissa olevien tarkasteluikkunoiden tiiviyyttä tulee parantaa tai ylipäättänsä harkita niiden tarpeellisuutta, koska mainittu vuotaminen tapahtui näiden ikkunoiden saumoista. Näistä kohdatuista vastoinkäymisistä selvitettiin kuitenkin kohtuudella ja saavutettiin tietyssä mielessä ylösajolle asetetut tavoitteet, eli saatiin tuotettua biokaasua sekä vähennettyä CODin ja rikin yhdisteiden pitoisuuksia. Vaikka näihin tavoitteisiin päästiinkin, ei laitteistoa saatu vielä ylösajon aikana toimimaan luotettavasti halutulla tasolla.

Laitteiston eri vaiheista mitatuilla parametreilla seurattiin prosessin tilaa ja sen kehittymistä. Orgaanisen aineen eli CODin vähenemistä (liite 2) oli havaittavissa eri vaiheiden sisällä. Ylösajossa mitatut COD-pitoisuudet olivat korkeita ja ne johtuivat ympin vaikutuksesta, joka voi näkyä mitatuissa pitoisuuksissa pitkään. CODin reduktio oli ylösajon aikana ylimmillään noin 14 prosenttia, mikä on vielä kaukana UASB-laitteiston potentiaalista, koska esimerkiksi Chen ym. (2013) suorittamassa koeajossa päästiin jopa 98 prosentin COD-reduktioon. Sulfiittipitoisuuksissa havaittiin myös vähenemistä eri vaiheiden välillä, mikä kertoo sulfiitinpelkistäjäbakteerien aktiivisesta toiminnasta. Sulfiitin reduktiossa päästiin jo ylösajon aikana hyviin lukemiin, reduktion ollessa parhaimmillaan noin 84 prosenttia. Liitteessä 2 olevat CODin ja sulfiitin edellistä viikkoa suuremmat tulokset, johtuivat pääasiassa laitteiston aiheuttamista ongelmista mikrobitoiminnalle. Liitteessä 2 oleville mitatuille sulfaattipitoisuuksille kävi puolestaan samalla tavalla kuin laboratoriomittakaavan koeajossa, eli ne kasvoivat prosessin sisällä. Syytä tähän ei ole esittää, vaan asiaa pitäisi selvittää jatkotutkimuksilla. Ammoniumtyypen pitoisuuksista (liite 2) voidaan päätellä, että muun muassa proteiinien pilkkoutuminen prosessissa,

nostaa ammoniumtypen pitoisuuksia hieman verrattuna influentin vastaaviin pitoisuuksiin. Ilmastus-
altaassa puolestaan voidaan nähdä hieman pienempiä ammoniumtyyppipitoisuuksia, koska toimies-
saan nitrifikaatioprosessiin perustuva ilmastus vähentää ammoniumtypen määrää hapettamalla sitä
nitraatiksi. Ilmastuksen varsinainen toimivuus tosin nähdään vasta reaktorin 2 nitraattipitoisuuksien
mittauksissa. Eli ilmastusta voidaan pitää toimivana, mikäli reaktorin 2 nitraattipitoisuudet nousevat
tasolle 15–30 mg/l. Tälle tasolle päästiin vasta viimeisellä ylösajoviikolla. Toisaalta pilotoinnin am-
moniumtyyppipitoisuudet käyttäytyivät samalla tavalla kuin laboratoriomittakaavan kokeessa, joten
voidaan sanoa, että sen suhteen oltiin oikeilla jäljillä.

Edellisten parametrien lisäksi mikrobiologisen anaerobiprosessin tilasta kertoo haihtuvien rasvahap-
pojen ja alkaliteetin pitoisuudet sekä niiden suhde. Niiden mitattujen pitoisuuksien (taulukot 7 ja 8)
suhdeluvut kertovat, että prosessissa oli pääsääntöisesti mikrobeille ruokaa eli orgaanisia happoja,
jotta ne ehtivät poistaa niitä tarpeeksi nopeasti. Suuremmin reaktori 1:een vaikuttaneet vastoinkäy-
miset ovat nähtävissä kolmen viimeisen ylösajoviikon aikana, jolloin reaktorin olosuhteet huonontui-
vat sen verran, että mikrobitoiminta heikkeni niin paljon, että ne eivät kyenneet enää poistamaan
orgaanista ainesta tarpeeksi nopeasti, mikä johti reaktorin happamoitumiseen eli pH:n laskuun (tau-
lukko 6). Toisaalta orgaanisten happojen korkeat pitoisuudet ja biokaasun vähäinen määrä kertovat,
että pilotoinnin anaerobiprosessin muut vaiheet paitsi metanogeneesi toimivat hyvin.

Kaiken kaikkiaan pidän kuitenkin opinnäytetyölle asetettuja tavoitteita täyttyneinä, vaikka laitteistoa
ei saatu luotettavasti toimimaan vielä ylösajon aikana, sillä UASB-prosessi saatiin kuitenkin ajettua
ylös, biokaasua muodostettua ja havaittiin COD- ja sulfiittipitoisuuksien reduktiota sekä saatiin tietoa
laitteiston toiminnasta käytännön kohteessa. Ylösajosta saatiin hyvää kokemusta varsinaista pilotoin-
tia varten, jossa pyritään seuraavaksi saamaan prosessi tuottamaan luotettavasti biokaasua sekä
saamaan selkeämmin havaittavia reduktioita CODin ja sulfiitin pitoisuuksissa. Isoimmat haasteet
opinnäytetyössä koostuivat lauhdeveden ja laitteiston välisistä toiminnallisista vaikeuksista. Lisäksi
omat haasteensa loi mikrobiologia, jonka toiminnan kontrollointi osoittautui varsin haasteelliseksi,
koska mikrobitoiminta edellyttää suhteellisen vakaita olosuhteita. UASB-laitteiston soveltuvuudesta
Savon Sellun lauhdevesien esikäsitteilymenetelmänä, ei voida vielä pelkän ylösajon perusteella sanoa
mitään varmaa suuntaan tai toiseen, mutta varsinaisen pilotoinnin jälkeen asiasta on varmasti ole-
massa selkeämpi kuva.

LÄHTEET JA TUOTETUT AINEISTOT

- ABBASI, S. ja ABBASI Tasneem 2012. Formation and impact of granules in fostering clean energy production and wastewater treatment in upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16:2012. [verkkojulkaisu]. [Viitattu 2016-02-18.] Saatavissa: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032111005533>
- ALAKANGAS, Eija. 2000. Suomessa käytettävien polttoaineiden ominaisuuksia. VTT tiedotteita [verkkojulkaisu] 2045. [Viitattu 2016-02-07.] Saatavissa: <http://www.vtt.fi/inf/pdf/tiedotteet/2000/t2045.pdf>
- AL SAEDI, Teodorita, FINSTERWALDER, Tobias, JANSSEN, Rainer, KÖTTNER, Michael, PRASSL, Heinz, RUTZ, Dominik ja VOLK, Silke. 2008. *Biogashandbook*. [verkkojulkaisu]. [Viitattu 2016-02-03.] Saatavissa: <http://www.lemvigbiogas.com/BiogasHandbook.pdf>
- ANG, H., CHONG, S., KAYAALP, A. ja SEN, T. 2012. The performance enhancements of upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactors for domestic sludge treatment – A State-of-the-art review. *WaterResearch* 46:2012. [verkkojulkaisu]. [Viitattu 2016-02-11.] Saatavissa: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135412002400>
- ANTIKAINEN, Eero, HUOPANA, Tuomas, JANHUNEN, Maarit, KOLEHMAINEN, Mikko ja RAATIKAINEN, Olavi. 2014. METLI-hankkeen loppuraportti. Suomi: Itä-Suomen yliopisto ja Savonia-ammattikorkeakoulu. [Viitattu 2016-02-07.] Saatavissa: <http://portal.savonia.fi/amk/sites/default/files/pdf/ajankohtaista/Metli%20loppuraportti.pdf>
- BALASUBRAMANIAN, N. ja MUTHUKUMAR, M. 2012. Performance of HUASB reactor for treating paper & Pulp wastewater using Effective Microorganism (EM). *International Journal of Engineering Science and Technology (IJEST)* 6:2012. [verkkojulkaisu]. [Viitattu 2016-04-14.] Saatavissa: <http://www.ijest.info/docs/IJEST12-04-06-247.pdf>
- BASSO, O., CAUMETTE, P., MAGOT, M. ja TARDY-JACQUENOD, C. 2004. *Desulfovibrio bastinii* sp. nov. and *Desulfovibrio gracilis* sp. nov., moderately halophilic, sulfate-reducing bacteria isolated from deep subsurface oilfield water. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology* 54:2004. [verkkojulkaisu]. [Viitattu 2016-04-19.] Saatavissa: <http://www.microbiologyresearch.org/docserver/fulltext/ijsem/54/5/1693.pdf?expires=1461061510&id=id&accname=guest&checksum=F60E2053312217E233084E7B6BCB6581>
- BEDDOW, Victoria 2010. Up Flow – Anaerobic Sludge Blanket Reactor (UASB). [verkkojulkaisu]. [Viitattu 2016-02-16.] Saatavissa: <http://www.iwwaterwiki.org/xwiki/bin/view/Articles/UpflowAnaerobicSludgeBlanketReactor>
- CHAN, Y., CHONG, M., HASSELL, D. ja LAW, C. 2009. A review on anaerobic-aerobic treatment of industrial and municipal wastewater. *Chemical Engineering Journal* 155:2009. [verkkojulkaisu]. [Viitattu 2016-02-15.] Saatavissa: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894709004902>
- CHEN, C., GAO, S., HUANG, C., LIANG, B., LEE, D., SUN, D., TAN, W., WANG, A., XU, X., YUAN, Y., ZHAO, Y., ZHOU, J. ja ZHOU, X. 2013. Fine-tuning key parameters of an integrated reactor system for the simultaneous removal of COD, sulfate and ammonium and elemental sulfur reclamation. *Journal of Hazardous Materials* 269:2014. [verkkojulkaisu]. [Viitattu 2016-02-20.] Saatavissa: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389413009370>
- COALTECH 2020. Evaluation of new and emerging mine water treatment technologies. Part A. [verkkojulkaisu]. [Viitattu 2016-03-23.] Saatavissa: [http://www.coaltech.co.za/chamber%20databases%5Ccoaltech%5CCom_DocMan.nsf/0/B9FE63E62D44F7AC422574090023822F/\\$File/Task%206.9.4a%20-%20Evaluate%20CSIRosure.pdf](http://www.coaltech.co.za/chamber%20databases%5Ccoaltech%5CCom_DocMan.nsf/0/B9FE63E62D44F7AC422574090023822F/$File/Task%206.9.4a%20-%20Evaluate%20CSIRosure.pdf)
- GERARDI, Michael 2003. *The Microbiology of Anaerobic Digesters*. Wastewater Microbiology Series. [verkkojulkaisu]. [Viitattu 2016-02-21.] Saatavissa: <http://onlinelibrary.wiley.com/book/10.1002/0471468967>

JANHUNEN, Maarit 2016. Koeajosuunnitelma – Mikrobiologinen biometaanin tuotanto ja sulfaatin poisto & kierrätys Savon Sellun lauhdevesistä. METVI-hankkeen koeajosuunnitelma. Savonia-ammattikorkeakoulu. [Viitattu 2016-02-09.] Saatavissa: Maarit Janhunen

JANHUNEN, Maarit 2016-02-17. Metvi: Ohjausryhmän 2. kokous Kuopiossa [tiedote]. Saatavissa: Maarit Janhunen

JANHUNEN, Maarit 2016-04-05. Projekti-insinööri. [Haastattelu.] Kuopio: Savonia-ammattikorkeakoulu.

JARVIS, Åsaja SCHNURER Anna 2009. Microbiological Handbook for Biogas Plants. Swedish Waste Management U2009:03. Swedish Gas Centre Report 207. [verkkojulkaisu]. [Viitattu 2016-03-29.] Saatavissa: http://www.eac-quality.net/fileadmin/eac_quality/user_documents/3_pdf/Microbiological_handbook_for_biogas_plants.pdf

JORGENSEN, Peter J. 2009. Biogas – greenenergy. [verkkojulkaisu]. [Viitattu 2016-01-30.] Saatavissa: <http://www.lemvigbiogas.com/BiogasPJJuk.pdf>

KAIVOLA, Anna 2013. Metsäteollisuuden lietteiden biokaasutus biojätteen kanssa. Savonia-ammattikorkeakoulu. Ympäristötekniikan koulutusohjelma. Opinnäytetyö. [Viitattu 2016-02-07.] Saatavissa: http://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/58712/Kaivola_Anna.pdf?sequence=1

KUHMONEN, Tero 2016-04-11. [Digitaaliset kuvat]. Sijanti: Kuopio: Metvi-hankkeen sähköiset kokoelmat.

LOHINIVA, E., MÄKINEN, T. ja SIPILÄ, K. 2001. Lietteiden käsittely – Uudet ja käytössä olevat tekniikat. VTT tiedotteita 2081. [verkkojulkaisu]. [Viitattu 2016-02-07.] Saatavissa: <http://www.vtt.fi/inf/pdf/tiedotteet/2001/T2081.pdf>

LOTTI, Outi 2013. Etikkahappopitoisen lauhteen anaerobinen käsittely. Aalto-yliopisto, Kemian tekniikan korkeakoulu. Puunjalostustekniikan tutkinto-ohjelma. Diplomityö. [Viitattu 2016-04-08.] Saatavissa: Maarit Janhunen

METSÄTEOLLISUUS RY. Massa- ja paperiteollisuuden tilastoja. [verkkojulkaisu]. [Viitattu 2016-02-07.] Saatavissa: <http://www.metsateollisuus.fi/tilastot/toimialat/15-Massa-%20ja%20paperiteollisuus/>

MOTIVA 2013. Biokaasun tuotanto maatilalla. [verkkojulkaisu]. [Viitattu 2016-01-30.] Saatavissa: http://www.motiva.fi/files/6958/Biokaasun_tuotanto_maatilalla.pdf

RUISSALO, Maria 2006. Yhdyskuntajätevedenpuhdistamon rejektivesien erilliskäsittely. Jyväskylän yliopisto. Bio- ja ympäristötieteiden laitos. Ympäristötieteen pro gradu –tutkielma. [Viitattu 2016-04-05.] Saatavissa: https://jyx.jyu.fi/dspace/bitstream/handle/123456789/7228/URN_NBN_fi_jyu-2006416.pdf?sequence=1

SALMENOJA, Jarkko ja VÄISÄNEN, Petri. Biokaasun muodostuminen ja sen hallittu käsittely kaatopaikoilla. [verkkojulkaisu]. [Viitattu 2016-02-06.] Saatavissa: <http://www.biokaasuyhdistys.net/docs/kaatgas.pdf>

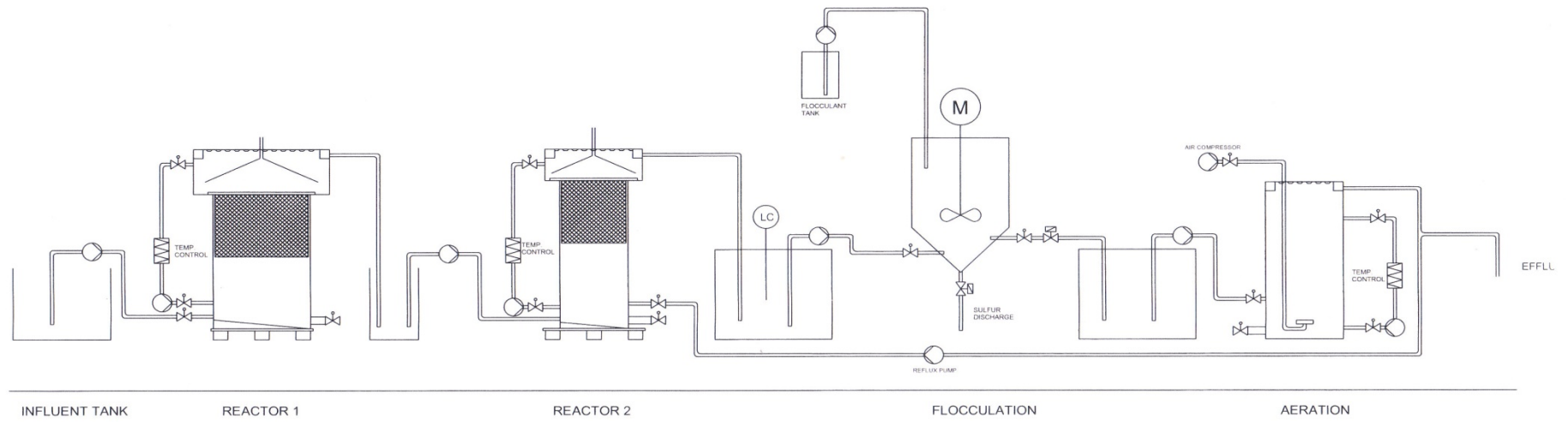
SAVON SELLUN RIKINKÄYTTÖ 2016-01-30 – 2016-02-01. [Janhunen-Torvinen sähköpostikeskustelu.] Saatavissa: Kuopio: Olli Torvisen kokelmat

TORVINEN, Olli 2016-04-12. [Digitaaliset kuvat]. Sijanti: Kuopio: Tekijän sähköiset kokoelmat.

VIRTA, Alekski 2011. Biokaasutuotannon prosessit ja biokaasun tuotanto. Turun ammattikorkeakoulu. Elintarviketekniikan koulutusohjelma. Opinnäytetyö. [Viitattu 2016-01-30.] Saatavissa: https://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/34331/Virta_Alekski.pdf?sequence=1

ZICARI, Steven 2003. Removal of hydrogen sulfide from biogas using cow-manure compost. Faculty of the Graduate School of Cornell University. Opinnäytetyö. [Viitattu 2016-04-10.] Saatavissa: <http://www.green-trust.org/AI%20Rutan/MS-Thesis-Steve-Zicari.pdf>

LIITE 1: PILOT-MITTAKAAVAN UASB-LAITTEISTO



INFLUENT TANK

REACTOR 1

REACTOR 2

FLOCCULATION

AERATION

Q=160 l/h (1900 l/12h, 2,7 l/min) V=1950 l
Viipymä 12 h

Tasausallas 80 l

V=960 l
Viipymä 3 h (palautuskierto 100% tulovirtaamasta)

Tasausallas 1000 l
Sekoitusallas 1000 l

Tasausallas 1000 l

EFFLUENT

LIITE 2: YLÖSAJON COD-, SULFIITTI-, SULFAATTI JA AMMONIUMPITOISUUDET

COD (mg/l COD)				
Koeviikko	Influentti	Reaktori 1	Reaktori 2	Efluentti
1	4 790	17 900	9000	
2	4 320	5450	7680	
3	5 080		6187	
4	5 280	5 036	6380	4920
5	4 400	4561	5160	3783
6	3 750	3860	4074	4175

Sulfiitti (mg/l SO ₃)				
Koeviikko	Influentti	Reaktori 1	Reaktori 2	Efluentti
1	1728			
2	1860	562	703	
3	1284		168,3	
4	1536	615,00	680	241,5
5	1500	835	337	263,5
6	1722	1245	770	915

Sulfaatti (mg/l SO ₄)				
Koeviikko	Influentti	Reaktori 1	Reaktori 2	Efluentti
1	33			
2	40	300	100	
3	45	600	100	
4	24	600	100	
5	65	760	340	540
6	48	350	540	

Ammoniumtyppi (mg/l NH ₄ ⁺)				
Koeviikko	Influentti	Reaktori 1	Reaktori 2	Efluentti
1	490			
2	401	258	298	
3	397		618	
4	447	523	644	559
5	449	484	454	422
6	479	471	416	472