
BIOVEDYN JA BIOKAASUN YHTEISTUOTANTO

Koelaitteiston suunnittelu, rakentaminen ja käyttöönotto



Ammattikorkeakoulututkinnon opinnäytetyö

Bio- ja elintarviketekniikka

Visamäki 18.11.2011

Milla Salmela



Bio- ja elintarviketekniikka
Visamäki

Työn nimi Biovedyn ja biokaasun yhteistuotanto – koelaitteiston suunnittelu, rakentaminen ja käyttöönotto.

Tekijä Milla Salmela

Ohjaava opettaja Maritta Kymäläinen

Hyväksytty _____ .20_____

Hyväksyjä

VISAMÄKI

Bio- ja elintarviketekniikan koulutusohjelma
Ympäristöbioteknologia

Tekijä Milla Salmela **Vuosi** 2011

Työn nimi Biovedyn ja biokaasun yhteistuotanto – koelaitteiston suunnittelu, rakentaminen ja käyttöönotto.

TIIVISTELMÄ

Erilaisista biomassoista tuotettua biovetyä ja biokaasua pidetään lupaavina energialähteinä korvaamaan fossiilisia polttoaineita. Biokaasun tuotanto edustaa jo vakiintunutta teknologiaa, kun taas biovetyteknologia on vielä kehitysvaiheessa. Tässä työssä suunniteltiin, rakennettiin ja testattiin kaksivaiheinen koelaitteisto fermentatiiviseen biovedyn ja biokaasun yhteistuotantoon, testattiin kaasun tilavuus- ja koostumusmittausmenetelmien toimivuutta ja syötteenä käytetyn bioetanolilaitoksen mäskin soveltuvuus yhdistettyyn vedyn ja metaanin tuotantoon. Lisäksi vertailevaa tutkimusta varten rakennettiin ja käyttöönotettiin 1-vaiheinen biokaasureaktori. Työ oli osa VTT:llä käynnissä olevaa laajempaa leväaiheista tutkimusprojektia.

Työssä käsitellään biovedyn tuotantoa biomassasta biologisin ja termokemiallisin menetelmin. Biologisista prosesseista tarkastellaan lähemmin fermentaatiota. Muita työssä esiteltyjä biologisia menetelmiä ovat fotolyyysi ja fotofermentaatio. Termokemiallisista menetelmistä esitetään lyhyesti kaasutus ja pyrolyysi.

Koelaitteiston testaamista varten reaktorit käynnistettiin mesofiilisella ympäristössä. Syötteenä käytettiin bioetanolilaitoksen hygienisoitua mäskiä. Syötteelle ja poisteelle suoritettiin kuiva-aineen ja orgaanisen aineen analyysit. Kaasutuottoa seurattiin tilavuus- ja koostumusmittauksilla. Lisäksi seurattiin prosessin pH:ta ja lämpötilaa.

Koelaitteiston rakentaminen ja käyttöönotto onnistuivat: reaktorit toimivat ongelmitta ja kaasumittaukset antoivat luotettavia tuloksia. Biokaasureaktorit tuottivat hyvälaatuista kaasua, jonka metaanipitoisuus oli n. 60–70 % molemmissa reaktoreissa. Vetyreaktori tuotti vähäisesti ja epätasaisesti vetyä, pitoisuudet vaihtelivat välillä 0–6 %. Tämä alhainen tuotto johtui todennäköisesti mäskin soveltumattomuudesta biovedyn tuotantoon. Sen sijaan, metaanintuotantoon mäski osoittautui olevan potentiaalinen raaka-aine.

Avainsanat biovety, biokaasu, fermentaatio, mäski**Sivut** 58 s. + liitteet 13 s.

VISAMÄKI

Degree Programme in Biotechnology and Food Engineering
Environmental Bioengineering**Author**

Milla Salmela

Year 2011**Subject of Bachelor's thesis**

Biohydrogen and biogas co-production – test setup designing, building and testing

ABSTRACT

Biohydrogen and biogas produced from various biomasses are considered as promising energy sources in replacing fossil fuels. Biogas production is a well-known technology, whereas biohydrogen production is still in the developmental stage. In the present thesis, a fermentative biohydrogen and biogas test setup was designed, built and tested. In addition, the functionality of the methods for gas amount and composition determination was tested. The applicability of mash from a bioethanol plant used as feed in combined hydrogen and methane production was also tested. A one-staged biogas reactor was built for comparative testing. The present thesis was a part of a larger algae-related research project being conducted by VTT.

In the present thesis, biological and thermo chemical biohydrogen processing methods from biomass are discussed. Of the biological processes, fermentation is discussed in detail. Other biological methods discussed are photolysis and photofermentation. Of the thermochemical methods, gasification and pyrolysis are presented in lesser detail.

For the testing of the test setup, the reactors were inoculated with mesophilic inoculum. Hygienized mash from a bioethanol plant was used as feed. Total solids and volatile solids analyses were conducted for the feed and reject. Gas production was monitored with volumetric and composition measurements. In addition, the process pH and temperature were monitored.

The building and testing of the setup was a success: the reactors operated without problems and gas measurements gave reliable results. The methane reactors of the test setup produced high quality biogas, with methane concentration of 60-70% in both reactors. The hydrogen reactor produced little hydrogen and the production was unstable. The hydrogen concentration varied between 0-6%. The inapplicability of the mash for biohydrogen production was most likely the cause of the low biohydrogen yield. Instead, mash proved to be a potential raw ingredient in the production of methane.

Keywords biohydrogen, biogas, fermentation, mash**Pages** 58 p. + appendices 13 p.

SISÄLLYS

1	JOHDANTO.....	1
2	BIOVEDYN TUOTTAMINEN	3
2.1	Fermentaatio.....	3
2.1.1	Fermentaatioon vaikuttavat tekijät	6
2.1.1.1	Vetyä tuottavat mikrobit ja entsyymit	7
2.1.1.2	Raaka-aineet.....	8
2.1.1.2.1	Puhtaat raaka-aineet.....	8
2.1.1.2.2	Jäte- ja sivuvirrat raaka-aineina	9
2.1.1.3	Ravinteet	9
2.1.1.4	Aineenvaihduntatuotteet	10
2.1.1.5	Olosuhteet	11
2.1.2	Fermentaatiosovellukset	12
2.1.2.1	Täyssekoitteinen reaktori (CSTR)	12
2.1.2.2	Kalvobioreaktori (MBR).....	13
2.1.2.3	Kiintopetireaktori.....	14
2.1.2.4	Leijupetireaktori.....	14
2.1.2.5	Ylösvirtaava anaerobinen lietepatjareaktori (UASB)	15
2.2	Muut biologiset vedyntuottomenetelmät.....	16
2.2.1	Fotolyysi	16
2.2.1.1	Mikrobikannat.....	18
2.2.1.2	Olosuhteet	18
2.2.1.3	Fotobioreaktorit	19
2.2.1.3.1	Kolonnireaktori.....	19
2.2.1.3.2	Putkimainen reaktori.....	19
2.2.1.3.3	Litteälevyreaktori.....	20
2.2.2	Fotofermentaatio.....	21
2.3	Termokemialliset menetelmät	21
2.3.1	Kaasutus	21
2.3.2	Pyrolyysi.....	23
3	KOELAITTEISTO KAKSIVAIHEISELLE BIOVEDYN JA BIOKAASUNTUOTTOPROSESSILLE	24
3.1	Yksivaiheisen prosessin periaate.....	24
3.2	Kaksivaiheisen prosessin periaate.....	24
3.3	Koelaitteisto ja analyysivälineet.....	25
3.3.1	Reaktorit	25
3.3.2	Varolinja	27
3.3.3	Korvauskaasu	27
3.3.4	Vesihaude	27
3.3.5	Sekoitin.....	28
3.3.6	Kaasumittari	29
3.3.7	Kaasunpoisto	30
3.3.8	Kaasukromatografi	31
4	LAITTEISTON KOKOAMINEN JA ESIVALMISTELUT	32

4.1	Reaktorit	32
4.2	Kaasumittari	34
4.3	Kaasulinja, korvausilma ja kaasukromatografian injektorin liitäntä	35
4.4	Agilent-kaasukromatografi	36
5	KÄYTTÖÖNOTTO, TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU	37
5.1	Materiaalit	37
5.1.1	Ymppi	38
5.1.2	Syöte	38
5.1.3	Kalibrointikaasut	39
5.2	Menetelmät ja laitteet	39
5.2.1	TS- ja VS-analyysit	39
5.2.2	Kaasumittaukset	40
5.2.3	pH	40
5.2.4	Lämpötila	40
5.3	Ymppäys	40
5.4	Poisteenotto ja syöttö	41
5.5	Kaasumittaukset	41
5.6	Tulokset	42
5.6.1	Kaasumäärä ja -laatu	42
5.6.2	Lämpötila ja pH	45
5.6.3	TS, VS ja VS-reduktio	45
5.6.4	OLR ja HRT	47
5.7	Tulosten tarkastelu	48
5.7.1	Kaasuntuotto	48
5.7.1.1	Ympin kaasuntuotto	48
5.7.1.2	Referenssireaktori	49
5.7.2	2. vaiheen reaktori	49
5.7.3	1. vaiheen reaktori	49
5.7.4	TS, VS ja VS-reduktio	50
5.7.5	Viipymä ja kuormitus	51
5.7.6	pH ja lämpötila	51
5.8	Käyttökokemukset	51
5.8.1	Ymppäys	51
5.8.2	Syöttö- ja poistoputket	52
5.8.3	Sekoitus	52
5.8.4	Muita huomioita	52
6	JOHTOPÄÄTÖKSET	53
	LÄHTEET	55

LIITE 1	Kaasun analyysitulokset (Agilent-kaasukromatografi)
LIITE 2	Reaktoreiden päiväohjelma
LIITE 3	Kaasuntuottodata
LIITE 4	Mäskin laimennus
LIITE 5	Syötteen TS/VS
LIITE 6	Poisteen TS/VS
LIITE 7	pH ja lämpötila

1 JOHDANTO

Vuonna 1992 solmittiin YK:n ilmastopimus (United Nations Framework Convention on Climate Change, UNFCCC), jonka tavoitteena oli ilmakehän kasvihuonekaasujen pitoisuuksien vakauttaminen vaarattomalle tasolle. Vuonna 1997 ilmastopimuksen allekirjoittaneet 169 valtiota laativat pöytäkirjan päästöjen rajoittamiseksi. Sen mukaan teollisuusmaat sitoutuvat vähentämään keskimääräisiä kasvihuonepäästöjään n. 5 % vuoden 1990 tasoon verrattuna vuosina 2008–2012. Vuonna 2008 Suomen valtioneuvosto hyväksyi ilmasto- ja energiastrategian vuoteen 2020 asti ja viitteellisesti vuoteen 2050 saakka. Strategia pohjautuu Euroopan komission Suomelle asettamiin päästöjen vähentämistavoitteisiin. Osana tavoitetta on nostaa Suomen uusiutuvan energian osuus koko energian loppukulutuksesta 38 %:iin vuoteen 2020 mennessä. Vuonna 2005 uusiutuvan energian osuus koko energian loppukulutuksesta Suomessa oli 28,5 %. Kotimaisia uusiutuvia energiavaroja ovat puu, peltobiomassat, jätteet ja lietteen, maalämpö, vesivoimavarat sekä aurinko- ja tuulienergiavarat. (Kuisma J, 2010, Savolainen I. ym. 2004, www.motiva.fi, www.tem.fi).

Uutena kiinnostuksen kohteena uusiutuvan energian tuottajina ovat levät. Levien biomassan tuottopotentiaali on moninkertainen peltokasveihin verrattuna (fotosynteesin hyötysuhde 5–6 %, peltokasveilla vain 0,1–1,5 %). Levien biomassatuotannon on arvioitu olevan 5–10 -kertainen verrattuna peltokasveihin. Levien öljypitoisuus voi parhaimmillaan olla jopa 6 kertaa suurempi kuin palmuöljyllä, jota on käytetty biodieselin valmistuksessa. Levien lipidejä voidaan käyttää biodieselin valmistukseen. Biodieselin tuotantoon kasvatetut levät sisältävät myös hiilihydraatti- ja proteiinipitoista biomassaa, joka soveltuu metaanintuoton raaka-aineeksi ja mahdollisesti myös vedyntuottoon. Levien hyötykäyttöä biopolttoaineiksi on tutkittu, mutta tuottoa ei ole saatu tehostettua vielä niin hyväksi, että se saavuttaisi esim. kaupalliset tarpeet. Myöskään kestävä kehityksen tarpeita ei ole tyydytetty. Eräänä ratkaisuna ongelmaan tarjotaan biojalostamaa, jossa voidaan yhdistää esimerkiksi biodieselin tuotto, jätevesien puhdistus sekä levistä muodostuvan biomassan hyödyntäminen anaerobisilla hajottajabakteereilla (Latvala, M. 2009, Research plan for Tekes Biorefine program call 19.2.2010).

ALDIGA (Algae from Waste for Combined Biodiesel and Biogas Production) on yhteishanke, jossa ovat mukana VTT, Helsingin yliopisto ja SYKE sekä LAMK ja HAMK rinnakkaisina projekteina. Hankkeessa on tarkoitus suunnitella ja validoida uusi integroitu toimintamalli jättepohjaiselle energiantuotannolle. Toimintamalli perustuu leviin ja biokaasun tuottamiseen. Tarkoituksena on kehittää prosessi, jossa pääpolttoainevirtojen, kuten biodiesel ja biometaanin, sivuvirtoja tehokkaasti hyötykäyttämällä saavutetaan tilanne, jossa tarvitaan mahdollisimman vähän ulkoista energiaa prosessiin. Yhtenä osana hanketta on VTT:llä suoritettava osatyö, jossa tutkitaan yhdistettyä biovety- ja metaanituotantoa käyttäen levää vedyntuotannon lisäsubstraattina. Projektissa on tarkoitus verrata kokonaistaloudellisuutta yksi- ja kaksivaiheisen prosessin välillä.

Tässä opinnäytetyössä suunniteltiin, rakennettiin ja otettiin käyttöön laboratoriomittakaavan koelaitteisto yhdistetyn biovedyn ja biokaasun tuotantoprosessin tutkimiseksi. Käyttöönoton aikana selvitettiin koelaitteiston toiminnallisuus. Lisäksi selvitettiin, onko käytetyssä syötteessä potentiaalia vedyn tuotannon raaka-aineeksi ja verrattiin metaanintuottoa 1- ja 2-vaiheisten prosessien välillä.

2 BIOVEDYN TUOTTAMINEN

Vety on nähty lupaavaksi tulevaisuuden energialähteeksi, sillä sen energia-arvo on tunnetuista polttoaineista korkein (143 GJ/tonni) ja se ei ole kemiallisesti sidottu hiileen. Vety vapauttaa palaessaan vain vesihöyryä ja lämpöenergiaa. Tämä tekee siitä ympäristöystävällisen polttoaineen, sillä se ei aiheuta kasvihuonekaasuja, otsonikatoa tai happosateita. Vetyä käytetään nykyisin jonkin verran teollisuudessa, lähinnä hydrogenaatioprosessin (vedytys; yksi toisen sukupolven biodieselin valmistusmenetelmä) lähtöaineena, hapettumisen ja ruostumisen estoon hapen pelkistäjänä, polttoaineena rakettimootoreissa sekä jäähdyttimenä sähkögeneraattoreissa. Vetyä voidaan käyttää myös suoraan sähköntuotantoon polttokennojen avulla. Nykyisin vetyä tuotetaan maakaasusta, öljystä ja veden elektrolyysillä. Maakaasusta saadaan tuotettua vetyä höyryreformoimalla ja öljystä öljynjalostuksen yhteydessä höyryreformereissa. Veden elektrolyysissä vesi hajotetaan sähköviran avulla (Noponen M. ym. 2003, Ni M. ym. 2006).

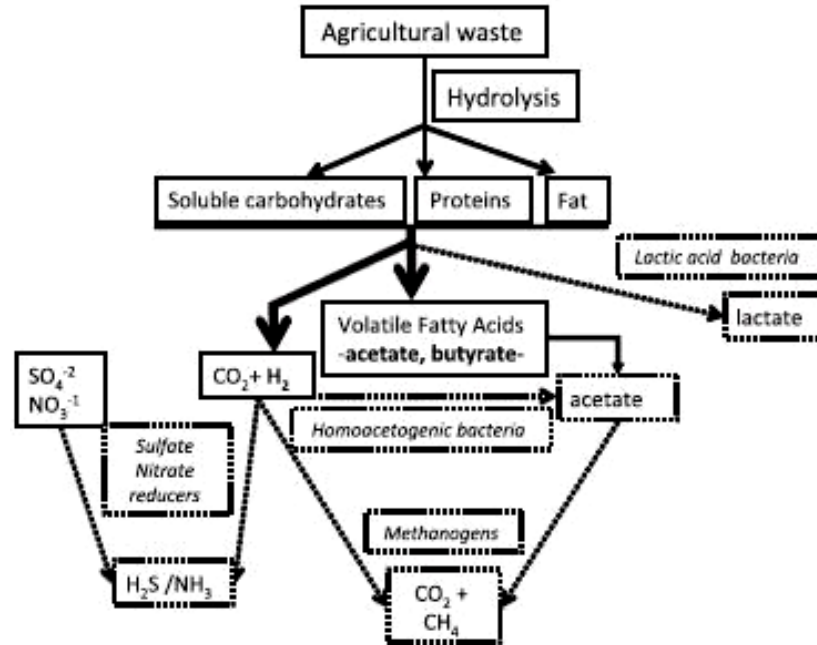
Biovetyä voidaan tuottaa biomassasta termokemiallisesti tai biologisin prosessein. Termokemiallisia prosesseja ovat poltto, nesteytys, pyrolyysi ja kaasutus. Poltto ja nesteytys tuottavat vähän vetyä ja niiden käyttö vedyn tuottamiseen ei tällä hetkellä ole kannattavaa. Biovedyn tuotanto mikrobien avulla jaetaan neljään eri luokkaan: suoraan fotolyysiin, epäsuoraan fotolyysiin, fermentaatioon ja fotofermentaatioon. Fotolyysit tapahtuvat levien avulla ja fermentaatio bakteereilla (Ni M. ym. 2006).

Vedyn tuotto biologisin keinoin, toisin kuin teollisin, ei kuluta energiaa lämpötilan ja paineen muutoksiin, sillä prosessit voidaan yleensä suorittaa vallitsevissa olosuhteissa. Lisäksi biologiset raaka-aineet ovat uusiutuvia ja niiden avulla voidaan esimerkiksi ratkaista orgaanisen jätteen hävittämistä. Biomassa, jota käytetään biologisena raaka-aineena, voidaan jaotella neljään kategoriaan, jotka ovat energiatuotantoa varten kasvatettu sato, maanviljelyssä syntyvä jäte, metsänhoidossa syntyvä jäte sekä teollisuuden ja yhteiskunnan jätteet (Zhinan X. 2007. Sang-Hyoun K ja muut 2004. Ni M. ym. 2006).

2.1 Fermentaatio

Fermentaatio on orgaanisen aineen hapetonta hajottamista, joka tapahtuu yleensä usean mikrobin toimesta. Fermentaation raaka-aineena käytetään biomassaa, joka voi koostua energiakasveista, maa- ja metsätalouden jätteistä tai teollisuus- ja yhdyskuntajätteistä (Ni M. & muut. 2006). Fermentaation lopputuotteena syntyy biokaasua ja poistetta, joka muodostuu hajoanneesta orgaanisesta aineesta. Biokaasun valmistus anaerobisella hajottamisella on monivaiheinen prosessi, jossa lähtömateriaali rikotaan pienemmiksi yksiköiksi. Jokaiselle hajotusvaiheelle on olemassa oma mikrobiryhmänsä. Hajotusvaiheet jaetaan neljään eri vaiheeseen, jotka ovat hydrolyysi, asidogeneesi, asetogeneesi ja metanogeneesi. Bakteerit tuottavat vetyä anaerobisen hajottamisen asido- ja asetogeenisvaiheessa (Seadi T.

2008). Kuvassa 1 on kuvattu fermentaatiossa tapahtuvaa aineenvaihduntaa. Katkoviivalla merkityt nuolet ovat vetyä kuluttavia reittejä ja lihavoidut nuolet vetyä tuottavia reittejä. Kuvasta puuttuu asetogeenien käyttämä aineenvaihduntareitti, jossa haihtuvat rasvahapot pilkotaan vedyksi, hiilidioksidiksi.



KUVA 1 Maatalousjätteen mikrobiologinen hajoamisreitti. Lihavoidut nuolet kuvaavat vedyn tuotantoon johtavia reittejä ja katkonaiset nuolet vetyä kuluttavia reittejä. (Guo X. M. & muut 2010)

Fermentatiiviset vedyntuottajabakteerit ovat heterotrofeja, eli ne kasvavat käyttäen orgaanista ainetta substraattinaan. Mikrobi hajottaa substraattia hapettamalla sen, jolloin mikrobin käyttöön vapautuu rakennusmateriaaleja sekä energiaa aineenvaihduntaan. Hapetuksessa syntyy ylimääräisiä elektroneja, jotka pitää hävittää elektronineutraaliuden säilyttämiseksi. Aerobisissa olosuhteissa elektronit pelkistyvät hapen, jolloin tuotteena syntyy vettä. Fermentatiivinen vedyntuotto mikrobeilla tapahtuu anaerobisissa tai anoksisissa olosuhteissa, jolloin happi ei voi toimia elektronien vastaanottajana. Anaerobisissa ja anoksisissa olosuhteissa hapen sijaan elektronien vastaanottajina toimivat protonit (H^+). Pelkistyessään protonit saavat molekylaarisen vedyn muodon (H_2) (Zhinan X. 2007). Vetyä tuottavien mikrobien molekylaarinen vety toimii pelkistävänä tekijänä toisille saman mikrobiyhteisön mikrobeille. Vety siirtyy lajien välillä eli lajien välillä toimii syntrofia. Syntrofian vuoksi luonnossa ei yleensä vapaudu kaasumaista vetyä (Kovács K ym. 2005).

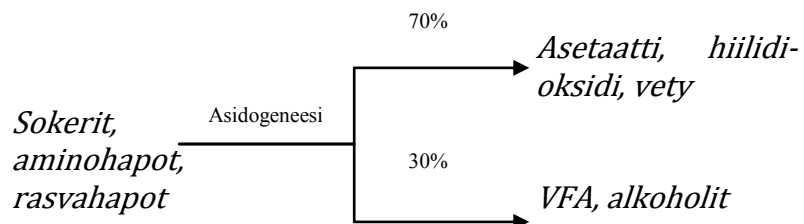
Hydrolyysi on anaerobisen hajottamisen ensimmäinen vaihe. Hydrolyysi tapahtuu eksoentsyymeillä, joita tuottavat useat sekapopulaation mikrobit. Eksoentsyymit ovat solun tuottamia entsyymejä, jotka toimivat solun ulkopuolella. Hydrolyysissä kompleksit orgaaniset aineet, polymeerit, pilkotaan pienemmiksi komponenteiksi, oligo- ja monomeereiksi. Pilkotut yksiköt ovat helpommin liukenevia ja mikrobit käyttävät niitä metabolia-

saan. Hydrolyysissä lipidit (rasvat) hajoavat rasvahapoiksi (LCFA, long chain fatty acids) ja glyseroliksi, hiilihydraatit sokereiksi ja proteiinin aminohapoiksi. Kaavassa 1 on esitetty hydrolyysissä tapahtuvat hajoamiset. Polysakkarideja eli monimuotoisia hiilihydraatteja pilkkovat monosakkarideiksi entsyymit kuten sellulaasit, sellobiaasit, ksylanaasit ja amylaasit. Proteiineja pilkkovat proteaasit ja rasvoja lipaasit. (Seadi T. ym. 2008)

lipidit → rasvahapot, glyseroli
polysakkaridit → monosakkaridit
proteiinit → aminohapot

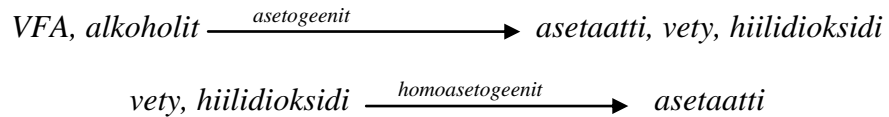
KAAVA 1 *Lipidit hajoavat hydrolyysissä rasvahapoiksi ja glyseroliksi, polysakkaridit monosakkarideiksi ja proteiinit aminohapoiksi*

Asidogeneesissa asidogeenit, jotka ovat fermentatiivisia bakteereja, tuottavat hydrolysoituneista tuotteista substraatteja asetogeneesi- ja metanogeneesivaiheeseen. Asidogeenit hajottavat 70 % hydrolysoituneista tuotteista eli sokereista, aminohapoista ja rasvahapoista asetaatiksi, hiilidioksidiksi ja vedyksi. Loput 30 % hajotetaan haihtuviksi rasvahapoiksi ja alkoholeiksi. (Seadi T ja muut 2008). Kaavassa 2 on esitettynä asidogeneesivaiheen hajoaminen välituotteiksi. Vedyntuotannossa pääainenvaihduntatuotteita ovat asetaatti, butyyrihappo ja propionihappo, kun raaka-aineena ovat hiilihydraatit (Kapdan I. & Kargi F. 2005).



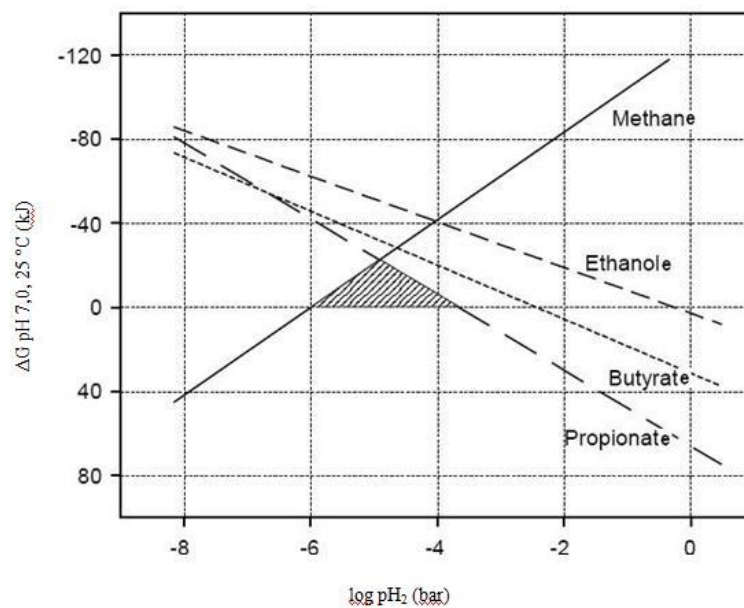
KAAVA 2 *Sokereiden, aminohappojen ja rasvahappojen hajoaminen asetaatiksi, hiilidioksidiksi ja vedyksi sekä VFA:ksi ja alkoholeiksi*

Asetogeneesivaiheessa tuotetaan metanogeneille sopivia substraatteja asidogeneesivaiheen lopputuotteista. Haihtuvat rasvahapot ja alkoholit hapetetaan asetaatiksi, vedyksi ja hiilidioksidiksi. Vedyn tuotto nostattaa vedyn osapainetta ja toimii inhibiittorina asetogeneille. Asetogeenit toimivat yleensä rinnakkaisesti metanogeenien kanssa muodostaen symbioosin. Symbioosissa metanogeenit kuluttavat asetogeenien tuottaman vedyn, jotta vedyn osapaine pysyy alhaisena. Asetogeenit vaativat alhaisen vedyn osapaineen propionaatin ja butyraatin hajottamiseen (kuva 2). Osa asetogeneista on riippuvaisia hydrogenotrofisista metanogeneista eli vetyä kuluttavista bakteereista. Kyseiset asetogeenit ovat hitaita kasvamaan sekä herkkiä ympäristömuutoksille. Homoasetogeeniset bakteerit ovat asetogeneja, jotka tuottavat asetaattia vedystä ja hiilidioksidista Kaavassa 3 on esitetty asetogeenien lähtöaineet ja tuotteet (Seadi T., ym. 2008, Samir S. K. & Surampalli, R. Y. 2010).



KAAVA 3 Aseto- ja homoasetogeenien lähtöaineet ja tuotteet

Kuvassa 2 on esitetty Gibbsin energia-arvon ja vedyn osapaineen välistä yhteyttä metaanin muodostumisessa sekä etanolin, butyraatin ja propionaatin hajoamisessa asetaatiksi ja vedyksi. Reaktio on mahdollinen, kun ΔG on negatiivinen. Vedyn osapaineen noustessa propionaatti jää ensimmäisenä systeemiin, sitten butyraatti ja viimeisenä etanoli. Viivoitettu kolmio kuvaa aluetta, jossa prosessi toimii.



KUVA 2 Vedyn osapaineen vaikutus etanolin, butyraatin ja propionaatin hajoamisessa asetaatiksi ja vedyksi sekä metaanin muodostumisessa (sovellettu www.responsiblebusiness.eu).

Metanogeneesissa metanogeenit tuottavat asetaatista, vedystä ja hiilidioksidista metaania, hiilidioksidia ja vettä. 70 % metaanista tuotetaan asetaatista niin, että lopputuotteeksi muodostuu metaania ja hiilidioksidia. 30 % metaanista tuotetaan vedystä ja hiilidioksidista niin, että lopputuotteeksi muodostuu metaania ja vettä. Metanogeneesi on anaerobisen hajotusprosessin hitain vaihe ja siihen vaikuttavat kaikista eniten ympäristöolosuhteet kuten syöte, syöttömäärä, lämpötila ja pH. Metaanin tuotto voi loppua ylikuormituksen, lämpötilamuutosten tai liiallisen hapen pääsyn vuoksi (Seadi T. 2008).

2.1.1 Fermentaatioon vaikuttavat tekijät

Fermentaatioon vaikuttavia tekijöitä ovat mikrobit ja niiden tuottamat entsyymit, käytetyt raaka-aineet ja niiden sisältämät ravinteet. Lisäksi syntyviin lopputuotteisiin vaikuttavat fermentaatioissa syntyvät välituotteet. Olosuhteilla on suuri merkitys fermentaatioon. Eri mikrobikannat vaativat

eri olosuhteita. Olosuhteet vaikuttavat myös syntyviin välituotteisiin. Säädetäviä olosuhteita prosessissa ovat lämpötila, pH, sekoitus ja viipymä. Säädettyjen olosuhteiden avulla voidaan vaikuttaa reaktorin vedyn osapaineeseen, joka on eräs tärkeä tekijä vedyntuotantoprosessissa.

2.1.1.1 Vetyä tuottavat mikrobit ja entsyymit

Anaerobisissa olosuhteissa elää useita mikrobeja, jotka voivat tuottaa vetyä. Tunnettujen kantojen lisäksi vedyn tuottoon käytetään myös paljon tuntemattomia sekapopulaatioissa eläviä mikrobeja. Tunnettuja ja tutkituimpia vedyntuottajabakteereja ovat *Clostridia* ja *Enterobacter* -sukujen bakteerit (Zhinan X. 2007). Jatkuvatoimisissa reaktoreissa on huomattu *Clostridium* -populaation olevan merkittävä vedyntuottaja. Lisäksi *Bacillus* -lajin bakteerit, joita on arvioitu olevan sekapopulaatioissa noin 14 %, pystyvät tuottamaan vetyä (Sung S ja Chen W. 2008).

Clostridia -suvun bakteerit tuottavat vetyä eksponentiaalisen kasvun vaiheessa. Kyseisestä suvusta löytyy sekä termofiilisiä että mesofiilisiä kantoja. On tutkittu, että mesofiilisisä sekapopulaatioissa noin 60 % on *Clostridia* -suvun bakteereja. *Clostridia* -suvun bakteerit ovat anaerobeja itiömuodostajia. Mikäli halutaan muodostaa prosessi, jossa *Clostridia* -suvun bakteerit ovat dominoivina lajeina, tulee ympäristö lämpökäsitellä. Olosuhteiden palattua normaaleiksi, säilyneet itiöt aloittavat aktiivisuutensa (Kapdan I. & Kargi F. 2005). Lisäksi ympäristö voidaan esikäsitellä hapolla tai emäksellä. *Clostridium* -populaatiot kestävät käsittelyn, mutta metanogeenit on saatu tehokkaasti poistettua pH:n ollessa alle 3 tai yli 10 (Sung S ja Chen W. 2008). *Clostridia* -suvun vedyn tuottajia ovat *C. butyricum*, *C. thermolacticum*, *C. pasteurianum*, *C. paraputrificum* M-21 ja *C. bifermentans*. *Clostridia* -suvun bakteerit pystyvät käyttämään substraattina selluloosaa, hemiselluloosaa sekä tärkkelystä ja aineenvaihduntatuotteet vaihtelevat riippuen käytettävästä bakteerilajista (Hawkes R. ym.2006). Lajit jaetaan sakkarylyytteihin ja proteolyytteihin. Sakkarylytyt käyttävät hiilihydraatteja kuten yksinkertaisia sokereita, disakkarideja, oligosakkarideja ja selluloosaa. Proteolytyt pilkkovat proteiineja ja käyttävät aminohappoja aineenvaihdunnassaan. Proteolytyt pystyvät myös pilkkomaan hiilihydraatteja (Sung S ja Chen W. 2008). *Clostridia* -suvun bakteerien lisäksi sekamikrobipopulaatioissa on havaittu myös *Actinomyces* ja *Porphyromonas* -sukuihin kuuluvia bakteereja (Kapdan I. & Kargi F. 2005).

Enterobakteerit voivat tuottaa vetyä ja hiilidioksidia metaanihaposta (muuraishappo). *Enterobacter aerogenes* ja *Enterobacter cloacae* ITT-BY 08 ovat vedyntuotannossa tutkittuja enterobakteereja. *Enterobacter aerogenes* on fakultatiivinen anaerobi, jonka vuoksi se sietää pieniä määriä happea prosessissa. Myös *Escherichia colin* ja *Hafnia alvein* on tutkittu tuottava pieniä määriä vetyä. Vetyä tuottavat enterobakteerit ovat mesofiileja (Kapdan I. & Kargi F. 2005).

Mesofiilisten bakteerien lisäksi vedyntuottoa on tutkittu termofiilisillä kannoilla. Tutkimuksia on suoritettu kannoilla kuten *Thermoanaerobacterium thermosaccharolyticum* ja *Desulfotomaculum geothermicum* sekä

Clostridium thermolacticum. Myös hypotermofiilisella arkilla, *Thermococcus kodakaraensis* KOD1, on havaittu biovedyn tuottoon vaadittavia ominaisuuksia. Sen optimikasvulämpötila on 85 °C (Kapdan I. & Kargi F. 2005).

Nitrogenaasi ja hydrogenaasi ovat biologisessa vedyn tuotannossa esiintyvät entsyymit. Ne katalysoivat vedyn tuotantoa. Nitrogenaasit tuottavat vetyä typensidonnan sivutuotteena ja ne ovat hitaita sekä vaativat paljon kemiallista energiaa toimiakseen. Hydrogenaasi on vedyn tuotannon kannalta tärkeämpi entsyymi. Se pystyy muodostamaan ja hajottamaan molekyylarista vetyä. Hydrogenaasit sisältävät metalliryhmiä, jotka voivat olla joko nikkeli (Ni) ja rauta (Fe) tai pelkkä rauta (Fe) (Kovács K. ym. 2004). Ehdottomat anaerobit käyttävät Fe-hydrogenaasia vedyn tuotantoon (Zhinan X. 2007). Hydrogenaasit ovat erittäin herkkiä ympäristön vaikutuksille. Happi tai liian korkea lämpötila voi inaktivoida entsyymin toiminnan (Kovács K. ym. 2004). Lämpötilan nostattaminen sopivissa määrin kasvattaa kuitenkin entsyymin aktiivisuutta ja parantaa samalla vedyn saantoa (Sung S ja Chen W. 2008).

2.1.1.2 Raaka-aineet

Biovedyn tuotannossa potentiaalisia raaka-aineita ovat helposti hajoavat yksinkertaiset hiilihydraattipitoiset orgaaniset aineet. Lisäksi raaka-aineina voidaan käyttää tärkkelystä tai selluloosaa sisältäviä aineita sekä helposti hajoavien hiilihydraattipitoisten aineiden ja tärkkelys- ja selluloosapitoisten aineiden sekoituksia. Edellä mainittujen raaka-aineiden lisäksi vedyn tuottoa varten tarvitaan hivenaineiksi raudan, typen, fosforin, magnesiumin, kaliumin sekä rikin lähteitä (Kapdan I. & Kargi F. 2005, Hawkes R. ym. 2006, Sung S & Chen W. 2008). Raaka-aineina voidaan käyttää puhtaiden raaka-aineiden lisäksi esimerkiksi eri teollisuudenalojen jätevirtojen jätemateriaaleja. Perinteisten teollisuudenalojen jätevirtojen lisäksi raaka-aineena voidaan käyttää myös fotosynteesiseen vedyntuotantoon käytettyä biomassaa kuten leviä. Tähän aiheeseen liittyen ei ole tehty vielä paljoa tutkimusta (Melis A & Melnicki M. 2006).

2.1.1.2.1 Puhtaat raaka-aineet

Yksinkertaiset hiilihydraatit ovat helposti hajotettavissa olevia raaka-aineita biovedyntuotannossa. Yksinkertaiset sokerit, mono- ja disakkaridit, kuten glukoosi, sakkaroosi ja maltoosi soveltuvat hyvin biovedyn tuottoon. Puhtaat hiilihydraatin lähteet ovat kuitenkin kalliita raaka-aineita (Kapdan I. & Kargi F. 2005, Hawkes R. ym. 2006, Sung S & Chen W. 2008).

Tärkkelyspitoiset raaka-aineet ovat rakenteeltaan monimutkaisempia kuin yksinkertaiset sokerit. Fermentaatiossa tärkkelys hydrolysoituu eksoentsyymien tai happojen avulla glukoosiksi tai maltoosiksi. Kun substraattina käytetään tärkkelystä, syntyy sivutuotteena asetaattia. Grammasta tärkkelystä on teoriassa mahdollista saada 553 ml vetykaasua, mutta todellisuudessa saanto on pienempi osan substraatista kuluessa solujen kasvuun (Kapdan I. & Kargi F. 2005).

Selluloosapitoiset raaka-aineet eivät hajoa yhtä helposti kuin tärkkelyspitoiset raaka-aineet. Teoriassa grammasta selluloosaa on mahdollista saada 567 ml vetyä, mutta todellisuudessa saannot ovat kuitenkin olleet pienempiä (Kapdan I. & Kargi F. 2005).

2.1.1.2.2 Jäte- ja sivuvirrat raaka-aineina

Puhtaat raaka-aineet ovat kalliita ja niiden sijaan voidaan käyttää halvempia raaka-aineita kuten erilaisia biologisia jätemateriaaleja. Jättemateriaalit ovat rakenteeltaan monimutkaisempia, eivätkä hajoa yhtä helposti kuin puhtaat raaka-aineet (Kapdan I. & Kargi F. 2005, Hawkes R. ym. 2006, Sung S & Chen W. 2008). Hiilihydraattipitoisia raaka-aineita muodostuu jätevirtoina elintarviketeollisuudesta kuten meijeri-, panimo-, leipomo-, ja oliiviteollisuudesta. Kyseisten raaka-aineiden ravinnesisältöä saatetaan joutua tasapainottamaan ennen fermentointia. Lisäksi, vaikka kyseessä onkin epätoksinen raaka-aine, jätevirrat saattavat sisältää epähaluttuja komponentteja, joita voidaan joutua poistamaan. Edellä mainittujen teollisuudenalojen lisäksi hiilihydraattipitoisia raaka-aineita löytyy mm. jätevedenpuhdistamoiden lietteestä. Hiilihydraattien lisäksi kyseinen jätevirta sisältää proteiineja (Kapdan I. & Kargi F. 2005).

Tärkkelystä sisältävät raaka-aineet ovat yleisiä luonnossa ja sopivat hiilihydraatin lähteeksi biovedyn valmistuksessa. Useat maanviljelyn ja elintarviketeollisuuden jätevirrat ovat tärkkelys- ja selluloosapitoisia (Kapdan I. & Kargi F. 2005). Selluloosapitoiset raaka-aineet, kuten kasvibiomassa, ovat rakenteeltaan kompleksisia, mikä vaikuttaa niiden biohajoavuuteen. Selluloosapitoisia raaka-aineita saadaan esimerkiksi maanviljelyn jätevirroista ja teollisuuden sivuvirroista kuten sellun ja paperin valmistuksessa sekä ruokateollisuudesta. Selluloosapitoiset jätevirrat tulee esikäsitellä ennen fermentointia joko kemiallisella tai mekaanisella esikäsitelyllä. Esikäsitelyjen avulla saadaan irrotettua ligniiniä (Kapdan I. & Kargi F. 2005).

2.1.1.3 Ravinteet

Ravinteet ovat tärkeä osa aineenvaihduntaa ja solun kasvua. Typpi on solujen valmistuksessa oleellisin alkuaine ja se voi myös vaikuttaa vedyn tuotantoon. Oikealla hiili/typpi-suhteella (C/N) voidaan optimoida vedyn tuotantoa (Sung S ja Chen W. 2008). Hiili/typpi-suhdetta voidaan tasapainottaa esimerkiksi sekoittamalla eri substraatteja keskenään. Ruokabiojätteen on havaittu tuottavan huomattavasti enemmän vetyä kuin jätevesilietteen. Kun biojätteen sekaan lisättiin 13–19 % jätevesilietettä, tehostui vedyn tuotto entisestään. Tehostuminen selittyy hiili/typpi-suhteen tasapainottumisella. Jätevesiliete sisältää proteiineja, jotka toimivat prosessissa typenlähteenä (Kim S. ym. 2004). Orgaanisen typenlähteen on havaittu tuottavan 50 % enemmän vetyä kuin epäorgaanisen typenlähteen. Typen lisäksi fosfori on toinen tärkeä ravintoaine solujen aineenvaihdunnassa. Magnesium, sinkki, natrium sekä rauta (Mg^{2+} , Zn^{2+} , Na^{+} ja Fe^{2+}) ovat vedyn tuotannon kannalta tärkeimpiä hivenaineita. Magnesiumin on havaittu olevan hivenaineista tärkein. Rauta on yleisin hivenaine ravinteis-

sa ja vaikuttaa vedyn tuotantoon. Esimerkiksi *Clostridium acetobutylicum* on havaittu tuottavan laktaattia niukasti rautaa sisältävässä ympäristössä, mikä johtaa vedyn tuoton alenemiseen. Eri substraateille on raportoitu optimaalisia rautapitoisuuksia. Käytettäessä tarkkelystä raaka-aineena optimimaaliseksi rautapitoisuudeksi on raportoitu 10 mg Fe²⁺/l ja sakkaroosia käytettäessä 589 mg Fe²⁺/l. Sekapopulaatiolle, joka käyttää raaka-aineena biojätettä, on raportoitu optimaalinen rautapitoisuus 132 mg Fe²⁺/l. Tutkijoiden tekemät rautapitoisuuden optimoinnit vaihtelevat eri tutkimusolosuhteiden vuoksi (Sung S ja Chen W. 2008).

2.1.1.4 Aineenvaihduntatuotteet

Fermentaatiolla saadaan tuotettua kaasua, joka koostuu pääasiasta vedystä ja hiilidioksidista. Kaasuseoksesta saattaa kuitenkin löytyä pieniä määriä metaania, hiilimonoksidia sekä rikkivetyä. Kaasujen lisäksi prosessi tuottaa orgaanisia happoja kuten asetaattia ja butyraattia (kaava 4). Olosuhteet kuten pH, hydraulinen viipymä sekä vedyn osapaine vaikuttavat siihen mitä sivutuotteita prosessiin muodostuu (Hawkes R. ym. 2006). Mikäli prosessissa syntyy propionaattia ja pelkistyneitä aineenvaihduntatuotteita kuten alkoholeja ja maitohappoja (laktaattia), alentavat ne vedyn saantoa. Näin ollen prosessi pitäisi suunnata tuottamaan haihtuvia rasvahappoja, kuten etikkahappoa, pelkistyneiden aineenvaihduntatuotteiden sijaan. Mallaatin, laktaatin, propionaatin, butyraatin ja asetaatin runsas kertyminen prosessiin inhiboi bakteerien kasvua ja näin ollen rajoittaa vedyntuotantopotentiaalia (Melis A & Melnicki M. 2006). Inhibiittoreita voidaan vähentää esimerkiksi sekoituksella, kaasulla huuhtelemisella tai kaasun poistamisella kalvon läpi (Hawkes R. ym. 2006). Teoriassa suurin H₂ saanto saadaan asetaatin ollessa lopputuotteena. Todellisuudessa suurin saanto on kuitenkin saatu lopputuotteiden ollessa asetaatin ja butyraatin sekoitus (Levin B. ym. 2003).

Clostridium -suvun bakteerit tuottavat eksponentiaalisen kasvun vaiheessa vetyä ja orgaanisia happoja, mutta myöhäisemmän kasvun vaiheessa ne tuottavat liuottimia, kuten alkoholeihin kuuluvia etanolia ja butanolia sekä ketoneihin kuuluvaa asetonia. Liuottimia on havaittu syntyvän raaka-aineista, joiden rauta- ja fosfaattipitoisuudet ovat rajoitettuja, korkeista substraattikonsentraatioista sekä hiilimonoksidin ollessa läsnä (Sung S ja Chen W. 2008, Ezeji T. ym. 2010). Yhdestä moolista glukoosia voidaan teoriassa saada 6 moolia vetyä (H₂). Teoreettisesti asetaatin ollessa sivutuotteena muodostuu vetyä puolet enemmän moolista glukoosia kuin butyraatin ollessa sivutuotteena. Todellisuudessa tuotot ovat kuitenkin pienempiä solujen käyttäessä osan substraatista solukasvuun (Kapdan I. & Kargi F. 2005).



KAAVA 4 Ylempänä esitetty glukoosin hajoaminen etikkahapoksi, hiilidioksidiksi ja vedyksi ja alempana glukoosin hajoaminen voihapoksi, hiilidioksidiksi ja vedyksi (Zhinan X. 2007).

2.1.1.5 Olosuhteet

Anaerobinen hajoaminen voi tapahtua mesofiilissä, termofiilissä tai hypertermofiilissä olosuhteissa. Fermentaatioissa mesofiilit toimivat 25–40 °C:ssa, termofiilit 40–65 °C:ssa (äärimmäiset termofiilit 65–80 °C:ssa) ja hypertermofiilit yli 80 °C:ssa. Prosessilämpötilalla on vaikutusta jatkuvatoinen prosessin viipymään (Levin B. ym. 2003). Vedyntuottoa eri substraateilla on tutkittu eri lämpötiloissa. Esimerkiksi käytettäessä substraattina sakkaroosia mesofiilinen kanta inhiboi vedyn tuoton kokonaan lämpötilan noustessa 45 °C:een. Kun lämpötila on laskettu 35 °C:een, on saavutettu maksimi saanto. Lehmänlantalietteen on taasen havaittu tuottavan 30 kertaa enemmän vetyä 60 °C:ssa kuin 37 °C:ssa (Sung S ja Chen W. 2008).

Vedyn tuotannossa muodostuvat orgaaniset hapot alentavat kasvu ympäristön pH:ta. Alhaisempi pH vähentää vedyn tuottoa vaikuttamalla vetyä tuottavan entsyymin, hydrogenaasin, toimintaan (Kapdan I. & Kargi F. 2005). Myös lämpötila vaikuttaa hydrogenaasin toimintaan (Sung S ja Chen W. 2008) Panoskokeissa alhainen lähtö-pH vaikuttaa bakteerien kasvun viiveaikaan pidentämällä sitä. Korkeampi lähtö-pH taasen lyhentää viiveaikaa, mutta vaikuttaa alentavasti vedyn tuotantopotentiaaliin. Optimi pH vedyn tuotantoa varten vaihtelee tutkimusten mukaan välillä pH 5,0–6,0 käytettäessä mesofiilisiä kantoja. Vedyn tuottoa on havaittu myös pH-arvoissa 6,0–8,0. Termofiileille optimi pH:ksi on havaittu 4,5. Vedyn tuoton on havaittu lakkaavan, mikäli pH alenee alle 4,0–4,8. pH vaikuttaa myös bakteerien aineenvaihduntatuotteisiin. pH-arvoissa 4–6 muodostuu enemmän butyyrihappoa (voihappoa) ja arvoissa 6,5–7 butyyrihapon ja asetaatin pitoisuudet ovat lähes samat. (Kapdan I. & Kargi F. 2005). Reaktoreiden on havaittu tuottavan vetyä pH:n vaihdellessa välillä pH 4,5–6,7. (Freda R. & muut. 2006). Eri substraateille on raportoitu erilaisia optimi pH-arvoja. Sakkaroosille optimi pH oli panoskokeissa välillä pH 5,5–5,7. Tärkkelykselle termofiilissä oloissa sekä juuston heralle optimi pH oli 6. Riisilietelle optimi pH oli 4,5. Täyssekoitteisessa reaktorissa, jossa käytettiin panimojätettä vedyntuotannossa, havaittiin optimi pH:n olevan 5,8. Kaikille pH-arvoille on kuitenkin yhteistä se, että ne ovat hieman happaman puolella (Sung S ja Chen W. 2008). Syötteen pH-arvoa säätämällä voidaan vaikuttaa osittain prosessin pH-arvoon. Eräässä tutkimuksessa syötteen sekaan lisättiin 8 g NaHCO₃ /l syötettä, jotta substraatin pH-arvo saataisiin nostettua. Tutkimuksessa käytettiin syötteenä etanolimäskin ja biodieselin valmistuksessa syntyvän rypsiöljy- ja glyserolijätteen seosta, jonka pH oli 4,2. Natriumbikarbonaattilisäyksen jälkeen pH saatiin nostettua arvoon 6 (Luo G. ym. 2011).

Jatkuvatoimisessa reaktorissa viipymällä ja kuormituksella on tärkeä rooli vedyntuotannon kannalta. Vedyntuotannossa käytetyt viipymät vaihtelevat muutamista tunneista kolmeen päivään. Muun muassa käytetty substraatti vaikuttaa optimaaliseen viipymään. Korkeampi substraattipitoisuus saattaa tuottaa enemmän vetyä, mutta se voi tuottaa myös epähaluttuja sivutuotteita, jotka inhiboivat prosessia (Hawkes R. ym. 2006). Kruppin ja Widmannin (2008) mukaan lyhyt viipymä ja korkea kuormitus parantavat vedyn tuotantoa. Heidän koetulostensa mukaan vedyn tuotolle optimaalisen viipymä kuormituksella 14 kgVS/m³*d on 15 h. Alhaisin viipymä on 2 h,

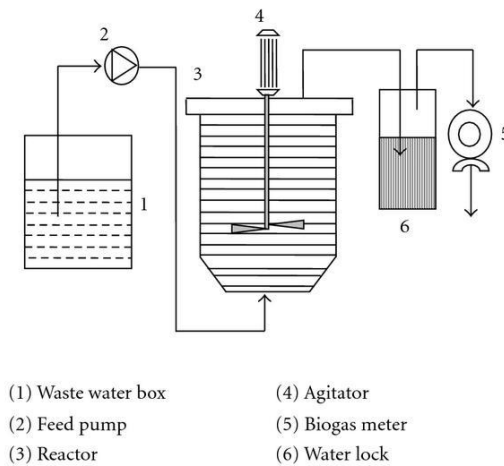
jolloin vetyä tuottavat mikrobit huuhtoutuvat systeemistä. Hawkes R. ja muut raportoivat Liun ym. tekemän tutkimuksen mukaan että mesofiiliselä viljelmällä viipymän ollessa 5 päivää, muodostuu prosessissa metaania. (Krupp, M & Widmann R. 2008). Liu Dawei ja muut raportoivat käyttäneensä jatkuvatoimisessa vedyntuotannossa biojätteestä orgaanista kuorimitusta $37,5 \text{ kgVS/m}^3 \cdot \text{d}$.

2.1.2 Fermentaatiosovellukset

Vedyntuottoa on tutkittu jatkuvatoimisilla, puolijatkuvatoimisilla sekä panostoisilla reaktoreilla. On huomattu, että vedyntuotanto on tehokkaampaa jatkuva- ja puolijatkuvatoimisilla reaktoreilla verrattuna panostoisisiin reaktoreihin. Vedyntuotantoa on kehitetty jatkuvatoimisilla täyssekoitteellisilla reaktoreilla (completely stirred tank reactor, CSTR), anaerobisilla panosreaktoreilla (anaerobic sequencing batch reactor, ASBR), kalvoreaktoreilla (membrane bioreactors, MBR), kiintopetireaktoreilla, leijupetireaktoreilla sekä ylösvirtaavilla anaerobisilla lietepatjareaktoreilla (upflow anaerobic sludge blanket, UASB). Eniten huomiota on saanut CSTR (Show K., Jong D. & Chang J. 2011). Bioreaktorit voidaan jakaa kahteen pääryhmään. Ensimmäisessä ryhmässä ovat suspensiosysteemit ja toisessa immobilisoidut systeemit. CSTR, ASBR ja UASB ovat suspensioita käyttäviä reaktoreita ja MBR, kiintopeti- ja leijupetireaktori käyttävät immobilisoituja systeemejä. Reaktoreille on yhteistä se, että niihin pitää saada ravinteita tasaisesti sekä jätetuotteita pitää saada poistettua. Muun muassa pH:ta, liunneen hapen määrää ja lämpötilaa pitää pystyä tarkkailemaan (Wang S. & Zhong J. 2007).

2.1.2.1 Täyssekoitteinen reaktori (CSTR)

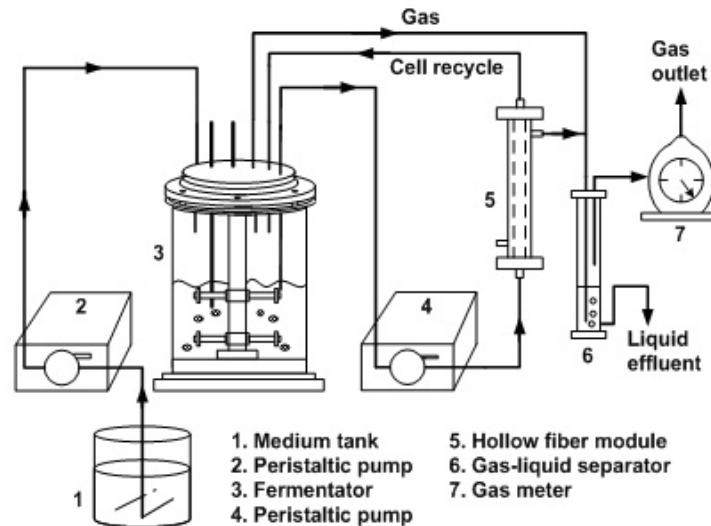
CSTR eli täyssekoitteinen reaktori on tavanomaisin käytössä olevista bioaktoreista. CSTR:n pääkomponentti on sekoitin. Sen avulla tapahtuu massan- ja lämmönsiirto sekä suspension homogenisointi (Wang D. & Zhong J. 2007). CSTR:ssa mikrobit ovat täysin sekoittuneena ja suspentoituneena reaktorissa. Sekoituksen vuoksi ravinteet jakautuvat tasaisesti mikrobeille (Show K., Jong D. & Chang J. 2011). CSTR reaktoreissa käytetään kahdentyypisiä siipipyöriä, jotka ovat joko aksiaalisia tai radiaalisia. Aksiaaliset siipipyörät pyörivät akselinsuuntaisesti ja radiaaliset säteensuuntaisesti. Siipipyörien pyörimissuunnan lisäksi reaktoreissa tulee huomioida siipipyörän koko, pohjan ja siipipyörän väliin jäävä tila sekä nesteen pinnankorkeus suhteessa reaktorin halkaisijaan. Suuren mittakaavan reaktoreissa voidaan reaktoriin asentaa useita siipipyöriä (Wang D. & Zhong J. 2007). Lyhyt viipymä on suositeltavaa käytettäessä CSTR reaktoria vedyn tuotannossa, mutta se voi samalla vähentää substraatin hyödyntämistä (Sung S ja Chen W. 2008). CSTR reaktoreissa voi myös tapahtua biomassan huuhtoutumista lyhyellä hydraulisella viipymällä (Show K., Jong D. & Chang J. 2011). Kuvassa 3 on esitetty esimerkki CSTR reaktorin rakenteesta.



KUVA 3 Esimerkki CSTR reaktorista, jossa tuotetaan biovetyä melassijätevesistä (Wei H. & muut. 2011).

2.1.2.2 Kalvobioreaktori (MBR)

Kalvo- eli membraanireaktorit ovat virtausreaktoreita, joissa solut tai entsyymit on erotettu substraateista ja lopputuotteista kalvojen avulla. Membraanireaktorissa solut ja entsyymit ovat immobilisoituja systeemiin. Tämän vuoksi MBR reaktorissa ei tapahdu solujen huuhtoutumista. Kalvot voidaan valmistaa useista eri materiaaleista kuten selluloosasta, asetaatista ja nitraatista, polyvinyylideenikloridista, polysulfonista, polypropyleenistä, polytetrafluoroetyleenistä (PTFE) tai polyakrylonitriilistä. Lisäksi voidaan käyttää keraamisia tai silikonisia membraaneja sekä ioninvaihdinkalvoja. Yleisimpiä kalvoja ovat mikro- ja ultrasuodatinkalvot. Kalvot pakataan membraanimuoduleihin, jotka voivat olla levymoduuleja, spiraalimoduuleja, putkimoduuleja tai onttokuitumuoduleja, joista yleisin on kuitumuoduuli (Wang D. & Zhong J.2007). Kalvoreaktorit ovat saaneet viime aikoina suosiota jätevesien puhdistusprosesseissa. Membraanien tarkoituksena on pidättää biomassaa, jolloin lieteikää (SRT, solid retention time) voidaan pidentää viipymää (HRT, hydraulic retention time) lyhennettäväksi. MBR reaktoreilla on lieteikää pidentämällä saatu tehostettua vedyn tuotantoa. Korkealla biomassapitoisuudella on saavutettu tehokkaampaa substraatin hyödyntämistä ja tasaisempaa vedyn tuotantoa. (Sung S ja Chen W. 2008). Saostumat kalvolla ja kalliit kustannukset rajoittavat kuitenkin membraanireaktorin käyttöä biofermentaatiossa (Show K., Jong D. & Chang J. 2011). Kuvassa 4 on esitetty jatkuvatoiminen MBR reaktori, jossa on käytössä onttokuitumikrosuodatin.



KUVA 4 Jatkuvatoinen vedyn tuotto sekamikrobipopulaatiolla onttokuitumikrosuodattimella varustetulla reaktorilla (Kuo-Shing L. ym. 2007).

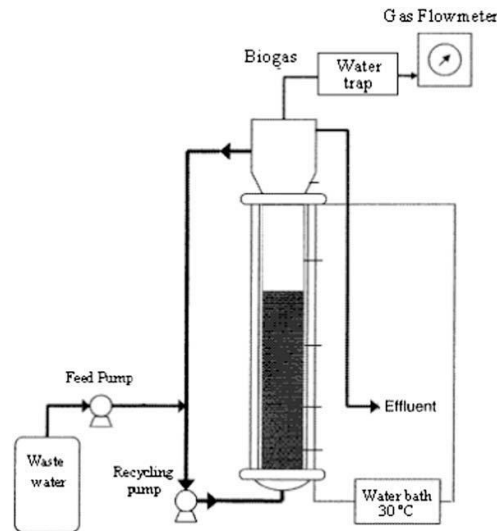
2.1.2.3 Kiintopetireaktori

Kiintopetireaktori on tyypillisin immobilisaatiotekniikkaa hyödyntävistä reaktoreista. Kiintopetireaktori on varustettu kiinteällä kantoaineella, jossa biomassa kasvaa. Kantoaineena voidaan käyttää aktiivihiiltä tai kevytsoraa. Kantoaine pakataan reaktoreihin, jonka vuoksi sekoitus ei ole yhtä turbulenttinen kuin täyssekoitteellisessa reaktorissa. Tämän vuoksi ravinteet eivät sekoitu yhtä voimakkaasti kiintopetireaktorissa. Kiintopetireaktoria on helppo operoida ja siinä on suuri nesteen ja kiinteän aineen välinen kontaktipinta-ala. Kiintopetireaktorin etuna on korkea reaktioaste, mutta haittapuolena on epätasainen lämmön ja massan jakautuminen. Kiintopetireaktoreissa kaasu voi kerääntyä taskuiksi kasvatusliuokseen. (Wang D. & Zhong J. 2007, Show K., Jong D. & Chang J. 2011). Kiintopetireaktoreissa mikrobiologinen aktiivisuus on jakautunutta johtuen epätasaisesta pH-gradientista. Ravinteita ja mikrobiologista aktiivisuutta saataisiin tasoitettua kierrättämällä poistetta uudelleen reaktorissa (Show K., Jong D. & Chang J. 2011).

2.1.2.4 Leijupetireaktori

Leijupetireaktori on täytetty kantoaineella, joka pääsee liikkumaan reaktorissa. Kantoaineen ympärille muodostuu biomassaa, johon mikrobit kiinnittyvät. Kantoaineena voidaan käyttää esimerkiksi kevytsoraa tai aktiivihiiltä (Lucena E & muut 2009). Leijupetireaktorissa kiintoaineeseen immobilisoidut solut nousevat virtauksen mukana ylöspäin ja laskeutuva painovoiman vaikutuksesta takaisin alaspäin. Leijupetireaktorissa kiintoaineen liike pitää reaktorin sisällön homogeenisenä, jolloin lämpötilaa, liuoksen hapen määrää ja pH:ta on helpompi tarkkailla. Kiintoaineen vapaan liikkuvuuden vuoksi reaktorissa on hyvä lämmön- ja aineensiirto. Leijupetireaktorin on havaittu tuottavan suurempia määriä vetyä verrattuna kiintopetireaktoriin. Leijupetireaktorin pyörrekerrostumista ja sekoit-

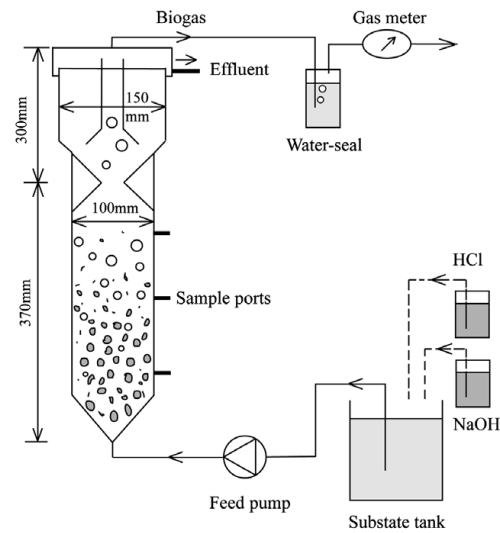
tumista on vaikea ennakoida, joka tuo haasteita reaktoreiden operointiin. (Show K., Jong D. & Chang J. 2011). Leijupetireaktorit voivat olla monivaiheisia. 3-vaiheisella leijupetireaktorilla, jossa solut immobilisoitiin akryylilateksilla ja silikonilla, on pystytty alentamaan vedyntuotannon viipymä jopa 2 tuntiin (Sung S ja Chen W. 2008). Kuvassa 5 on esitettyä leijupetireaktori, jossa tuotetaan biovetyä glukoosilla rikastetusta jätevedestä.



KUVA 5 *Leijupetireaktori, jossa tuotetaan biovetyä glukoosilla rikastetusta jätevedestä (Lucena E & muut 2009).*

2.1.2.5 Ylösvirtaava anaerobinen lietepatjareaktori (UASB)

UASB reaktorissa substraatin virtaussuunta on alhaalta ylöspäin ja kaasu poistetaan reaktorin yläosasta. Reaktorin alaosassa on lietepatja, joka koostuu lietegranoiloista (\varnothing 1–5 mm). Bakteereista ja inertistä materiaalista muodostuvat lietegranoulat omaavat hyvät laskeutumisominaisuudet, jonka vuoksi patja pysyy reaktorin pohjassa. Mikrobit muodostavat reaktoriin mikrobisuspension (Ihalainen E. 2000). UASB reaktori pystyy ylläpitämään korkeaa biomassapitoisuutta (Show K., Jong D. & Chang J. 2011). UASB reaktorin koon ja muodon suunnittelussa tärkeämpänä parametrina orgaanisen kuormituksen (OLR) sijaan on hydraulinen viipymä (HRT) (Azimi A., Zamanzadeh M. 2004). Kuvassa 6 on esitettyä UASB reaktori jossa tuotetaan biovetyä sakkaroosipitoisesta synteettisestä jätevedestä.



KUVA 6 Esimerkki UASB reaktorista, jossa tuotetaan biovetyä sakkaroosipitoisesta synteettisestä jätevedestä (Zhaon Q., Yu H. 2008).

2.2 Muut biologiset vedyntuottomenetelmät

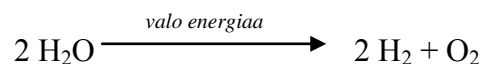
Fermentaation lisäksi vetyä voidaan tuottaa fotolyysin ja fotofermentaation avulla. Fotolyyttinen vedyntuotanto tapahtuu levien avulla ja fotofermentaatiot fotolyyttisten bakteerien avulla. Fotolyysi voidaan jakaa suoraan ja epäsuoraan fotolyysiin. Suorassa fotolyysissä levät muodostavat vetyä pilkkomalla vettä ja tuottamalla entsymaattisesti syntyneistä proteineista molekylaarista vetyä. Epäsuorassa fotolyysissä vetyä tuotetaan välituotteena syntyvästä glukoosista.

2.2.1 Fotolyysi

Levät ovat yksi vanhimmista tunnetuista elämänmuodoista. Ne ovat tallofyyttisiä yksinkertaisia kasveja, mikä tarkoittaa, että niiltä puuttuvat juuret, varsi sekä lehdet. Niillä ei myöskään ole lisääntymiseen tarkoitettujen solujen ympärillä steriiliä suojaa. Levien ensisijainen fotosynteettinen pigmentti on klorofylli. Eukarioottiset levät jaetaan kategorioihin pääasiassa pigmentin, elämänkaaren ja solun perusrakenteen mukaan. Tärkeimmät kategoriat ovat viherlevät, punalevät sekä piilevät. Levät voivat olla joko autotrofeja, heterotrofeja tai mikсотrofeja (Brenna L. & Owende Philip. 2009). Viherlevät ovat autotrofisia yksisoluisia eukariootteja, jotka voivat sitoa hiilidioksidia ilmasta ja pilkkoa vettä näkyvän valon spektrin energian avulla (Melis A. & Melnicki M. 2006, Show K., ym. 2011). Noin 50 vuotta sitten havaittiin, että eukarioottinen yksisoluisen viherlevä *Scenedesmus obliquus* pystyy tuottamaan vetyä valoisissa anaerobisissa olosuhteissa hydrogenaasin avulla ja viimeisen 30 vuoden aikana on tutkittu biologisen vedyn tuotantoa, mutta käytännön sovellutuksia on hyvin vähän (Zhinan X. 2007). Suoran fotolyysin lisäksi on mahdollista tuottaa vetyä epäsuoran fotolyysin kautta, jossa aineenvaihdunnan välituotteet toimivat vaiheena veden hapettamisen ja vedyn tuoton välillä (Amutha K. & Murygesn A. 2010). Levien lisäksi myös syanobakteerit kykenevät fotolyysiin (Show K., ym. 2011).

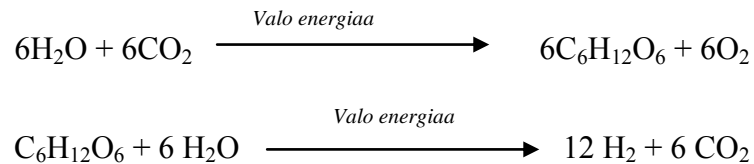
Suora fotolyysi jakautuu kahteen päävaiheeseen, jonka hapettavassa vaiheessa muodostuu happea, O₂, ja pelkistävässä vaiheessa vetyä, H₂. Ensimmäisessä vaiheessa eli fotosysteemi II-vaiheessa (hapettava vaihe) levä pilkkoo vesimolekyylejä ja toisessa vaiheessa eli fotosysteemi I-vaiheessa (pelkistävä vaihe) levä sitoo hiilidioksidia (Ni M. ym. 2006. 467). Vesimolekyylit hajotetaan valoenergiaa hyödyntäen levän klorofyllimolekyylien avulla kloroplastissa. Vesimolekyylistä saadaan hajotettua happi, joka muodostuu aineenvaihduntatuotteeksi sekä elektroneja e⁻ ja protoneita H⁺, jotka saadaan myöhemmin muutettua entsyymien katalysoiman reaktion kautta molekylaariseksi vedyksi (H₂). Viherlevät tuottavat vetyä valoisaa ja pimeän reaktioiden avulla. Vesimolekyylien hajotus tapahtuu valoisassa ja vedyn tuotto pimeässä. Valoisassa tapahtuva reaktio käyttää valoenergiaa hajotuksessa ja sitoo samalla energiaa ATP:n (adenosiinitrifosfaatti) muotoon. Levien inkubointi pimeässä aktivoi vedyntuottoentsyymien, hydrogenaasin. Yleensä levät tarvitsevat entsyymien aktivoitumista varten pimeän jakson, joka kestää muutamista minuuteista tunteihin (Show K. ym. 2011, Zhinan X. 2007. Amutha K. & Murygesn A. 2010). Vedyn tuotto on reversiibeli reaktio, joka tarkoittaa että vetyä joko tuotetaan muuntamalla protonit vedyksi tai se voidaan kuluttaa muuntamalla vety protoneiksi (Brenna L. & Owende P. 2009).

Teoriassa fotolyysissä muodostuu molekylaarista vetyä ja molekylaarista happea suhteessa 2:1, mutta koska vetyä tuottava entsyymi on herkkä hapelle, ei tuotto käytännössä tapahdu tässä suhteessa. Happi inhiboi vedyn tuottoa prosessissa. Tähän ongelmaan on haettu ratkaisua rikkistä, joka inhiboi hapen muodostumista. Rikki kuitenkin inhiboi myös vedyn tuottoa. (Amutha K. & Murygesn A. 2010. Show K., ym. 2011). On huomattu, että kaksivaiheisella prosessilla, jonka ensimmäisessä vaiheessa fotosynteesi tapahtuu normaaleissa oloissa ja toisessa vaiheessa leviä pidetään rikkivajeellisissa olosuhteissa, voidaan vedyn tuottoa ylläpitää pidempään. Rikkivajeelliset olosuhteet ajavat levän aineenvaihdunnan anaerobiseksi (Brenna L. & Owende P. 2009). Kannat, jotka selviävät edellä mainituissa olosuhteissa, käyttävät rikkivajeellisessa ympäristössä katabolisia tuotteita kuten tärkkelystä ja proteiineja, joiden avulla ne pystyvät ylläpitämään vedyn tuottoa (Amutha K. & Murygesn A. 2010. Show K., ym. 2011). Hapen ja vedyn tuotto voidaan tehdä myös yhtäaikaaisesti, jolloin vedestä pilkotut elektronit käytetään saman tien vedyn tuottoon. Tällöin hapen tuotto kuitenkin aiheuttaa hetkellisesti vakavan hydrogenaasi inhibition. (Brenna L. & Owende P. 2009) Yksinkertaisimmillaan fotolyysissä levän muodostama vety voidaan ilmaista kaavalla 5 (Amutha K. & Murygesn A. 2010. Show K. ym. 2011).



KAAVA 5 Fotolyysin nettoreaktio, jossa vesi pilkotaan valon energian avulla hapeksi ja vedyksi.

Fotoautotrofiset mikro-organismit kuten syanobakteerit pystyvät tuottamaan vetyä epäsuoran fotolyysin avulla. Epäsuorassa biofotolyysissä hapen ja vedyn tuotto voidaan erottaa joko tilallisesti tai ajallisesti (Zhinan X. 2007). Epäsuora fotolyysi tapahtuu kaavan 6 mukaan kaksivaiheisesti:



KAAVA 6 Vedyn tuotto epäsuorassa fotolyysissä. Ensin veden ja hiilidioksidin reaktioiden kautta saadaan glukoosia ja happea. Mikro-organismit tuottavat syntyneestä glukoosista veden avulla vetyä ja hiilidioksidia (Zhinan X. 2007).

Epäsuoran fotolyysin kaksi vaihetta voidaan jakaa vielä neljään välivaiheeseen. Ensimmäisessä vaiheessa tapahtuvat välivaiheet ovat fotolyysi, jossa vesi pilkotaan hapeksi, ja solukasvu, jossa fotolyysin avulla kasvatetaan solumassaa. Toisessa vaiheessa tapahtuu aerobista mikrobikäymistä, joka on kolmas välivaihe. Käymisen tuotteena syntyy vetyä solun sisään sekä asetaattia. Neljäs välivaihe on asetaatin muuntaminen vedyksi (Ni M. ym. 2006). Käymisvaiheessa käytetään fotolyysissä soluun kerääntynyttä energiaa (Kovács K. ym. 2005).

2.2.1.1 Mikrobikannat

Vetyä on onnistuttu tuottamaan kannoilla kuten *Scenedemendus obliquus*, *Chlamydomonas reinhardtii* ja *C. moewusii* sekä *Chlorella vulgaris*. *Chlorella vulgaris* on viherlevä, jota löytyy muun muassa lampien sedimenteistä. *C. vulgaris* toimii mesofiilisisä oloissa. (Amutha K.B. & Murugesan A.G. 2011). *Chlamydomonas reinhardtii* on viherlevä, joka pystyy kuluttamaan happea soluhengityksessään. *C. reinhardtii* on otollinen kanta vedyn tuotantoon, sillä soluhengityksensä avulla se pystyy pitämään O₂-pitoisuudet alle 0,1 %. Hydrogenaasi on herkkä happipitoisuuksille, jonka vuoksi liian suuret pitoisuudet inhiboivat vedyn tuotantoa. *C. reinhardtii* käyttää kuitenkin suuria määriä substraattia happea kuluttavassa soluhengityksessään, jonka seurauksena vedyntuoton tehokkuus on matala (Ni M. ym. 2006). Syanobakteereista *Cyanobacterium gleocapsa alpicalia* on tutkittu vedyn tuottoa.

2.2.1.2 Olosuhteet

Viherlevät tuottavat vetyä valoisana ja pimeän reaktioiden avulla, jonka vuoksi valon tasainen jakautuminen ja valon/pimeän syklien ajastaminen ovat oleellisia parametreja fotolyttiselle vedyntuotannolle. Levät pystyvät toimimaan aerobisissa sekä anaerobisissa olosuhteissa. Vaihtamalla olosuhteita aerobisen ja anaerobisen välillä saadaan tuotettua vetyä jatkuva-toimisesti useiden päivien ajan. Aerobisissa ja valoisissa olosuhteissa levät käyttävät energiaa kasvamiseen ja samalla niihin kerääntyy tärkkelystä. Myös vetyä tuottava Fe-hydrogenaasi aktivoituu valoisassa (Amutha K.B. & Murugesan A.G.2011). Valoisassa tapahtuvien reaktioiden aikana systeemiin muodostuu kuitenkin happea, O₂, joka inhiboi vedyn tuotantoa. Kun soluja kasvatetaan kasvatusliuoksessa, josta on poistettu rikinlähteet, saadaan levät toimimaan anaerobisessa ympäristössä. Rikin puuttuessa solut eivät voi käyttää proteiineja solukasvuun ja solut tuottavat happea vä-

hemmän. Muodostuvan hapen määrä on niin alhaista, että se kulutetaan solun sisällä ja näin saadaan muodostumaan anaerobinen kasvuympäristö (Melis A. & Melnicki M.R. 2006).

pH:lla on vaikutus myös fotolyttisissä prosesseissa. *Cyanobacterium gleocapsa alpicolalla* tehdyissä tutkimuksissa havaittiin vedyn muodostumista pH:n vaihdella välillä pH 6,8–8,3 välillä. Lisäksi havaittiin vedyntuotannon tehostuminen kaksinkertaiseksi, kun lämpötilaa nostettiin 30 °C:sta 40 °C:een (Ni M. ym. 2006).

2.2.1.3 Fotobioreaktorit

Fotobioreaktoreita käytetään fotolyttisissä prosesseissa eli levien, piilevien ja syanobakteerien mikrobiologisissa prosesseissa. Fotobioreaktoreiden toiminta on riippuvaista valosta ja näin ollen myös suuresta pinta-alan suhteesta tilavuuteen. Reaktoreissa valvotaan lämpötilaa, virtausnopeuksia, pH:ta ja liuennon hapen, rikin sekä vedyn pitoisuuksia. Reaktoreista halutaan kaasutiiviitä ja niitä kehitetään yhä enemmän automatisoiduiksi tarkkailun, syötön ja laimennuksen suhteen. Fotobioreaktoreita, kuten litteälevyreaktori ja putkimainen reaktori, on suunniteltu ja tutkittu vedyn tuottoon. Muodostunut vety pitää pystyä poistamaan reaktorista. Tehokkaalle biovedyn tuotolle on olennaista, että valo saadaan laimennettua ja jakautumaan tasaisesti koko reaktorin tilavuudelle. Nopea sekoitus on tärkeää, jotta solut ovat kosketuksissa valon kanssa vain vähän aikaa. Sekoitus on tärkeää myös ravinteiden jakautumisen suhteen. Sekoitus estää myös sedimentaatiota (Show K., Jong D. & Chang J. 2011). Leviä voidaan kasvatata avoaltaissa, mutta vedyn tuotantoon käytettävien fotobioreaktoreiden tulee olla suljettuja. Suuren mittakaavan reaktoreissa hyödynnetään aurinгон valoa valon lähteenä, sillä keinovalaistus kävisi suurissa reaktoreissa liian kalliiksi. Reaktoreiden materiaaleina käytetään joko lasia tai läpinäkyvää muovia. Valoisan ja pimeän syklit vaihtelevat riippuen reaktori-tyypistä. Putkimainen- ja litteälevyreaktori ovat saaneet enemmän huomiota kolonnireaktoriin verrattuna johtuen niiden paremmasta tehokkuudesta (Xu Z. 2007., Aittomäki E. ym. 2002). Suuren mittakaavan fotobioreaktoreissa valo voidaan ohjata ja jakaa valokuitujen avulla reaktorissa (Xu Z. 2007). Epäsuoraa fotolyysiä varten levät kasvatetaan avoaltaissa mikrobimassan kasvattamiseksi. Massa siirretään tämän jälkeen avoaltaista suljettuihin reaktoreihin (Kovács K., ym. 2005).

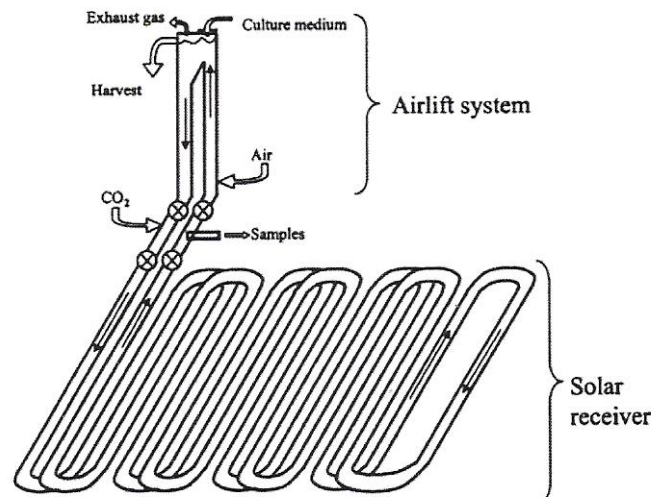
2.2.1.3.1 Kolonnireaktori

Kolonnireaktoreista eniten huomiota on saanut tornikolonne, jonka sekoitus toimii paineen avulla (Xu Z. 2007). Sekoitukseen tarvittava paineilma voidaan lisätä reaktoriin sinterillä, ilmastuslevyllä tai ilmastusrenkaalla (Aittomäki E. ym. 2002).

2.2.1.3.2 Putkimainen reaktori

Putkimainen reaktori koostuu läpinäkyvästä putkimaisesta rakennelmasta, jonka halkaisija ei saa ylittää 10 cm. Putkireaktoreiden halkaisijat vaihtelevat yleensä välillä 3–6 cm ja pituudet välillä 10–100. Liian suuri putken

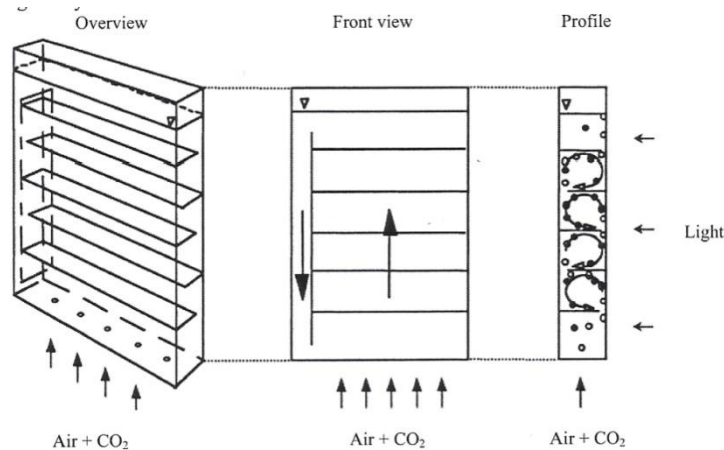
halkaisija estää valon tehokkaan tunkeutumisen kasvatusliuokseen ja liian pitkissä putkissa kaasua kerääntyy putkistoon. Putkireaktorit voidaan rakentaa joko vaakatasoon, pystysuoraan tai kiertää tukirakennelman ympärille. Vaakatasoisissa reaktoreissa putket taivutetaan U:n muotoisille mutkille tai vaihtoehtoisesti putket voidaan sijoittaa vierekkäin ja yhdistää jakoputkilla. Pystysuoraan asennetuissa reaktoreissa putket kiertävät sylinterimäisessä tai kartiomaisessa muodostelmassa tai ne voidaan vaihtoehtoisesti asettaa suoriksi putkiksi vierekkäin ja yhdistää jakoputkilla toisiinsa. Kasvatusliuosta pumpataan putkissa joko mekaanisesti ruuveilla tai paineilman avulla (Aittomäki E. ym. 2002., Xu Z. 2007). Kuvassa 7 on esitettynä putkimainen reaktori.



KUVA 7 Putkimainen reaktori (Xu Z. 2007).

2.2.1.3.3 Litteälevyreaktori

Litteälevyreaktori on laatikko, joka on valmistettu läpinäkyvästä materiaalista. Sen syvyys vaihtelee välillä 1–5 cm ja pituutta ja leveyttä voidaan vaihdella. Käytännössä tutkittujen reaktoreiden pituus ja leveys ovat olleet alle 1 m. Reaktorin sekoitus ja ilmastus saadaan aikaiseksi syöttämällä ilmaa $2,8\text{--}4,2\text{ ldm}^{-3}\text{min}^{-1}$ reaktorin pohjaan sijoitetun rei'itetyn putken läpi. Reaktori asetetaan pystysuoraan tai vinosti auringonvaloa kohden, niin että yksi reaktorin seinämistä valaistuu. Suuremman mittakaavan litteälevyreaktori voidaan rakentaa yhdestä yksiköstä, joka helpottaa reaktorin sterilisointia. Haittapuolena on reaktorin ilmastuksesta aiheutuvat kulut (Xu Z. 2007). Kuvassa 8 on esitetty ilmastettu litteälevyreaktori.



KUVA 8 Litteälevyreaktori, jossa ilmastus ((Xu Z. 2007. 541)

2.2.2 Fotofermentaatio

Fotofermentaatioon pystyvät fotosynteettiset bakteerit, jotka käyttävät lyhytketjuisia orgaanisia happoja sekä valon energiaa vedyn muodostamiseen. Fotosynteettiset bakteerit eivät tuota happea prosessiin kuten esimerkiksi levät fotolyysissä (Xu Z. 2007). Purppurabakteerit omaavat yhden fotosysteemin ja eivät näin ollen pysty pilkkomaan vettä toisin kuin mikrolevät. Anaerobisissa oloissa nämä bakteerit kuitenkin pystyvät pilkkomaan yksinkertaisia orgaanisia happoja tai rikkivetyä. Kun molekylääristä tyypeä ei ole läsnä, voidaan elektronit sitoa protoneihin niin, että syntyy vetyä (Zhinan X. 2007). Fotofermentatiiviset bakteerit tuottavat vetyä nitrogenaasin avulla. Nitrogenaasi on entsyymi, joka vaatii toimiakseen paljon energiaa. Fotofermentaation raaka-aineena on käytetty laktaattia, laktaattipitoista rehua, jätevesiä sekä sokerin valmistuksessa muodostuvia jätevesiä. Tutkimuksissa on käytetty *Rhodobacter* -suvun bakteereita. Fotofermentaatioissa aurinkoenergian hyödyntämistehokkuus on alhainen ja anaerobisten fotobioreaktorit peittävät suuria maa-aloja. Edellä mainittujen syiden vuoksi fotofermentaatiota ei pidetä kilpailukykyisenä menetelmänä tuottaa biovetyä (Ni M. ym. 2006).

2.3 Termokemialliset menetelmät

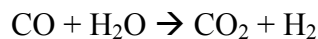
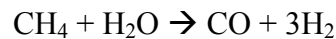
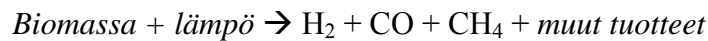
Biovetyä voidaan tuottaa termokemiallisin menetelmin. Näihin menetelmiin lukeutuvat poltto, nesteytys, kaasutus ja pyrolyysi. Seuraavissa kappaleissa on otettu tarkasteluun kaasutus ja pyrolyysi. Polton ja nesteytyksen kannattavuus vedyntuotannossa on tällä hetkellä heikkoa, eivätkä ne ole varteenotettavia vaihtoehtoja vedyn tuotannossa.

2.3.1 Kaasutus

Biovetyä voidaan tuottaa kaasuttamalla biomassaa. Kaasutusprosessissa käytetyn syöteseoksen kosteuspitoisuuden tulee olla alle 35 %. Biomassaa voidaan kaasuttaa happivajeessa yli 700 °C:n lämpötiloissa, jolloin biomassassa tapahtuu osittaista hapettumista. Happivaje tarkoittaa, että prosessissa on läsnä happea, mutta ei tarpeeksi, jotta täydellistä palamista ta-

pahtuisi. Kaasutuksessa voidaan käyttää happea, ilmaa tai vesihöyryä. Osittaisen hapettumisen seurauksena syntyy kaasuja ja koksia. Koksi kaasutetaan vedyksi, hiilimonoksidiksi, hiilidioksidiksi ja metaaniksi. (Farret F. & Simões. 2006., Ni M. ym. 2006., Perttula J. 2000).

Vedyn ohella tuotetut muut kaasut voidaan esimerkiksi reformoida höyryn avulla polttokennoissa tai muodostaa vesi-kaasu vaihtoreaktioita. Reformikaasuja, jotka sisältävät pääasiassa H₂:ä ja CO:a, kutsutaan synteetikaa-suiksi. Fischer-Tropsch menetelmässä synteetikaasut konsentroidaan ja näin vety saadaan tiiviimpään muotoon nestemäisenä polttoaineena (Farret F. & Simões. 2006., Ni M. ym. 2006). Hiilimonoksidista saadaan tuotettua vetyä kemiallisen reaktion kautta, jossa CO reagoi vesihöyryn kanssa muodostaen vetyä ja hiilidioksidia. Kaavassa 7 on esitetty biomassan pyrolyysireaktio, metaanin reformoinnin reaktioyhtälö sekä hiilimonoksidin reaktio vesihöyryn kanssa (Ni M. ym. 2006).



KAAVA 7 *Ylin reaktioyhtälökuva pyrolyysistä, keskimäinen metaanin höyryreformoinnin ja alimmana on vesi-kaasu vaihtoreaktio (Moilanen M. ym. 2002).*

Kaasutuksen parametrit kuten lämpötila, kaasutettava aine ja viipymä vaikuttavat tervan muodostumiseen prosessissa. Tervan muodostumista pyritään välttämään, sillä se aiheuttaa prosessiin terva-aerosoleja, jotka polymerisoituvat monimutkaisemmiksi yhdisteiksi. Nämä monimutkaiset yhdisteet eivät sovellu höyryreformointiin, josta saadaan lopputuotteena vetyä. Tervaa voidaan vähentää prosessissa tarpeeksi korkealla kaasutuslämpötilalla (yli 1000 °C) sekä lisäaineiden avulla. Dolomiitin on todettu vähentävän tervan muodostumista ja sen on samalla huomattu parantavan kaasun laatua. Kaasutuksessa saattaa aiheuttaa ongelmia myös muodostunut tuhka, joka aiheuttaa sintraantumista, kuonaa, saostumista ja agglomeraatiota. Näitä ongelmia pyritään ratkaisemaan uuttamalla tai fraktioimalla tuhkaa (Ni M. ym. 2006).

Kaasutuksessa käytettäviä prosessityyppejä ovat mm. pölykaasutus, leijukerroskaasutus ja kiinteäkerroskaasutus. Pölykaasutuksessa polttoaine jauhetaan ja syötetään joko veden seassa lietteenä tai kuivana pulverina reaktoriin yhdessä kaasutusaineen kanssa. Leijukerroskaasutuksessa käytetään polttoainetta, jonka raekoko on yleensä alle 10 mm. Rakeista muodostuvaa patjaa leijutetaan reaktorin alaosaan virtaavalla kaasutusaineella ja tuotekaasu poistuu reaktorin yläosaan. Leijukerroskaasutuksessa käytettäviä reaktorityyppejä ovat kupliva leijukerroskaasutin ja kiertoleijukaasutin. Kiinteäkerroskaasutus voidaan tehdä joko vasta- tai myötävirtakaasutuksella. Myötävirtakaasutuksessa polttoaine ja kaasut virtaavat samaan suuntaan (Helynen S. ym. 2004).

2.3.2 Pyrolyysi

Pyrolyysissä biomassaa lämmitetään hapettomassa ympäristössä 340–530 °C:n lämpötilassa ja 0,1–0,5 MPa:in paineessa. Lämmityksen seurauksena biomassasta syntyy nestemäisiä öljyjä, hiiltä ja kaasuja. Pyrolyysiä ei ole alun perin suunniteltu vedyn tuottoa varten, mutta tarpeeksi nopea ja korkeissa lämpötiloissa suoritettava pyrolyysi saadaan tuottamaan vetyä, kunhan haihtuvan faasin viipymä on riittävän pitkä. Korkea lämpötila, nopea kuumennus sekä haihtuvan faasin tarpeeksi pitkä viipymä ovatkin tärkeitä parametreja vedyn tuoton kannalta. Nopeassa pyrolyysissä syntyy höyryjä, jotka kondensoituvat ruskeaksi bionesteeksi.

Pyrolyysissä tuotetaan kaasuja kuten H₂, CH₄, CO ja CO₂. Lisäksi syntyy nestemäisiä tuotteita kuten tervaa ja öljyjä (asetoni, etikkahappo) sekä kiinteitä tuotteita kuten koksia, hiiltä sekä inerttejä materiaaleja. Pyrolyysissä syntyneen vedyn lisäksi syntyneestä metaanista voidaan tuottaa lisää vetyä reformoimalla. Lisäksi hiilimonoksidista voidaan tuottaa vesihöyryn avulla vetyä ja hiilidioksidia (kaava 7). Pyrolyysissä muodostuneista öljymäisistä tuotteista voidaan myös tuottaa vetyä. Öljyt erotetaan toisistaan vesiliukoisuutensa mukaan. Vesiliukoista osaa voidaan käyttää vedyn tuottoon ja sen tuottoa voidaan parantaa nikkelpohjaisella katalyytillä (Ni M. ym. 2006).

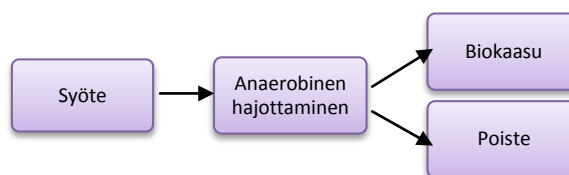
Pyrolyysiä varten on olemassa erityyppisiä reaktoreita, joissa lämmönsiirto tapahtuu erinäisin tavoin. Ni M. ym. (2006) arvioivat artikkelissaan, että leijupetireaktori soveltuisi vedyn tuottoon pyrolyysillä, sillä kyseisessä reaktorissa saavutetaan hyvä lämmönsiirtotehokkuus. Leijupetireaktori vähentää puuhiilen ja koksen aiheuttamaa suorituskyvyn alenemista verrattuna muun tyyppisiin reaktoreihin (Ni M. ym. 2006).

3 KOELAITTEISTO KAKSIVAIHEISELLE BIOVEDYN JA BIOKAASUN TUOTTOPROSESSILLE

Teknologian tutkimuskeskus VTT aloitti kesällä 2011 projektin, jonka tutkimustarkoituksena on selvittää levän biomassan käytön vaikutusta lisäsubstraattina vedyn ja metaanin tuotantopotentiaaleihin kaksivaiheisessa fermentoinnissa. Tutkimuksessa on tarkoituksena ajaa kaksivaiheista reaktoria sekä yksivaiheista referenssireaktoria. Tutkimusprojektissa verrataan kokonaistaloudellisuutta yksi- ja kaksivaiheisen prosessin välillä. Projekti on osana ALDIGA-hanketta ja toteutetaan VTT:llä Espoossa. Seuraavissa kappaleissa on kuvattu tutkimukseen käytettävän koejärjestelmän laitteistoa ja käyttöönottoa. Koejärjestelmän suunnittelu toteutettiin touko-kesäkuussa 2011 ja käyttöönotto kesä-elokuussa 2011 VTT:n Espoon toimipisteessä.

3.1 Yksivaiheisen prosessin periaate

Koelaitteiston yksivaiheiseen prosessiin, joka toimii referenssireaktorina, syötetään orgaanista ainetta substraattina. Substraatista saadaan hajotettua stabiilissa hajoamisessa asetaattia, jota metanogeenit käyttävät metaanintuoton lähtöaineena. Rasva- ja proteiinipitoisista raaka-aineista taasen hydrolysoituu amino- ja rasvahappoja. Lipidien ja aminohappojen hajoamisen seurauksena muodostuu aina myös haihtuvia rasvahappoja. Systeemissä olevat asetogeenit tuottavat näistä välituotteista sopivia lähtötuotteita metanogeenille metaanin valmistusta varten. Prosessissa syntyy myös vetyä, mutta se kulutetaan hydrogenotrofien toimesta. Reaktorissa tapahtuvan anaerobisen hajoamisen seurauksena syntyy lopputuotteena biokaasua (CH_4 ja CO_2). Biokaasun lisäksi reaktorista saadaan ulostulevana virtana poistetta. Kuvassa 9 on esitetty yksivaiheisen referenssireaktorin periaate.

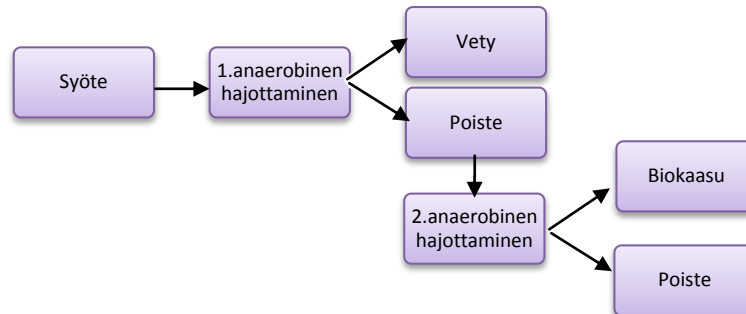


KUVA 9 Yksivaiheinen metaanin tuottoprosessi

3.2 Kaksivaiheisen prosessin periaate

Kaksivaiheisessa prosessissa ensimmäiseen vaiheeseen syötetään orgaanista ainetta substraattina. Ensimmäisen vaiheen anaerobinen hajoami-

nen tuottaa vetyä (H_2). Ensimmäisestä vaiheesta erotettu poiste syötetään toiseen vaiheeseen, jossa muodostuu anaerobisen hajoamisen seurauksena biokaasua (CH_4 ja CO_2). Biokaasun lisäksi reaktorista saadaan poistetta ulostulevana virtana. Kuvassa 10 on esitetty kaksivaiheisen prosessin periaate.



KUVA 10 Kaksivaiheinen vedyn ja metaanin tuotto prosessi

Kaksivaiheisen prosessin vedyntuotanto ensimmäisessä vaiheessa perustuu mm. lyhyempään viipymään, jolloin metanogeenit huuhtoutuvat systeemistä pois. Tällöin vetyä ei kuluteta metaanin valmistukseen vaan se saadaan prosessivirtana ulos reaktorista. Ensimmäisen vaiheen ymppeä on myös mahdollista lämpökäsitellä, jolloin metanogeenit kuolevat. Ymppeeseen jää itiölliset hapontuottajabakteerit, jotka toimivat ensimmäisen vaiheen vedyn tuottajina.

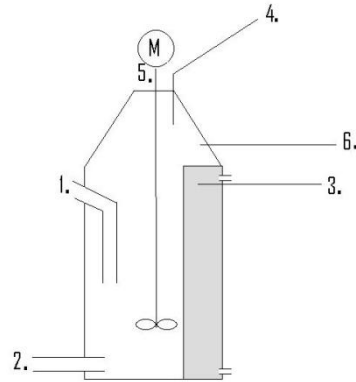
3.3 Koelaitteisto ja analyysivälineet

Vedyn ja metaanin tuotantoa varten suunniteltava koelaitteisto rakennettiin laboratoriomittakaavaan. Kaksivaiheinen prosessi sisälsi kaksi erikoista reaktoria, joihin on liitetty jatkuvatoiminen kaasun määrän mittaus. Reaktorit varustettiin sekoittimilla sekä lämmityksellä. Yksivaiheinen prosessi koostui samoista osista kuin kaksivaiheisen prosessin jälkimmäinen prosessiosuus. Prosessissa muodostuvien kaasujen koostumusta analysointiin kaasukromatografilla. Lisäksi poisteen ja syötteen analysointia varten tarvittiin lämpökaappi ja hehkutusuuni kuiva-aineen ja orgaanisen aineen määrittämisä varten, titrausvälineistö haihtuvien rasvahappojen ja alkaliteetin määrittämisä varten sekä pH-mittari ja lämpötila-anturi. Rikkivetypitoisuus mitattiin Dräger-putkella.

3.3.1 Reaktorit

Koejärjestelmän reaktorit tilattiin mittatilaustyönä (Humiglas). Reaktoreiden materiaalina käytettiin lasia ja ne valmistettiin käsityönä. Isompien reaktoreiden kokonaistilavuus oli 4 litraa ja pienemmän 1 litra. Reaktoreihin kuului lasivaippa, joka voidaan täyttää lämminvesikierrolla. Lisäksi reaktoreihin rakennettiin ilmatiivit kansipalat, joiden läpi voitiin kytkeä sekoitus. Jokainen reaktori oli varustettu lasisella syöttöputkella, jonka ulostu-

lopään korkeutta reaktorin sisällä voitiin säätää. Syöttöputket varustettiin ilmatiiviillä korkilla ja syöttöputken aukko oli reaktorin yläpäässä. Jokainen reaktori oli varustettu ulostuloaukolla, joka sijaitsi reaktorin alaosassa. Ulostuloaukkoon kytkettiin PVC-muovista valmistettu venttiilillä varustettu putki poisteen talteenottoa varten. Kuvassa 11 on esitetty reaktoreiden rakenne. Reaktorit olivat keskenään samankaltaisia lukuun ottamatta kaksivaiheisen prosessin ensimmäisen vaiheen reaktorin pienempää kokoa.



KUVA 11 1.Reaktorin syöttöputki 2. Reaktorin poistoputki 3. Lasivaippa 4.Varolinja 5. Moottorilla varustettu sekoitus 6. Kaasunpoisto linja

Kaksivaiheisen prosessin vedyn tuotto ensimmäisessä vaiheessa perustuu ensimmäisen reaktorin lyhyempään viipymään. Lyhyempi viipymä aiheuttaa metanogeenien huuhtoutumista pois prosessista ja näin ollen vedyn tuotto tehostuu. On arvioitu, että n. viidesosa referenssireaktorin viipymästä riittää huuhtomaan metanogeenit systeemistä. Substraatin hydrolysoituminen ja hajottaminen pienemmässä reaktorissa vedyksi sekä muiksi tuotteiksi (asetaatiksi, hiilidioksidiksi että muiksi haihtuviksi rasvahapoiksi) ei tarvitse yhtä pitkää viipymää kuin metaanin tuotto substraatista metanogeeneilla. Hydraulista viipymää (HRT) voidaan hallita reaktorin käyttötilavuuden mukaan, silloin kun syöttömäärä halutaan pitää vakiona. Viipymä saadaan laskettua kaavan 8 osoittamalla tavalla. Kaavassa esiintyvä V = käyttötilavuus, V_{feed} = syöttötilavuus ja HRT = hydraulinen viipymä.

$$HRT = V/V_{feed}$$

KAAVA 8 Hydraulisen viipymän kaava

Esimerkiksi, jos referenssireaktorin viipymä pidetään 15 päivässä ja reaktorin käyttötilavuus on 3,5 litraa, tulee syötön olla 233 ml päivässä. Laskelmissa voidaan olettaa, että yksi litra syötettä vastaa yhtä kiloa syötettä. Näin ollen syöttömääränä voidaan käyttää 233 g päivässä. Pienemmän reaktorin viipymä halutaan viidesosaan referenssi reaktorin viipymästä, jolloin tähdätään 3 päivään. Näin ollen pienemmän reaktorin käyttötilavuuden tulisi olla 0,7 litraa. Käyttötilavuus voidaan säätää halutuksi reaktorin kokonaistilavuuden sallimissa rajoissa niin, että huomioidaan myös tarpeellinen ”head space” tila reaktorin yläosaan. Kaksivaiheisen reaktorin yhteenlaskettu viipymä vastaa referenssireaktorin viipymää eli 15 päivää. Tällöin 12 päivän viipymällä ja 233 ml (=233 g) päivittäisellä syötöllä tulee toisen vaiheen reaktorin käyttötilavuuden 2,8 litraa.

3.3.2 Varolinja

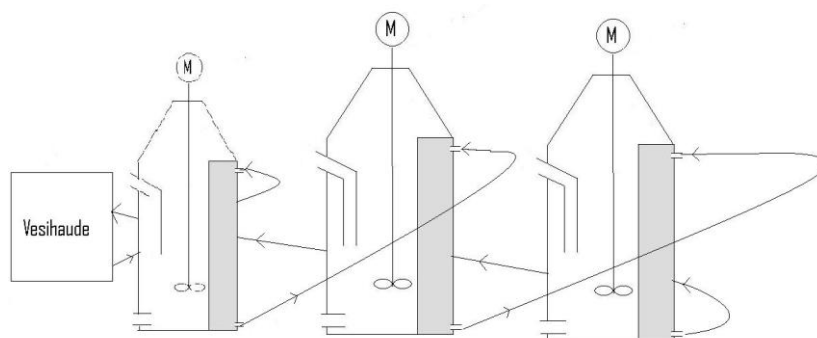
Jokaiseen koejärjestelmän reaktoriin rakennettiin varolinja, jonka kautta ylimääräinen paine pääsi purkautumaan. Varolinja on reaktoriin liitetty poistoputki, jonka toinen pää on upotettuna vesiastiaan. Vesi tuottaa tarvittavan vastapaineen, jotta kaasu kulkeutuisi ensisijaisesti kaasulinjaa pitkin ulos prosessista. Varolinja päästää kaasun kulkemaan reaktorista paineen kertyessä ulos ja veteen upotettu pää estää ilman pääsyn sisään. Näin reaktori pysyy ilmatiiviinä. Kaasu vapautuu varolinjaa pitkin poikkeustapauksissa, esimerkiksi liiallisen vaahdon tukkiessa ensisijaisen kaasun poistumistien. Varolinja tehtiin taipuisasta muoviputkesta.

3.3.3 Korvauskaasu

Reaktoreiden kaasunpoistolinjaan kytkettiin komitiehääralla kaasupussit korvauskaasua varten. Kaasupussit voidaan täyttää esimerkiksi typpikaasulla (N_2). Korvauskaasupusseista saadaan poisteen otossa kaasua reaktoriin, jotta tyhjiötä ei muodostuisi. Korvauskaasu estää myös hapen pääsyä reaktoriin poisteen oton yhteydessä. Kaasupussit voidaan täyttää perinteisessä yksivaiheisessa prosessissa myös biokaasulla. Vetyreaktorissa tulee välttää hiilidioksidin liiallista pääsyä prosessiin, sillä homoasetogeenit tuottavat ylimääräisestä hiilidioksidista ja vedystä asetaattia. Näin ollen vetyreaktorin korvauskaasuna tulisi käyttää inerttejä kaasuja kuten typpikaasua, argonia tai pestyä biokaasua eli metaania. Metaanin on todettu lisäävän vedyn tuotantoa.

3.3.4 Vesihaude

Reaktoreita lämmitettiin kiertävällä lämpimällä vedellä. Veden lämmitys tapahtui pumppaavalla vesihauteella (Julabo EH 5 open bath circulator), joka on varustettu lämpömittarilla. Vesihauteeseen kytkettiin rinnakkain kaikki kolme reaktoria kuvan 12 osoittamalla tavalla.



KUVA 12 Vesihauteen rinnakkaiskytkentä kolmeen reaktoriin

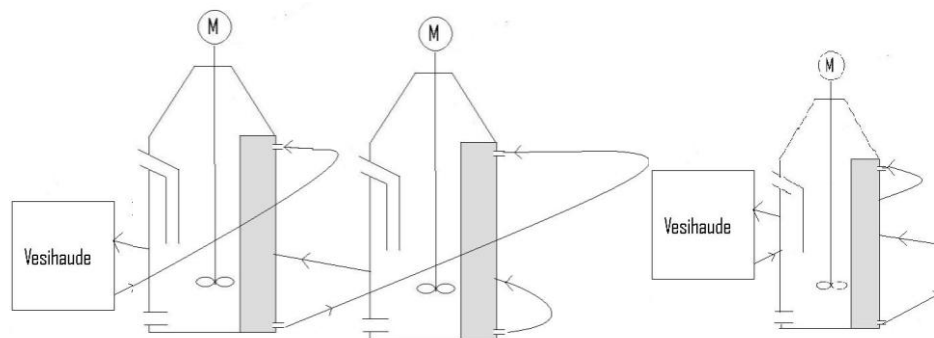
Julabo EH 5 vesihaude oli valmistettu ruostumattomasta teräksestä. Se voidaan säätää lämpötiloille välillä 20–150 °C. Lämpötilanvaihtelut ovat ± 0.03 °C ja lämpötila ilmaistaan 0,1 °C:n tarkkuudella. Veden lämpötila

ilmaistaan digitaalisesti vesihauteen LED näytöllä. Pumppu pumpkaa vettä 15 l/ min. Taulukossa 2 on esitetty hauteen teknisiä tietoja. Vesihauuteella säädettiin reaktorit mesofiilisiin oloihin (35–37 °C). Vesihaudetta varten tarvitaan joustavat vesitiiviit muoviputket (esimerkiksi silikoni), joilla haude voidaan kytkeä reaktoreiden vaippoihin.

TAULUKKO 1 Vesihauuteen (Julabo EH 5) tekniset tiedot

Julabo EH 5	
lämpötilan säätö	20–150 °C
stabiilisuus	±0,03°C
lämpötilan ilmaisutarkkuus	0,1 °C
virtausnopeus	15 l/min

Kaksivaiheisen reaktorin ensimmäinen vaihe voidaan myös säätää termofiilisiin oloihin. Tällöin se tulee kytkeä toiseen vesihauuteeseen, joka voidaan säätää 55 °C:n lämpötilaan. Näin voidaan kytkeä referenssireaktori sekä kaksivaiheisen prosessin jälkimmäinen reaktori samaan vesihauuteeseen, joka lämmittää reaktoreita mesofiilisiin oloihin. Kuvassa 13 on kuvattu vaihtoehtoinen liitäntä vesihauuteille.



KUVA 13 Vesihauuteiden kytkentä, silloin kun ensimmäinen vaihe halutaan pitää termofiilisenä.

3.3.5 Sekoitin

Reaktorit varustettiin jatkuvatoimisella sekoituksella. Sekoittimet (Stuart Stirrer SS20) asennettiin reaktoreiden kansien läpi ja ne kiinnitettiin ilma-tiivisti. Sekoittimen voi säätää kierrosnopeuksille 100–2000 rpm. Sekoitustapahtui sähkömoottorin avulla. Sekoittimilla voidaan sekoittaa maksimissaan 25 litraa vettä ja laitteisto vaatii ympäröivän ilman lämpötilaksi 5–40 °C. Sekoittimiin voidaan liittää irtovarret, joiden korkeus voidaan säätää sekoittimien ontton varrenpidikkeen avulla. Sekoittimet on varustettu ylikuumenemissuojalla. Kun laite kuormittuu, syttyy siihen varoitusvalo ja moottorin toimintaa rajoitetaan. Mikäli ylikuumeneminen jatkuu, sammuttaa sekoitin moottorin. Näin ollen sekoitin soveltuu käyttöön valvomattomissakin olosuhteissa. Sekoitin on koteloitu ja sen siipipyörä voidaan valmistaa ruostumattomasta teräksestä tai teflonilla päällystettynä.

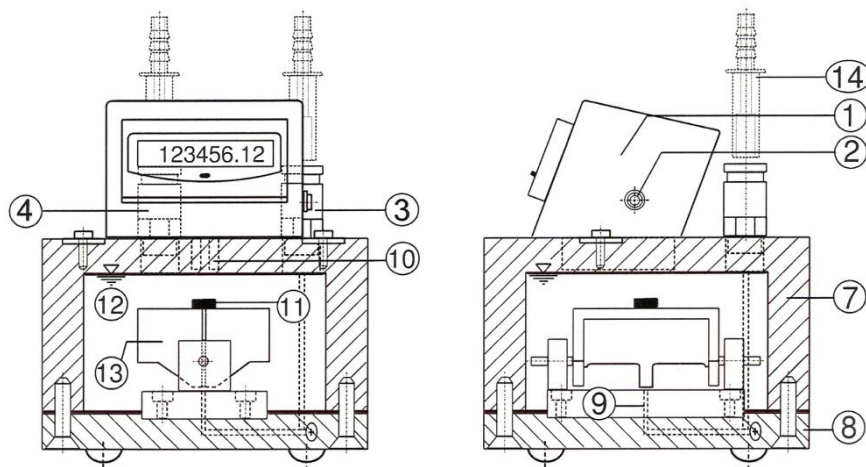
Stuart Overhead Stirrer SS 20m on tarkoitettu matalan ja keksikorkean viskoosin omaaville aineille. Sekoittimelle voidaan valita siipipyörä käyttötärpeen mukaan. (Sturat Overhead Stirrer SS20 manual). Homogenisointia ja suspensioita varten suositellaan propellityyppistä siipipyörää. Propellityyppinen pyörä soveltuu materiaaleille, joiden viskositeetti on korkea tai keskikorkea. Lisäksi propellipyörällä voidaan toteuttaa sekoitus nopealla tai keskinopealla nopeudella. Kuvassa 14 on esitetty propellityyppisiä siipipyöriä (Heidolph OverHead Stirrers Technical Specification PDF Brochure).



KUVA 14 Propellityyppiset siipipyörät. Vasemmalla teflonista valmistettu lappeellinen pyörä, keskellä ruostumattomasta teräksestä valmistettu lappeellinen pyörä ja oikealla rengastettu siipipyörä.

3.3.6 Kaasumittari

Kaasunmittaukseen käytettiin kaasumittaria (Ritter Milligascounter, Type MGC-1) sekä tietokoneelta operoitavaa ohjelmistoa (Rigamo v3). Reaktori kytkettiin kaasumittariin kaasunpoistoletkulla ja kaasu poistui ilmaparistista. Ulostuleva kaasu johdettiin tuuletuskaappiin. Mittari koostui LCD-näytöstä ja kammioista, jossa sijaitsi mittakenno. Kuvassa 15 on esitetty Ritter Milligascounter kaasumittari. Mittari on valmistettu pleksilasista ja kenno polyvinyylifluoridista (PVDF) ja se on varustettu polybutyleeniterephtalaatista valmistetuilla putkiliittimillä, joiden avulla kaasunpoistotaku saadaan kytkettyä mittariin tiiviisti. Tiiveyttä voidaan varmentaa myös O-renkailla (Milligascounter type MGC-1 operating instructions 7/2009).



KUVA 15 Ritter Milligascounter. 1. LCD-näytöllä varustettu laskija 2. Kieliyhteen signaalilin ulostuloliitin 3. Kaasun sisääntuloliitin 4. Kaasun ulostuloliitin 7. Kotelo 8. Kotelon pohjalevy 9. Mikrokapillaarinen putki 10. Kaksi kielikosketinta 11. Pysyvä magneetti 12. Pakkausneste 13. Kaksiosainen mittakammio heij

lahtavalla rungollan14. Putki adapterit joustaville yhdysputkille (Milligascounter type MGC-1 operating instructions 7/2009).

Mittari soveltuu kaasun virtausnopeuksille välillä 1 ml/h–1 l/h. Mittaus-tarkkuudeksi Rigamo ohjelmistoa käyttämällä saadaan ± 3 %. Kaasukennon tilavuuden nimellisarvo on 3,2 ml ja tarkka tilavuus määritetään kalibroinnin yhteydessä. Kaasun määrä ilmoitetaan 0,01 ml tarkkuudella Ritterin LCD-näytöllä. Mittarin kammio on täytetty pakkausnesteellä (Siloxal, 120 ml). Käyttöarvot ovat esitetty taulukossa 3. (Milligascounter type MGC-1 operating instructions 7/2009)

TAULUKKO 2 Milligascounter kaasumittarin teknisiä tietoja

Ritter Milligascounter MGC-1			
min. virtausnopeus, ml/h	max. virtausnopeus, l/h	mittaustarkkuus, %	kaasukennon tilavuus (nimellisarvo), ml
1	1	± 3	3,2

Mitattava kaasu virtaa kaasuntulosuuttimesta mikropillaarisen putken läpi kaasumittarin kennoon, jota ympäröi pakkausneste. Kenno koostuu kahdesta kennosta, jotka vuorotellen täyttyvät kaasusta. Kun toinen kenno on täyttynyt, heilahtaa se tyhjäksi ja toinen kenno alkaa täyttyä. Kaasumittari laskee kaasun määrän heilahdusten perusteella laskien yhden heilahduksen vastaavan 3 ml kaasua. Kennon heilahdus rekisteröidään kammion yläosassa sijaitsevan pysyvän magneetin ja kielikoskettimen (magneettinen sensori) avulla (Milligascounter type MGC-1 operating instructions 7/2009).

Milligascounteria käytettäessä tulisi ympäröivän huoneen lämpötilan pysyä vakiona. Mittarit on kalibroitu toimimaan huoneenlämpötilassa (25 °C). Fermentointi testeissä suositellaan käyttämään 1,5 m pitkiä kaasunpoistoputkia, jotta mesofiilissä oloissa muodostunut kaasu jäähtyisi huoneen lämpöön ennen kaasumittaria. Lisäksi reaktoriin suositellaan jättämään minimissään 0,5 l headspace (tyhjä tila reaktorin yläosassa, jonne kaasu kertyy). 0,5 l headspace toimii puskurina lämpötilan laskulle ilman, että alipainetta muodostuu. Mikäli kaasu virtaa liian lämpimänä mittariin näkyy se kaasun laajenemisen vuoksi näennäisenä kaasuvirtana, jolloin mittarin lukemat ovat yläkanttiin. Liian kylmä kaasu taas puristuu ja aiheuttaa alipaineen reaktoriin. Alipaine aiheuttaa pakkausnesteen valumista mikropillaariputken läpi kaasun syöttöputkeen (kaasunpoistoputki fermentorilta). Pakkausneste putkessa aiheuttaa kasvanutta syöttöpainetta, viiveen ennen laskurin lukujen vaihtumista sekä poikkeamia mittaustuloksiin.

3.3.7 Kaasunpoisto

Reaktorin kokonaistilavuus on suurempi kuin käyttötilavuus ja näin ollen reaktoriin jää tilaa muodostuvalle kaasulle, ns. headspace, johon kaasunpoistolinja kytketään. Kaasunpoistolinja muodostuu taipuisasta muoviputkesta, jonka pituus on 1,5 m, sisähalkaisija 7 mm ja ulkohalkaisija 11 mm. Putken pituus määrittyy kaasumittarin tarpeista, sillä 1,5 m putkessa meso-

fiilisisä olosuhteissa muodostunut kaasu viilenee huoneenlämpöiseksi. Kaasuputken materiaalin tulee olla kaasutiivistä, kuten PVC-putki, ja tämän vuoksi esimerkiksi silikoniputket eivät sovellu kaasunpoistoputkiksi.

3.3.8 Kaasukromatografi

Koejärjestelmässä syntyvien kaasujen koostumuksen mittaamista varten käytetään kaasukromatografia (Agilent 3000 Micro GC G2801A) sekä siihen liitettävää ohjelmistoa (Cerenity NDS 3000 Micro GC). Käytettävä kaasukromatografi soveltuu seoksille, jotka ovat kaasumaisia normaali-lämpötilassa ja -paineessa sekä yhdisteille, joiden kiehumispiste on tyypillisesti alle 250 °C. Injektointitilavuus voidaan säätää välillä 1–10 µl ajastettuna tai tilavuus voidaan määrittää kiinteäksi 1, µl:n tilavuudeksi. Kromatografi käyttää lämmönjohtokykydetektoria (TCD, thermal conductivity detector), joka perustuu Wheatstonen siltaan. TCD-detektori soveltuu kaasuille, joilla on eri lämmönjohtokyky kuin kantokaasulla. TCD-detektorin herkkyysalue on tyypillisesti 10 ppm–100 %. Agilent G2801A ei sovellu reaktiivisille yhdisteille, kuten rikkiä sisältäville yhdisteille, jonka vuoksi rikkivetymittaukset voidaan suorittaa koelaitteistossa esimerkiksi Drägerputkien avulla. Kantajakaasuna kaasukromatografissa voidaan käyttää heliumia, vetyä, typpeä ja argonia. Kantokaasun minimi syöttöpaine on 552 ±14 kPa (80 ±2 psig) (Agilent 3000 Micro GC 1,2,3 and 4 –Channel Systems Data Sheet 2008).

Agilent-kaasukromatografian injektoriin liitetään pidennys, jonka avulla kaasua saadaan kerättyä kaasukromatografiin joko kaasupusseista tai suoraan kaasulinjasta. Kaasukromatografilla on tarkoitus tutkia CH₄, H₂ ja CO₂ pitoisuuksia. Metaanin ja hiilidioksidin pitoisuuksien mittaaminen onnistuisi pussittamalla kaasua reaktorista ja analysoimalla kaasukromatografilla. Vety saattaa kuitenkin vuotaa kaasupussista, jonka vuoksi olisi varmempaa mitata pitoisuuksia suoraan reaktorin headspace -tilasta. Koejärjestelmän käyttöönotto vaiheessa testataan mittausten onnistumista kytkemällä Agilentin injektori kaasunpoistolinjaan.

Kaasukromatografi koostuu kahdesta kolonnista, kantokaasusäiliöstä tietokoneesta sekä ohjelmistosta. Kantokaasuna käytetään argonia ja kantokaasusäiliö on varustettu painemittarilla. Painemittarin jälkeen on kytketty venttiili, josta kantokaasulinja yhdistetään kaasukromatografiin. Kaasukromatografi yhdistetään tietokoneeseen LAN (local area network) liitännällä. Tietokoneelle on asennettuna ohjelmisto (Cerenity NDS 3000 Micro GC), jonka avulla voidaan tulkita kaasukromatografian antamaa signaalia. Ohjelma näyttää retentioajat piikkeinä, joiden pinta-alan mukaan voidaan määrittää seoksen komponenttien pitoisuudet. Kaasukromatografi kalibroidaan ajamalla kaasuja, joiden pitoisuudet ovat tiedossa. Tiedettyjen pitoisuuksien pinta-alojen avulla muodostetaan kalibrointisuorat. Tuntemattomien pitoisuuksien pinta-ala-arvot voidaan sovittaa kalibrointisuoralle, josta selviää alaa vastaava pitoisuus.

4 LAITTEISTON KOKOAMINEN JA ESIVALMISTELUT

Koelaitteiston rakentaminen ja asentaminen suoritettiin kesä–heinäkuussa 2011. Kokoaminen aloitettiin reaktoreiden saavuttua VTT:n toimitiloihin, jolloin saatiin varmistettua reaktoreiden tarkat mitat. Mittojen perusteella voitiin suunnitella kansien valmistus. Lisäksi hankittiin muut tarvittavat komponentit reaktorin rakentamista varten. Kuvassa 16 on esitetty valmiiksi koottu laitteisto.



KUVA 16 Vasemmalla referenssireaktori, keskellä 1., vaiheen reaktori ja oikealla 2. vaiheen reaktori. Referenssireaktorin ja 1. vaiheen reaktorin välissä on vesihäide. Reaktoreiden vasemmalta puolella ovat kaasumittarit ja oikeassa takakulmassa on varolinjan vastapainevesi mittalasia. Jokaiseen reaktoriin on kytketty kaasupussit kolmitiehaaralla kaasunpoistolinjaan.

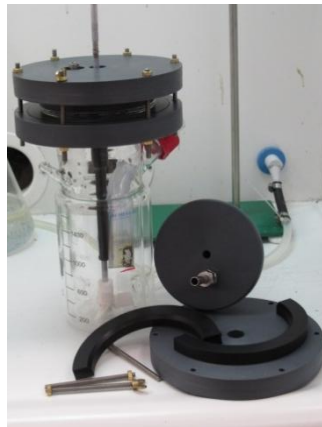
4.1 Reaktorit

Lasiset biokaasureaktorit (Humiglas) saatiin 23.6.2011. Reaktoreita tilattiin kolme kappaletta ja niiden maksimi käyttötilavuudet ovat 4, 4 ja 1 litraa. Neljän litran reaktoreiden syvyys on 36,4 cm ja niissä on 864 cm³ tyhjää tilaa yläosassa (=head space). Pienen reaktorin korkeus on 28,0 cm ja sen yläosan tyhjän tilan tilavuus on 864 cm³. Kuvassa 17 on esitetty reaktorit. Reaktoreiden mukana saatiin kolme O-rengasta, joiden avulla saadaan kannet kiinnitettyä tiiviisti reaktorin yläosaan. Reaktoreiden yläosat ovat kaikissa halkaisijaltaan samat. Lisäksi mukana toimitettiin syöttöputkien ympärille kiristettävät muoviset tiivisteet. Syöttöputkia varten hankittiin kumikorkit (ø 32 mm).



KUVA 17 Vasemmalla 1 litran reaktori ja keskellä sekä oikealla 4 litran reaktorit. Reaktoreihin on kiinnitetty syöttöputket tiivisteineen.

Reaktoreihin rakennettiin VTT:n toimipisteellä sopivat kannet. Kannet valmistettiin PVC muovista. Kannen sisäosa vastaa reaktorin yläosan halkaisijaa. Kansi uppoaa hieman reaktorin yläaukon sisään ja painautuu yläreunaa vasten. Reaktorin yläreunan ja kannen sisäosan väliin jää O-rengas tiivisteeksi. Reaktorin kaulaan pujotettiin muovista valmistettu rengas. Rengas oli kaiverrettu sisäpuolelta ja siihen oli porattu kuusi reikää, jotka läpäisivät renkaan yläosasta alaosaan. Kaulaan pujotettu rengas tiivistettiin kahdella puoliympyrän muotoisella muovipalalla, jotka pujotettiin renkaan kaiverrettuun osaan. Lopuksi kannen yläosa, johon oli porattu kuusi reikää, kiristettiin ruuvien avulla kaulapalaa vasten. Kuvassa 18 on esitettynä yhden litran reaktori kansineen sekä kokoamattoman kannen osia.



KUVA 18 Takana yhden litran reaktori johon on liitetty valmis kansi. Edessä kannen yläosa, jossa näkyy varolinjaa varten rakennettu metallilaipalla tiivistetty poistolinja. Sekoittimen laippa jatkuu yläosan takana ja on nähtävissä valmiissa kannessa reaktorin sisällä. Kuvassa näkyvillä kahdella kaaripalalla kiristetään yläosa reaktoriin kiinni tiiviisti. Kuvassa alimpana nähtävä osa on kannen yläosan päälle asetettava kiristäjäkappale. Sen alapuolelle liitetään vastakappale ja reunoilla näkyvien reikien läpi kiristetään ruuvit.

Kannen sisäosaan rakennettiin laippa sekoittimen vartta varten sekä kaasunpoistoa varten aukko, joka tiivistettiin poraamalla halkaisijaltaan hieman suurempi metallilaippa aukkoon. Kannen yläosassa oli sekoittimen vartta varten rakennetun laipan ja kaasunpoistoa varten rakennetun laipan kohdille porattu reiät. Sekoittimen vartta varten varattu laippa ulottuu nes-

tepinnan alapuolelle, jolloin kaasu ei pääse karkaamaan tätä reittiä pitkin. Sekoittimet kiinnitettiin tukijalkaan ja sekoitinsauvat asetettiin reaktorien kansiin rakennettujen laippojen läpi ja kytkettiin sekoittimeen kiinni. Kuvassa 19 on esitetty sekoittimet ja niihin käytetyt sekoitinpäät.



KUVA 19 Vasen ja keskimmäinen kuva ovat sekoittimesta ja oikeanpuoleinen kuva käytetyistä sekoitinpäistä

Reaktorin poistoputkeen liitettiin PVC-muovista valmistetut venttiilit liitännäspaloineen (FIP). Venttiilien osat hankittiin Fluorotech Oy:n varastomyymälästä. Venttiilin sisähalkaisija oli 25 mm ja siihen liitettiin 45° oleva muoviputki. Venttiilin toiseen päähän liitettiin halkaisijaltaan suurempi liitännäspala (Ø 32 mm). Palat liitettiin toisiinsa liimaamalla muoviputkeen (Ø 25 mm) sopivat laippapalat, jotka liimattiin venttiilin osiin kiinni. Lopuksi venttiilin liitännäspalaan (Ø 32 mm) liimattiin liitännäspalan halkaisijaa pienentävä laippa. Liimaus suoritettiin PVC-liimalla, joka kovettuessaan muuttuu ominaisuuksiltaan PVC-muovin kaltaiseksi. Reaktorin lasisen poistoputken ja liitännäspalan väliin jäi muutaman millin verran tyhjää tilaa, joka täytettiin silikonilla. Liitännäspalan ja lasipinnan rajapintaan lisättiin myös paksu kerros silikonilla estämään vuotoja. Lopuksi liitäntä tuettiin vielä ilmastointiteipillä. Kuvassa 20 on esitetty venttiili liitännäspaloineen.



KUVA 20 Reaktorin poistoputken venttiili

4.2 Kaasumittari

Kaasumittarit (3 kpl, Ritter Milligasmeter MGC-1) saatiin 20.6.2011. Niiden mukana tuli Silox-pakkausnesteettä, täyttösuppilo ja -ruisku nesteelle, 3 x 1,5 m pitkää PVC-muoviputkea kaasulle, digitaalinen ulostulomoduuli sekä Rigamo v 3 -ohjelmiston asennuslevy ja -avain. Kaasumittarin kammiot täytettiin kukin 120 ml pakkausnesteellä. Täyttöä varten mittarin yläosasta ruuvattiin ilmanpoistoruuvi auki ja suljettiin täytön jälkeen. Kaasumittarit asetettiin tasaiselle ja tukevalle alustalle ja LCD-näytön lukema nollattiin. Kaasunmittausta varten kytkettiin digitaalinen ulostulomoduuli mittareiden ja tietokoneen väliin. Moduulin pystytään kytkemään neljä mittaria ja se lähettää edelleen kaasumittarin magneettisen signaalin tieto-

koneelle asennetun Rigamo ohjelmiston tulkittavaksi. Rigamo ohjelman asennuksen jälkeen ohjelmaan syötettiin millikaasumittaria vastaavat kalibrointitiedot kolmelle eri mittarille. Kaasunkeräys valittiin pysähtymään manuaalisesti, joka tarkoittaa sitä, että mittarit nollaantuvat ainoastaan, kun ohjelmalle annetaan pysäytyskomento. Mittari suositellaan nollamaan kerran viikossa sekä Rigamon ohjelmasta, että LCD-näytöltä. Mikäli lukemia ei ohjelmasta nollatta, saattaa ilmetä oireita muistikapasiteetin suhteen. LCD-näyttöjen nollaaminen toimii varokeinona, mikäli ohjelmassa ilmenee ongelmia. Kuvassa 21 on esitetty kaasumittarin kenno.



KUVA 21 Vasemalla milligascounter MGC-1 kaasukenno sekä LCD näyttö. Oikealla Milligascounteer MGC-1 kaasukenno sekä digitaalinen ulostulomoduuli (4 sisääntulokytkentää)

Kaasukennot (MGC-1 V3.1 PMMA) oli kalibroitu valmistajalla, virtausnopeudella 500 ml/h. Kennojen tilavuus oli noin 3,18 ml. Taulukossa 4 on esitetty kalibrointitiedot.

TAULUKKO 3 Milligascounter MGC-1 kaasukennojen kalibrointitiedot (kaasuna ilma)

	kammion tilavuus, ml	max. virtaus, l/h	min. virtaus ml/h	kalibrointi lämpötila, °C
Kenno 1	3,17	1	1	20
Kenno 2	3,18	1	1	20
Kenno 3	3,18	1	1	20

4.3 Kaasulinja, korvausilma ja kaasukromatografian injektorin liitäntä

Kaasulinja kytkettiin reaktorin yläosaan taipuisalla PVC-muoviputkella (ø 8 mm). Kyseinen muoviputki liitettiin kolmitiehaaraan (Swagelok 3 mm, tilattu Swagelokin verkkokaupasta), josta kaasu voidaan ohjata joko kaasumittarille tai korvausilmalle ja kaasukromatografian imukärsälle kaasuanalyyseja varten. Kaasuanalyyseja varten korvausilman kaasupussi irrotetaan kolmitiehaarasta ja tilalle laitetaan chromatografian imukärsä. Kaasumittarille liitetty taipuisa PVC-muoviputki oli sisähalkaisijaltaan 7 mm, jotta se saataisiin liitettyä mittarin sisääntuloadapteriin. Kolmitiehaaran liittännät toteutettiin teflonputkilla (3 mm), jotka painettiin muovisen liitinpalan sisälle (8/4). Liitos tuettiin kaasutiiviillä Tygon putkella. Molemmat PVC-putket (7 mm ja 8 mm) voitiin kytkeä suoraan liitinpalaan kiinni. Kuvassa 22 on esitetty kolmitiehaarat ja liitokset.



KUVA 22 *Swagelok (3mm) kolmitiehaarat, joihin liitetty teflonputkea (3mm) sekä alhaalta tulevaan ja vasemmalle jatkuvaan linjaan liitinpala (4/8).*

4.4 Agilent-kaasukromatografi

Agilent-kaasukromatografiin kytkettiin paineventtiilillä varustettu argon (puhtaus 6.0) kantokaasupullo sekä tietokone, jolle oli asennettu Cerenity ohjelma. Metallinen injektointilinjan pidennin kytkettiin muoviseen liitäntäpalaan, jonka toinen pää tiivistettiin teflonteipillä. Liitäntäpalan avulla injektointilinja voidaan kytkeä kaasupussiin tai -linjaan. Liitäntäpalan toiseen päähän liitettiin muovinen letku (Tygon r 6063), joka on kaasutiiviisti joustavaa muovilettoa. Tygon r 6063 soveltuu myös vetymittauksia varten.

5 KÄYTTÖÖNOTTO, TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU

Käyttöönnotossa reaktoreita ajettiin noin kuukauden ajan (15.7.–18.8.2011). Tänä aikana reaktoreihin syötettiin substraattia alhaisella kuormituksella, jotta ymppi sopeutuisi substraattiin. Koeajanjakson aikana testattiin kaasun tilavuusmittausta, kaasun koostumuksen analysointia, käyttötilavuuksia sekä olosuhteiden (lämpötila ja pH) hallintaa prosessissa. Myös kuiva-aineen ja orgaanisen aineen vähenemää seurattiin reaktoreissa. Käyttöönnoton tarkoituksena oli varmistaa laitteiston soveltuvuus sillä suoritettavia tulevia kokeita varten. Käyttöönnotossa selvitettiin myös substraattina käytetyn etanoliprosessin hygienisoidun mäskin potentiaalia vedyn ja metaanin tuotannossa. Taulukossa 4 on esitettynä käyttöönnoton tavoitteet.

TAULUKKO 4 Käyttöönnoton aikana tavoitteet ja toimenpiteet

KÄYTTÖÖNOTON TAVOITTEET	TOIMENPITEET
Reaktoreiden totuttaminen syötteen alhaisella kuormituksella	Syötteen TS- ja VS-pitoisuuksien pitäminen alhaisena
Reaktoreiden kaasutiivyyden varmistaminen	Kaasuvuotojen etsiminen ”Leak detector” -kaasuvuotojen etsintävaahdolla. Kaasumittareiden lukemien seuraaminen.
Kaasun tuoton mittaaminen	Kaasumittareiden käyttö ja tulosten analysointi
Kaasun koostumuksen mittaaminen	Kaasukromatografian käyttö ja tulosten analysointi
pH:n ja lämpötilan säilyvyys	pH mittaukset syötteestä ja poisteista pH-mittarilla. Lämpötilan mittaus lämpötila-anturilla reaktoreiden sisältä.
Kuiva-aineen ja orgaanisen aineen vähenemän seuraaminen	TS/VS-analyysien suorittaminen syötteelle ja poisteille.
Hygienisoidun etanolimäskin potentiaali vedyn tuotannossa	Kaasun määrän ja laadun tulosten analysoinnin avulla

5.1 Materiaalit

Materiaaleja olivat: ymppi, syöte sekä vertailukaasut. Kaasut hankittiin VTT:n sisältä. Ymppi noudettiin Envor Biotech Oy:n Forssan laitokselta 14.7.2011 ja syöte St1 etanolilaitokselta 8.7.2011. Syöte pakastettiin. Kuvassa 23 on esitetty vasemmalta oikealle reaktoriin lisätty ymppi (kuvassa yhden litran reaktori) ja pakastamaton laimentamaton syöte sekä pakastettu ja sulatettu syöte.



KUVA 23 Vasemmalla yhden litran reaktori, joka on täytetty ympillä. Keskellä tuoretta laimentamatonta mäskiä ja oikealla sulatettua mäskiä.

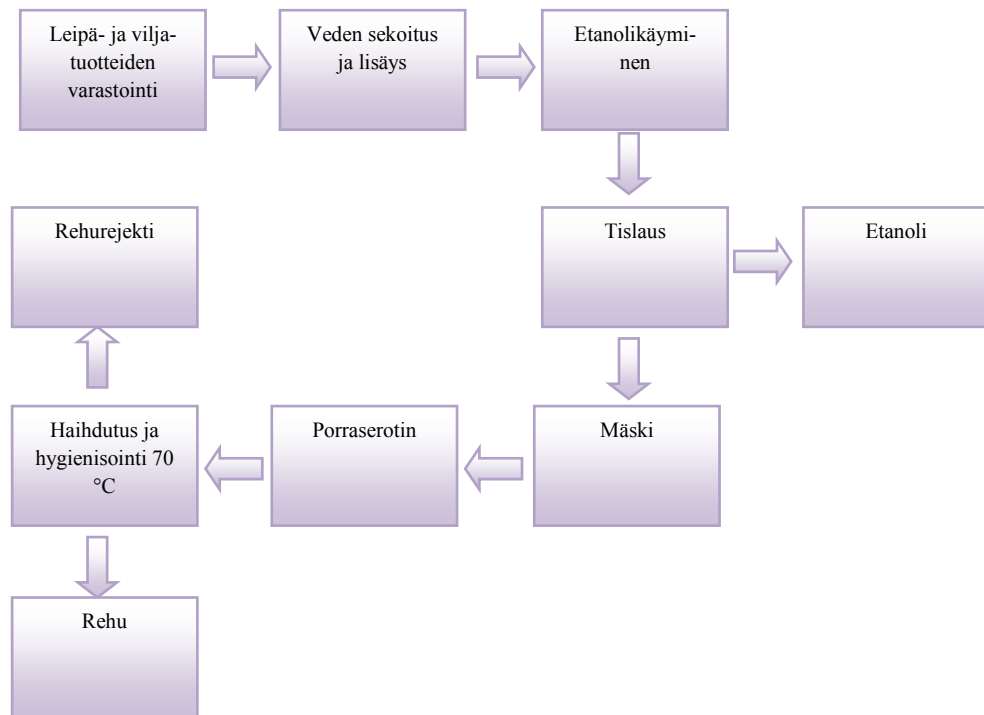
5.1.1 Ympäri

Referenssireaktori ja kaksivaiheinen reaktori ympärittiin mesofiilillä bakterikannalla eli ympillä. Ympäri saatiin Envor Biotech biokaasulaitoksen (Forssa) mädätysprosessin hygienisoimattomasta poisteesta. Envor Biotechin prosessissa käytetään syötteenä jätevirtoja, jotka homogenisoidaan. Syöteseos koostui poisteen noutohetkellä noin 70 % yhdyskuntabiojätteistä, 15 % yhdyskuntapuhdistamolietteilistä ja 15 % rasvoista. Käytössä oleva prosessilämpötila oli 35–38 °C. Normaalisti prosessissa muodostuva poiste eli mädäte kuivatetaan, kompostoidaan ja käytetään mullan tuotantoon. (vierailu 14.7.2011. Urpo Jaakkola)

5.1.2 Syöte

Reaktoreiden syötteenä käytettiin St1 bioetanolilaitoksen hygienisoitua mäskiä, josta valmistetaan rehua. St1 bioetanolilaitos (Vantaa) käyttää prosessissaan syötteenä pakattuja viljatuotteita. Viljatuotteet sekoitetaan kuiva-aineen ja orgaanisen aineen pitoisuuksiltaan sopivaksi massaksi ja johdetaan etanolintuottoprosessiin. Prosessissa massasta tuotetaan hiivan käymisteitse etanolia. Etanoli erotetaan muusta massasta tislamalla. Ylijäänyt sivuvirta eli mäski käytetään rehuvalmistukseen, jolloin mäski hygienisoitetaan ja kuivatetaan. Käytön syötteenä käytetty mäski on otettu suoraan etanolilaitoksen prosessista hygienisoinnin jälkeen. Hygienisointi suoritettiin noin 72 °C:ssa (vierailu 15.6. ja näytteenhaku 8.7. laitokselta). Pakastetussa syötessä todettiin rakenteellisia muutoksia, syöte ei ole enää yhtä viskoosia kuin tuoreena ja rakenne oli rakeistunut.

St1 Biofuels Oy:n bioetanolin valmistusprosessissa (Etanolix-prosessi) syntyy sivuvirtana ravinnerikasta mäskiä, jonka soveltuvuutta biovedyn tuottoon ei ole aiemmin testattu. St1 Biofuels Oy valmistaa bioetanolia Etanolix-yksiköissä. Yksiköt ovat kooltaan 25 m x 25 m ja yksi yksikkö tuottaa keskimäärin 1000 m³ bioetanolia vuodessa. Yksikön tuottama bioetanoli on 85 % etanolia. St1 Etanolix-laitos Vantaalla käyttää etanolinvalmistuksen raaka-aineena pakattuja leipä- ja viljatuotteita sekä muuta leipomojätevirtaa ja makeisteollisuuden sivuvirtoja. Etanolix-yksikössä tuotetaan etanolia käyttämällä ja haihduttamalla. Prosessissa syntyy 50 %:sta etanolivesiseosta sekä sivutuotteena vettä, kiinteää jätettä ja nestettä. Sivutuotteita käytetään rehuna tai lannoitteena, riippuen käytetystä raaka-aineesta. (www.st1.fi). Kuvassa 24 on esitetty pelkistetty etanolilaitoksen prosessikulku.



KUVA 24 Bioetanolivalmistuksen pelkistetty prosessikaavio sisältäen mäskin prosessoinnin.

5.1.3 Kalibrointikaasut

Kalibrointikaasuina käytettiin metaani-hiilidioksidiseoksia, joiden pitoisuudet olivat 70/30 % ja 50/50 % sekä vetykaasuja, joiden pitoisuudet olivat 700 ppm, 100 % ja 30 %. Metaani-hiilidioksidiseokset sekoitettiin VTT:n toimitiloissa. Kalibrointikaasuja säilytettiin kaasupusseissa. 30 % vetyseos ja 700 ppm vetykaasu olivat tilattuja kaasuja ja niitä säilöttiin kaasupulloissa. 100 % vety haettiin VTT:n toimitiloista löytyvästä vetyhanasta jokaisen kalibroinnin yhteydessä kaasupussiin. Vety ei säily hyvin kaasupussissa, joten kalibrointi tulee tehdä heti kaasupussituksen jälkeen. Lisäksi kokeen loppuvaiheessa otettiin käyttöön kaasut, joiden metaani-hiilidioksidipitoisuudet olivat 10/90 % ja 30/70 %.

5.2 Menetelmät ja laitteet

Käyttönotossa suoritettiin kuiva-aineen ja orgaanisen aineen määrityksiä, kaasun tilavuusmittauksia sekä laadullisia mittauksia ja prosessiolosuhteiden seuranta lämpötilan ja pH:n osalta.

5.2.1 TS- ja VS-analyysit

Kuiva-ainepitoisuudet määritettiin ympistä, syötteestä sekä valituista pois-teista. Kuiva-aine määritettiin pitämällä näytettä vähintään 15 h lämpö-kaapissa (105 °C). Näytteet punnittiin hehkutettuihin (550 °C) ja jäähdy-

tettyihin upokkaisiin. Upokkaat punnittiin ilman näytettä, näytteen kanssa sekä haihdutuksen jälkeen.

Orgaaninen aine määritettiin hehkutushäviön avulla. Haihdutettuja (105 °C) upokkaita hehkutettiin vähintään 2 tuntia muhveliuunissa (550 °C). Upokkaat punnittiin ennen hehkutusta ja hehkutuksen jälkeen. Hehkutusjäännös vastaa tuhkaa ja hehkutushäviö orgaanista ainetta.

5.2.2 Kaasumittaukset

Kaasun määrällinen mittaus suoritettiin koko käyttöönnoton ajanjakson ajalta Milligascounter MGC-1 kaasumittareilla. Mittareiden toimintaperiaate on esitetty kappaleessa 3.2.6. Kaasun komponenttien tutkiminen suoritettiin Agilent 3000 Micro GC G2801A laitteistolla, josta tarkempi kuvaus kappaleessa 3.2.8. Agilent-kaasukromatografia varten suoritettiin kalibroinnit kalibrointikaasujen avulla. Saaduista kalibrointituloksista muodostettiin kalibrointisuorat (liite 1), joihin vertaamalla näytteitä saatiin kaasun komponenttien pitoisuudet. Kalibrointiajot suoritettiin joka viikko uudelleen. Viikoittaiset kalibrointiajot ovat suositeltavia vedylle, mutta metaanille ja hiilidioksidille riittää kalibrointi esimerkiksi kahden viikon välein.

5.2.3 pH

pH mitattiin sekä syötteestä, poisteesta että ympistä. Mittauksiin käytettiin pH-mittaria (Radiometer PHM240 pH/Ion Meter, jossa yhdistelmäelektrodi pH2401). pH:n mittaukset suoritettiin kaksi kertaa viikossa sekä aina uuden syöteannoksen yhteydessä.

5.2.4 Lämpötila

Lämpötilaa seurattiin reaktoreista sekä vesihauteista. Vesihauteissa on oma lämpötila-ilmaisim, mutta anturin avulla saatiin tarkempi lämpötila mitattua. Lämpötilaa mitattiin reaktoreista ulkoisella lämpötila-anturilla (Center 303 thermometer) kerran viikossa. Lämpötila-anturi laitettiin reaktorin syöttöaukosta sisään ja mittarin näytöltä luettiin lämpötilalukema.

5.3 Ympäys

Ympäystä varten noudettiin Envor Biotech biokaasulaitokselta poistetta 14.7.2011 noin 15 litraa. Poiste pakattiin kannellisiin ämpäreihin suoraan poistolinjasta ennen hygienisointia. Reaktorit ympättiin poisteella samana päivänä. Reaktorit tyytettiin, jotta hapen määrä reaktoreissa saataisiin vähennettyä. Tyyttämässä tyytettiin kaasulinjasta teflonputken avulla reaktorin syöttöaukosta sisään. Tyytetyksen jälkeen referenssireaktoriin ja kaksivaiheiseen prosessin jälkimmäiseen reaktoriin syötettiin molempiin noin 4 litraa ympiä syöttöputken kautta ja kaksivaiheisen prosessin ensimmäiseen reaktoriin syötettiin noin 1 litra ympiä. Ympin syöttö suoritettiin punnitsemalla 4 litran kannuun tarvittava määrä ympiä ja kaadet-

tiin kannun avulla syöttöaukosta reaktoreihin. Ymppäyksessä tehtiin oletus, että 1 kilo ymppiä vastaa 1 litraa ymppiä. Ympin annettiin nälkiintyä ennen syötön aloittamista 3 vrk. Nälkiinnyttämisen aikana reaktoriin ei lisätty syötettä eikä otettu poistetta. Ymppäyksen jälkeen reaktoreiden kylkiin merkittiin nestepinnan korkeus. Sekoitus kytkettiin päälle ja säädettiin arvoon noin 120 rpm.

5.4 Poisteenotto ja syöttö

Reaktorit ovat täyssekoitteellisia jatkuvatoimisia reaktoreita, joita syötettiin ”fed batch” -tyyppisesti. Täyttö ja tyhjennys suoritettiin viitenä päivänä viikossa. Syöttömäärä valittiin viipymän mukaan (liite 2). Ennen syöttöä reaktoreista otettiin tarvittava määrä poistetta. Poisteen määrää seurattiin pitämällä pinnan korkeus vakiona. Referenssireaktorista otettiin poistetta noin 350–370 g/d ja 1. ja 2. vaiheesta 430–465 g/d. Liitteessä 2 on esitetty päivittäiset syöttö- ja poistomäärät. Ennen poisteenottoa reaktoreiden sekoitusnopeutta lisättiin hetkellisesti, jotta prosessiin mahdollisesti kerääntyneet kaasukuplat vapautuisivat. Tämän jälkeen odotettiin noin 10 s ja käännettiin kaasulinjan kolmitiehaara korvausilmalinjaan päin. Korvausilmalinjan päässä oleva pienempään kokoon teipin avulla taiteltu 10 l kaasupussi oli täytetty noin 3 litralla typpeä. Poisteenottoastia taarattiin ja siihen valutettiin muutama sata millia poistetta, joka kaadettiin takaisin reaktoriin. Toimenpide suoritettiin, sillä poistoputken saattaa kasautua kuiva-aineeltaan korkeampaa poistetta. Syöttämällä pieni määrä alkupään poistetta takaisin systeemiin tekee poisteesta tasalaatuisempaa. Tämän jälkeen poistetta otettiin tarvittava määrä reaktorista.

Syötteenä käytetty etanoliprosessin mäski laimennettiin syöttöä varten sopivaksi viikoittain (liite 4). Syötteen alhaisen pH:n (noin pH 3–4) vuoksi syötteeseen lisättiin natriumbikarbonaattia (NaHCO_3) 8 g/l, jolla pH säädettiin välille pH 6–7. Ensimmäisen viikon aikana jokaiseen reaktoriin syötettiin samaa syötettä, jotta nähtäisiin, syntyykö prosessissa kaasua. Toisena syöttöpäivänä 1. vaiheen reaktoriin syötettiin pieni määrä vahvempaa syötettä eikä otettu poistetta pois. Toisella viikolla aloitettiin 1. vaiheen poisteen syöttö kaksivaiheisen reaktorin 2. vaiheeseen. Syöttömäärä referenssireaktoriin oli noin 374 g/d ja kaksivaiheiseen reaktoriin 465 g/d. Tarkemmat päiväkohtaiset syöttötiedot löytyvät liitteestä 2. Syöttö pyrittiin suorittamaan mahdollisimman samaan aikaan joka päivä.

5.5 Kaasumittaukset

Kaasumäärän mittauksia suoritettiin jatkuvatoimisesti (Milligasmeter MGC-1). Kaasumittarit nollattiin ensimmäistä viikkoa lukuun ottamatta kerran viikossa ja tietokoneelle kerääntynyt data kerättiin Excel-taulukon muodossa. Mittarien nollaus suoritettiin maanantaisin. Kaasun laatua analysoitiin referenssi- ja 2. vaiheen reaktoreista kerran viikossa kytkemällä kaasukromatografi (Agilent) reaktorin kaasunpoistolinjaan. 1. vaiheen reaktorista tutkittiin kaasun koostumusta useammin. Liitteessä 1 on esitetty tarkat päivämäärät kaasumittauksille. Kaasukromatografilla mitattiin metaanin, hiilidioksidin sekä vedyn pitoisuudet.

Kaasuvuotoja etsittiin vaahdon avulla, joka paljastaa kaasuvuotoja. Kaasuvuotoja ei löydetty. Vaiheen 1 reaktoriin ei kuitenkaan näyttänyt muodostuvan minkäänlaista painetta kaasumittarin tai varolinjan puolelle, jonka vuoksi reaktori joko vuoti tai ei tuottanut kaasua lainkaan. Reaktoriin muodostui selkeästi kaasua, mutta painetta ei edelleenkään muodostunut reaktoriin. Reaktorin kaasulinjat tutkittiin uudelleen vuodon etsintävaahdolla ja varolinjan liitännästä paljastui vuotokohta. Varolinjan ja kannen liitännän väliin lisättiin O-rengas, jonka jälkeen painetta alkoi muodostua ja mittari alkoi rekisteröidä kaasuntuottoa. Referenssireaktorin varolinjaliitännään lisättiin myös O-rengas. 2. vaiheen reaktorin varolinjan liitäntä oli erilainen kuin muissa reaktoreissa ja sen vuotamista ei ollut syytä epäillä. 20.7.2011 lähtien jokaisen reaktorin laskettiin tuottavan kaasua ilman vuotoja.

5.6 Tulokset

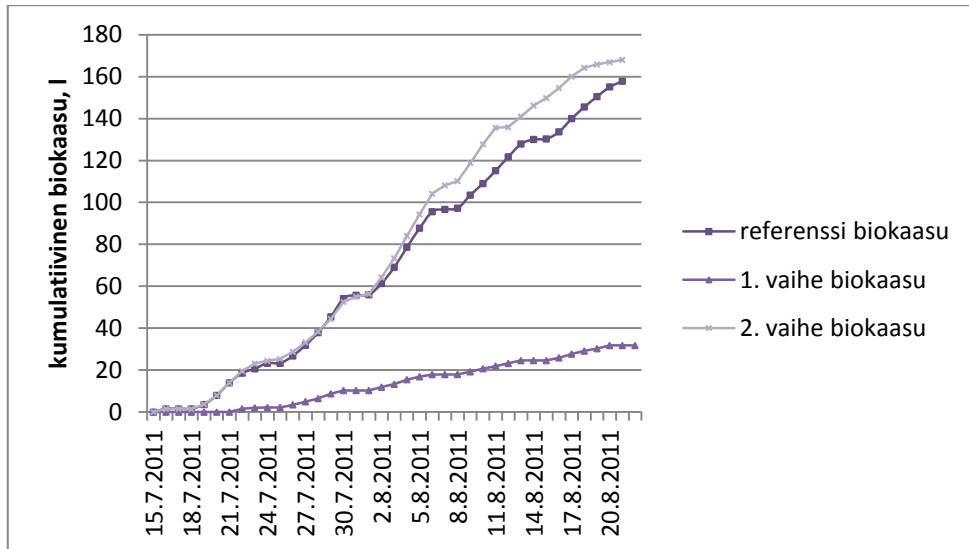
Tässä esitetään koejaksolla saadut tulokset kuiva-aineen, kuormituksen, syötön, poiston, pH:n, lämpötilan sekä kaasun määrän ja laadun osalta. Taulukossa 5 on esitetty ajankohdat, jolloin tietyt käyttöönoton mittaukset on aloitettu, sekä tuloksiin vaikuttavia muutoksia reaktoreiden ajossa.

TAULUKKO 5 *Käyttöönoton aikataulu: mittausajankohdat ja tärkeitä muutoksia reaktoreiden ajossa*

pvm	Toiminnot
14.7.	Ymppäys
15.7.–18.7	Nälkiinnyttäminen. Jälkikaasun mittaus
18.7.–24.7	Kaikkiin reaktoreihin sama syöte. Kaasun tuoton mittaukset aloitettu. Lämpötilan ja pH:n mittaukset aloitettu. TS/VS aloitettu. Nostettu syötteen pH.
25.7.–31.7.	2. vaiheeseen 1. vaiheen poiste syötteenä. Kaasun koostumuksen mittaukset aloitettu
1.8.–7.8.	Rikkivedyn mittaus 1. vaiheen reaktorista
19.8	Käyttöönoton vaihe lopetettu.

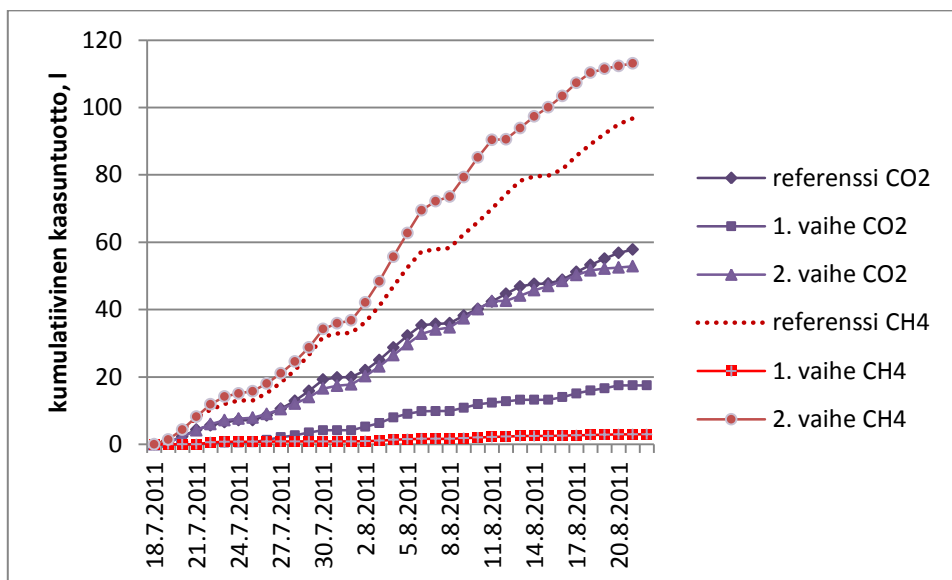
5.6.1 Kaasumäärä ja -laatu

Nälkiinnyttämisen aikana 2. vaiheen reaktori tuotti 3,5 litraa kaasua. Referenssireaktorilta rekisteröitiin 1 litran kaasuntuotto ja 1. vaiheen reaktorista ei lainkaan. 2. vaiheen reaktori lähti tuottamaan alusta alkaen biokaasua runsaasti. 1. vaiheen reaktorista saatiin rekisteröityä ensimmäiset kaasuntuotot toisella viikolla. Jokaisen syötön jälkeen kaasuntuotto kiihtyi ja hiipui kohti seuraavaa päivää aina uuteen syöttöön saakka. Kuvassa 25 on esitetty reaktorien kumulatiivinen kaasuntuotto. Y-akselilla on esitetty kumulatiivinen kaasumäärä litroissa ja x-akselilla mittausajankohta 15.7–15.8.2011. Kuvaajasta nähdään kaasuntuoton kiihtyminen viikon alusta kohti loppuviikkoa.



KUVA 25 Kumulatiivinen kaasuntuotanto litroina koejakson ajalta.

Kuvassa 26 nähdään kumulatiivinen metaanintuotto reaktoreista sekä kumulatiivinen hiilidioksidintuotto. Vedyn tuotanto oli 1. vaiheen reaktorissa niin vähäistä, että sitä ei otettu kuvaajaan mukaan.



KUVA 26 Kumulatiivinen metaanin ja hiilidioksidin tuotto litroina koejakson ajalta.

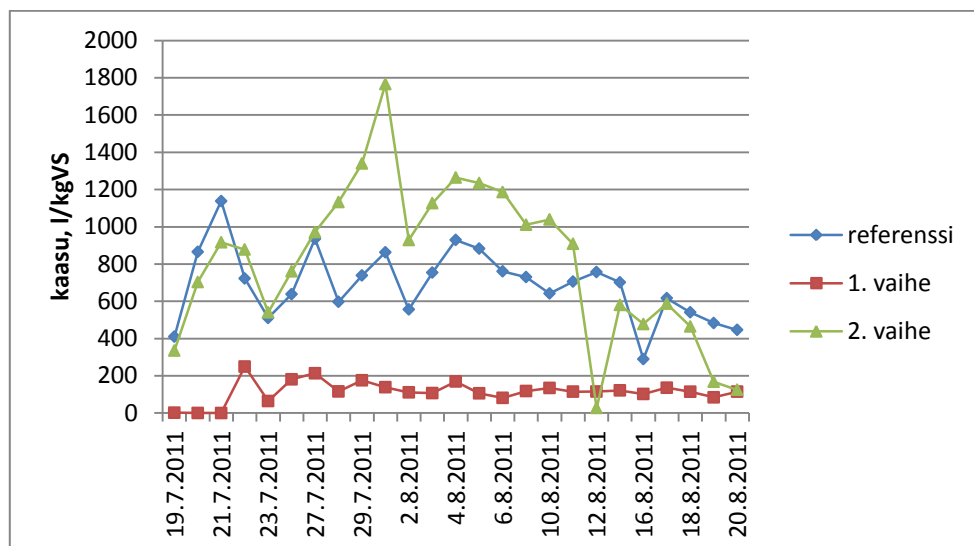
Referenssireaktori tuotti koeajanjakson aikana yhteensä 158 litraa kaasua, 2. vaiheen reaktori 168 litraa ja ensimmäisen vaiheen 32 litraa. Liitteessä 3 on kerättyä tarkat kaasuntuoton määrät. Referenssireaktorin tuottama kaasu koostui 61–65 % metaanista ja 35–40 % hiilidioksidista. 2. vaiheen reaktori tuotti 66–72 % metaania ja 28–34 % hiilidioksidia. 1. vaiheen reaktori tuotti metaania 0–37 %, hiilidioksidia 50–72 % ja vetyä 0–6 %. Liitteessä 1 on esitetty tarkat mittauskohtaiset tulokset. Taulukossa 7 on esitetty metaani, hiilidioksidi- ja vetypitoisuuksien vaihtelut referenssireaktorille sekä 1. ja 2. vaiheen reaktoreille. Mittausajankohdat sijoituivat aikavälille 22.7–10.8.2011. Lisäksi taulukossa nähdään kaasun kumulatiivinen

määrä koko koejakson ajalta. Rikkivetypitoisuus mitattiin 1. vaiheen reaktorista 4.8.2011, jolloin lukemaksi saatiin 0 ppm.

TAULUKKO 6 *Reaktoreiden kaasun komponenttien pitoisuuksien vaihtelut sekä kumulatiivinen kaasumäärä koejakson aikana.*

	CH ₄ %	CO ₂ %	H ₂ %	kumulatiivinen kaasu, l
Referenssi-reaktori	61–65	35–40	0	158
1. vaiheen reaktori	0–37	50–72	0–6	32
2. vaiheen reaktori	66–72	28–34	0	168

Kuvassa 27 on esitettyä päivittäinen kaasuntuotto litroina kilosta orgaanista ainesta (l/kgVS). Vaiheen 2 reaktorin kuvaajassa nähdään jyrkkä nousu 27.7. jälkeen, jota seuraa äkillinen kaasuntuoton aleneminen. 10.8. jälkeen 2. vaiheen kuvaaja käy lähellä nollaa, jonka jälkeen tapahtuu jälleen nousua ja alenemista. Referenssireaktorin ja 1. vaiheen reaktorin kuvaajat ovat tasaisempia. Kuvaajassa käytetyt kaasun tuotot orgaanista ainetta kohden on laskettu tiistaista lauantaihin, sillä reaktoreita ei syötetty viikonloppuisin (liite 3). Sunnuntailta ja maanantailta ei ole lukemia kaasuntuotosta orgaanista ainetta kohden. Kuvaajissa nähdään sahaavaa liikettä, joka näkyy alhaisimpana tuottona maanantaisin. Viikon edetessä kaasuntuotto nousee, mutta se ei ehdi tasaantua viikon aikana. Kaasuntuoton nähdään alentuvan ajoittain perjantain ja lauantaian välillä, joka kertoo prosessin epästabiiliudesta.



KUVA 27 *Reaktoreiden kaasuntuotto litroina kilosta orgaanista ainetta*

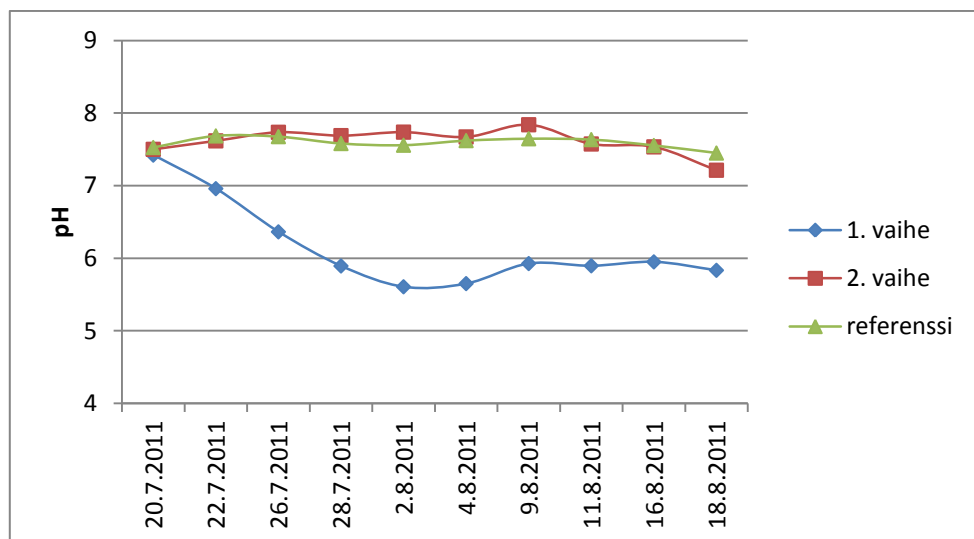
5.6.2 Lämpötila ja pH

Lämpötilaa seurattiin päivittäin vesihauteen näytöltä. Lisäksi kerran viikossa tehtiin lämpötilan tarkistus reaktoreihin ja vesihauteeseen. Taulukossa 8 on esitetty lämpötilamuutokset kuukauden käyttöönoton ajanjaksoilla. Lämpötila pysyi reaktoreissa välillä 36,0–36,5 °C (liite 7). Lämpötila oli säädetty vesihauteessa 37,0 °C:een. Reaktoreiden sisällä lämpötila oli kuitenkin hieman alhaisempi.

TAULUKKO 7 Lämpötilan vaihtelut reaktoreissa viikoilla 29–32

pvm	1. vaihe, °C	2. vaihe, °C	referenssi, °C
29	36,2	36,3	36,2
30	36,4	36,3	36,3
31	36,3	36,4	36,3
32	36,2	36,3	36,4

pH:ta mitattiin poisteesta kaksi kertaa viikossa sekä syötteestä jokaisen uuden syöte-erän yhteydessä. Referenssireaktorin ja 1. vaiheen syötteiden pH:ta säädettiin natriumbikarbonaatin avulla. Syötteenä käytetyn mäsikin alkuperäinen pH vaihteli välillä pH 3–4. Syöteseokseen lisättiin NaHCO₃ 8 g/l jolloin pH saatiin nousemaan välille pH 6–7. Liitteessä 7 on tarkat mittaustulokset. Poisteen pH arvot on esitetty kuvassa 27. Referenssireaktorin ja 2. vaiheen reaktorin pH-arvot ovat pysyneet stabiilina, mutta 1. vaiheen pH on alentunut välille pH 5,5–6.



KUVA 28 Reaktoripoisteen pH arvot.

5.6.3 TS, VS ja VS-reduktio

Ympin kuiva-ainepitoisuus oli noin 5 %, josta noin 3 % oli orgaanista ainetta. Referenssireaktorin ja 1. vaiheen reaktorin syötteen kuiva-ainepitoisuus nostettiin 2 ensimmäisen viikon aikana hiljalleen noin 3 %:iin. Loppukoeajanjakson aikana TS-pitoisuus pyrittiin pitämään tällä ta-

solla. Liitteessä 4 on tarkemmat tiedot liittyen syötteen laimennoksiin. Vaiheen 2 reaktorin syötteen TS-pitoisuus vaihteli 1. vaiheen poisteen pitoisuuksien mukaan. Taulukossa 10 on esitettyä ympin sekä referenssi reaktorin ja 1. vaiheen reaktorin syötteen orgaanisen aineen ja kuiva-aineen pitoisuudet sekä käyttöönottopäivämäärä. Syöte toimi 25.7 asti myös 2. vaiheen syötteenä.

TAULUKKO 8 *Ympin sekä referenssireaktorin ja 1. vaiheen reaktorin syötteen orgaanisen aineen ja kuiva-aineen pitoisuudet sekä käyttöönotto päivämäärä*

Ympin				
analysointi pvm.	TS, %	VS, %	VS/TS, %	otettu käyttöön
13.7.2011	4,97	3,11	62,57	13.7.2011
Syöte				
analysointi pvm.	TS	VS	VS/TS	otettu käyttöön
18.7.	1,44	1,36	94,35	18.7.
21.7.	1,97	1,38	70,20	22.7
22.7.	1,61	1,48	92,30	25.7.
26.7.	3,00	2,81	93,79	27.7.
29.7.	2,98	2,78	93,36	1.8.
5.8.2	2,51	2,33	92,92	8.8.
12.8.	2,90	2,73	94,18	15.8.

Poisteen TS- ja VS-pitoisuuksia mitattiin kerran viikossa (Liitteet 5 ja 6). Referenssireaktorin kuiva-ainepitoisuus laski viikoittain. Ensimmäisellä viikolla kuiva-ainepitoisuus oli noin 4,4 % ja viimeisellä viikolla TS-pitoisuus oli laskenut jo 1,7 %:iin. Orgaanisen aineen osuus kuiva-aineesta aleni 62 %:sta 54 %:iin. Orgaanisen aineen vähenemä on 15 päivän viipymän jälkeen noussut 54 %:sta 67 %:iin. Taulukossa 11 on esitetty poisteen kuiva-aineen ja orgaanisen aineen pitoisuudet sekä orgaanisen aineen vähenemä referenssireaktorissa.

TAULUKKO 9 *Referenssireaktorin kuiva-aineen ja orgaanisen aineen pitoisuudet sekä orgaanisen aineen vähenemä aikavälillä 19.7.–16.8.2011.*

Referenssi				
pvm	TS %	VS %	VS/TS %	VS reduktio %
19.7.2011	4,37	2,69	61,52	
25.7.	3,11	1,83	58,97	
2.8.	2,22	1,28	58,00	53,81
9.8.	2,03	1,20	59,04	48,63
16.8.	1,65	0,90	54,40	67,11

Vaiheen 1 poisteen kuiva-ainepitoisuudet olivat lähellä syötteen kuiva-ainepitoisuuksia. 25.7. lähtien kuiva-aineen pitoisuudet olivat nousseet 16.8. mennessä 1,9 %:sta 2,8 %:iin. Orgaanisen aineen osuus kuiva-aineesta pysytteli 2.8. jälkeen välillä 70–75 %. Orgaanisen aineen vähenemä vaihteli välillä 20–35 %. Taulukossa 12 on esitetty poisteen kui-

va-aineen ja orgaanisen aineen pitoisuudet sekä orgaanisen aineen vähenemä 1. vaiheen reaktorissa.

TAULUKKO 10 1. vaiheen kuiva-aineen ja orgaanisen aineen pitoisuudet sekä orgaanisen aineen vähenemä aikavälillä 19.7.–16.8.2011.

1. vaihe				
pvm	TS %	VS %	VS/TS %	VS reduktio %
19.7.2011				
25.7.	1,90	0,98	51,78	28,87
2.8.	2,49	1,81	72,73	35,01
9.8.	2,52	1,88	74,55	19,58
16.8.	2,77	2,11	76,24	22,76

2. vaiheen reaktorin poisteen kuiva-ainepitoisuus laski viikoittain. Ensimmäisellä viikolla kuiva-ainepitoisuus oli noin 4,3 % ja viimeisellä viikolla TS-pitoisuus oli laskenut jo 1,5 %:iin. Orgaanisen aineen osuus kuiva-aineesta aleni 62 %:sta 51 %:iin. Orgaanisen aineen vähenemä on laskettu 12 päivän viipymän jälkeen siitä lähtien kun reaktoriin on syötetty 1. vaiheen poistetta. Vähenemä nousi 52 %:sta 64 %:iin. Taulukossa 13 on esitetty poisteen kuiva-aineen ja orgaanisen aineen pitoisuudet sekä orgaanisen aineen vähenemä 2. vaiheen reaktorissa.

TAULUKKO 11 2. vaiheen kuiva-aineen ja orgaanisen aineen pitoisuudet sekä orgaanisen aineen vähenemä aikavälillä 19.7.–16.8.2011.

2. vaihe				
pvm	TS %	VS %	VS/TS %	VS reduktio %
19.7.	4,27	2,63	61,53	
25.7.	2,81	1,61	57,26	
2.8.	2,14	1,16	54,41	
9.8. 1	1,65	0,90	54,40	52,12
16.8.	1,48	0,75	50,81	64,38

5.6.4 OLR ja HRT

Orgaaninen kuormitus vaihteli 1. vaiheen reaktorissa välillä 7,5–11,7 kgVS/m³*d. Korkein kuormitus saatiin aikaan ensimmäisen viikon aikana. 2. vaiheen kuormitus oli ensimmäisellä viikolla 1,1 kgVS/m³*d ja se aleni syötteen vaihdon yhteydessä arvoon 0,8 kgVS/m³*d, josta kuorma nousi viikoilla 30–32 arvoon noin 1,5 kgVS/m³*d. Referenssireaktorin alku-kuorma 0,9 kgVS/m³*d nostettiin ensimmäisen viikon jälkeen hiljalleen arvoon 1,8 kgVS/m³*d. Viikolla 31 kuorma aleni kaikissa reaktoreissa käytetyn syötteen alhaisemman kuiva-ainepitoisuuden vuoksi. Viikolla 32 uuden syötteen myötä kuorma nousi takaisin viikon 30 tasolle.

Viipymä säädettiin syötteen määrällä vedyntuotantoreaktorissa 3 päiväksi ja 2. vaiheessa 12 päiväksi. Referenssireaktorin viipymä säädettiin 15 päivään. 1. vaiheen viipymä nousi hieman ensimmäisellä viikolla. Muutoin

viipymät saatiin pidettyä halutuilla tasoilla. Taulukossa 15 on esitetty viikkokohtaiset orgaaniset kuormitukset sekä reaktoreiden viipymät.

TAULUKKO 12 *Orgaanisen aineen kuorma (kgVS/m³*d) sekä viipymä (vrk) viikoilla 28–32.*

vko	Orgaaninen kuorma, OLR			Viipymä, HRT		
	1. vaihe, kgVS/m ³ *d	2. vaihe, kgVS/m ³ *d	referenssi, kgVS/m ³ *d	1. vaihe, d	2. vaihe, d	referenssi, d
28	11,70	1,13	0,91	3,7	12,1	15,0
29	7,49	0,81	1,48	3,0	12,1	15,2
30	9,28	1,48	1,81	3,0	12,2	15,2
31	7,82	1,55	1,56	3,0	12,1	15,0
32	9,14	1,67	1,83	3,0	12,7	14,9

5.7 Tulosten tarkastelu

Tulosten tarkastelussa käsitellään käyttöönnotossa saatuja tuloksia: kaasuntuottoa reaktorikohtaisesti, kuiva-aineen ja orgaanisen aineen pitoisuuksia syötteessä ja poisteessa sekä orgaanisen aineen vähenemää, orgaanista kuormitusta ja viipymää. Lisäksi tarkastellaan syötteen ja poisteiden pH-arvoja ja reaktoreiden lämpötilaa.

5.7.1 Kaasuntuotto

Reaktoreita syötettiin viitenä arkipäivänä viikosta, joten viikonlopun aikana kaasuntuotto luonnollisesti laski. Maanantaina aloitetun syötön jälkeen kaasuntuotto nousi kohti loppuviikkoa ja hiipui viikonlopun aikana. Tämä on nähtävissä kuvassa 24 kumulatiivisen kaasuntuottokuvaajan loivenemisena ja jyrkkenemisenä. Kaasuntuottoa tarkasteltiin myös kilosta orgaanista ainetta kohden, johtuen reaktoreiden eri kuormituksista.

Ensimmäisen viikon kaasuntuotanto oli katkonaista ja kaasumittarin lokitiedostoihin rekisteröityi vain ajoittain kaasulukemia, jonka vuoksi päiväkohtaiset tuotot eivät ole tarkkoja. Ajoittaiset kaasumäärän rekisteröinnit kertovat kuitenkin kaasunmuodostumisesta ja voidaan todeta, että reaktoreissa on syntynyt kaasua. Tämän jälkeen kaasua muodostui tasaisesti jokaisesta reaktorista koko koejakson ajan.

5.7.1.1 Ympin kaasuntuotto

Reaktorit tuottivat kaasua heti ympäyksen jälkeen. Ympä tuotti tätä ns. jälkikaasua vielä nälkiinnytyksen aikana. 2. vaiheen reaktorin kaasumittarit rekisteröivät kaasuvirtausta koko nälkiinnyttämisen ajalta yhteensä 3,5 litraa ja referenssireaktorilta 1 litran. Alhaisempi jälkikaasun määrä selittyy kaasuvuodolla, joita esiintyi referenssireaktorissa. 1. vaiheesta ei saatu kaasumäärää rekisteröityä johtuen vuodosta ja reaktorin pienemmästä tilavuudesta, jolloin kaasua myös muodostui vähemmän.

5.7.1.2 Referenssireaktori

Referenssireaktorin kaasutuotto kiihtyi jokaisen syötön yhteydessä ja hiipui kohti seuraavaa syöttöä. Referenssireaktorin kaasun metaanipitoisuus oli 61–65 % ja hiilidioksidipitoisuus vastaavasti 35–39 %. Pitoisuudet ovat hyviä biokaasutusprosessille. Kaasun tuotto kilosta orgaanista ainetta pysyi kohtalaisen tasaisena lukuun ottamatta 16.8. suoritetun mittauksen, 15.–16.8. välisenä aikana vesihautteen vedenpinnan taso oli madaltunut haihtumisesta johtuen alhaiseksi. Liian alhaisen nestepinnan tason vuoksi vesihautte oli katkaissut lämmityksen turvatoimena. Tämän vuoksi reaktoreiden lämpötila oli päässyt laskemaan huoneenlämpöön. Syötteen viikonlopun vaikutus nähdään myös kaasuntuotossa kilosta orgaanista ainetta kohden vähentyneenä tuottona. Jotta tulokset olisivat luotettavia ja vertailukelpoisia 2. vaiheen reaktoriin, tulisi reaktoreita ajaa pidemmän aikaa.

5.7.2 2. vaiheen reaktori

25.7.2011 eteenpäin 2. vaiheeseen syötettiin 1. vaiheen poistetta, jonka seurauksena myös reaktorin orgaaninen kuormitus aleni verrattuna referenssireaktoriin. Kuormituksen vähenemisen vaikutukset voidaan nähdä pidemmissä kokeissa, jotka antavat luotettavampia tuloksia. Alustavasti vaikuttaisi kuitenkin siltä, että 2. vaiheen kaasuntuotto on pysynyt kohtuullisena verrattuna referenssireaktoriin. Kaasuntuotto heikentyi viikon 30 jälkeen, joka on nähtävissä kuvaajissa 23 ja 24 loiventuneena kaasuntuotokuvaajana. Reaktoria syötettiin aluksi viikon ajan samalla syötteellä kuin muita reaktoreita. Reaktorin viipymä oli 12 päivää joten 6.8.2011 jälkeen pitäisi reaktorin syötesisällön olla suurilta osin korvautuneena 1. vaiheen poisteella. Syötteen vaihdon yhteydessä orgaaninen kuormitus aleni. Edellä mainitut seikat voisivat selittää kaasuntuoton alenemistä. Lisäksi 11.8. reaktoriin pääsi poistolinjan kautta happea, sillä korvausilmapussin hana oli huonosti avattu. Tämä voi osaltaan vaikuttaa alentuneeseen tuottoon. Jotta 1. vaiheen poisteen vaikutusta syötteenä 2. vaiheen reaktoriin voitaisiin arvioida, tarvittaisiin pidempikestoista koeajoa. Alustavasti vaikuttaisi kuitenkin siltä, että 1. vaiheen poisteessa on potentiaalia metaanin muodostukseen. 2. vaiheen reaktorin tuottama metaanipitoisuus pysyi tasaisena koko koeajanjakson ajan. Metaania muodostui prosessissa 66–72 % ja hiilidioksidia vastaavasti 28–34 %. Metaanipitoisuus on hyvällä tasolla biokaasutusprosessille.

5.7.3 1. vaiheen reaktori

1. vaiheen kaasuntuotossa oli nähtävissä nopea nousu heti syötön jälkeen, joka hiipui nopeasti matalalle tasolle. Parhaimmillaan 1. vaiheen reaktorista saatiin tuotettua noin 2,3 litraa kaasua päivää kohden ja alimmillaan kaasuntuotto pysähtyi kokonaan. 1. vaiheen reaktorin orgaanisen aineen määrä ei riittänyt ylläpitämään kaasuntuotantoa viikonlopun yli. Maanantaisin heti syötön jälkeen kaasua lähti jälleen muodostumaan normaalisti.

Koeajanjakson ensimmäisellä viikolla reaktorista muodostui 37 % metaania ja loppukokeen ajan pitoisuudet vaihtelivat 0–13 %. Alkuviikon korkea metaanipitoisuus selittyy ympäristössä olevien metanogeenien aktiivisuudesta. Reaktorissa käytetyn 3 päivän viipymän ansiosta suurin osa metanogeenista saatiin huuhdottua prosessista pois. Ajoittainen metaanin muodostuminen kuitenkin kertoo siitä, että kaikkia metanogeenia ei ole saatu pois prosessista. Lyhyemmällä viipymällä voitaisiin saada parempia tuloksia.

Suurin osa 1. vaiheen reaktorin tuottamasta kaasusta oli hiilidioksidia. Hiilidioksidipitoisuudet vaihtelivat koeajanjakson aikana välillä 50–87 %. Suuri vaihtelu pitoisuuksissa selittyy osittain korvausilmana käytetystä tyypestä. Poisteenoton yhteydessä reaktorin kaasutilasta korvautuu poisteen määrän verran kaasua typpikaasulla. 1. vaiheen reaktorin tapauksessa poistetta otettiin reaktorista noin 460 ml päivässä. Kaasunpoistoletkujen ja head spacen yhteenlaskettu tilavuus on yli 900 cm³. Jotta kaikki tyyppi olisi huuhtoutunut luotettavasti pois reaktorista, tulisi kaasutilavuuden vaihtua muutaman kerran. 1. vaiheen reaktorin kaasuntuotto ei kaikkia mittauksia ennen riittänyt huuhtomaan tyyppiä pois.

Vetyä muodostui prosessissa 0–6 %. Pitoisuudet vaihtelivat paljon eri viikkoina. Etenkin viikkoina, joina kuormitus oli hivenen alhaisempaa, vedyntuotto lakkasi. Viikkoina, joina kuormitus nousi yli 9 kgVS/m³*d, muodostui myös vetyä. 1. reaktorin viipymä oli vain 3 päivää jonka vuoksi syötteen vaikutus voidaan nähdä yhden viikon sisällä. Tulokset viittaisivat siihen, että 1. vaiheen reaktorin kuormitus saisi olla korkeampi kuin mitä koeajanjakson aikana käytettiin. Myös laskemalla viipymää vedyn tuotantoa voitaisiin saada tehostettua. Prosessissa muodostui jonkin verran metaania, jonka muodostumisessa sidotaan vetyä. Näin ollen metaanin muodostuminen prosessissa alentaa vedyn saantoa.

5.7.4 TS, VS ja VS-reduktio

Ympin kuiva-ainepitoisuus oli noin 5 %, joka oli huomattavasti suurempi kuin syötteen kuiva-ainepitoisuudet. Syötteen kuiva-ainepitoisuudeksi tähdättiin viikosta 28 lähtien noin 3 %. Syöte laimennettiin noin 17 % mäskistä. Todelliset kuiva-ainepitoisuudet kuitenkin poikkesivat teoreettisista arvoista, jonka vuoksi viikolla 30 pitoisuus oli vain 2,5 %. Orgaanisen aineen osuus kuiva-aineesta pysyi koeajanjakson ajan samana lukuun ottamatta ensimmäistä mäskierää, joka oli jääkaappisäilytyksessä 8.7.–21.7.2011 välisenä aikana. Mäskin orgaanisen aineen osuus kuiva-aineesta oli näytteissä noin 93 %, mutta kahden viikon jääkaappisäilytyksen jälkeen osuus laski noin 70 %:iin. Tämä kertoo siitä, että mäskissä on hidasta mikrobitoimintaa myös jääkaappilämpötiloissa. Pakastetuissa näytteissä ei tapahtunut muutoksia kuiva-aineen tai orgaanisen aineen pitoisuuksien suhteen.

Ensimmäisellä viikolla 1. vaiheen kuormitus ja hydraulinen viipymä poikkesivat suunnitellusta, sillä reaktori ei lähtenyt mittaamaan kaasumäärää ja silmämääräisesti kaasuntuottoa ei voitu varmistaa. Näin ollen reaktoriin syötettiin 40 g laimentamatonta noin 17 % syötettä. Reaktori alkoi tuottaa

selkeästi kaasua, josta osa oli ympässä olleiden metanogeenien tuottamaa. Toimenpiteellä paikallistettiin reaktorin kaasuvuoto ja varmistettiin, että kyseinen reaktori pystyy mittamaan muodostuvaa kaasua. Tästä eteenpäin kuiva-ainepitoisuudet olivat samat referenssi- ja 1. vaiheen reaktoreissa. Toisesta viikosta lähtien 2. vaiheeseen syötettiin 1. vaiheen poistetta, jonka TS-pitoisuus oli noin 2 %.

Referenssireaktorin ja 2. vaiheen reaktorin kuiva-aineen pitoisuudet aleniivat viikoittain. Syötteen kuiva-ainepitoisuus oli alhaisempi kuin ympillä, mikä aluksi vähitellen alensi kuiva-aineen pitoisuuksia. Lisäksi prosessissa tapahtuva biologinen hajoaminen vaikuttaa kuiva-ainepitoisuuksien alenemiseen. 1. vaiheen reaktorista korvattiin syötön yhteydessä suuri osa reaktorin sisällöstä. Reaktorin kuiva-aineen pitoisuudet vastaavat näin ollen pitkälti syötteen kuiva-ainepitoisuuksia.

5.7.5 Viipymä ja kuormitus

Metaanintuottoa oli havaittavissa 1. vaiheen reaktorissa lähes koko käyttöönottoajanjakson aikana. Tämä viittaisi siihen, että 3 päivän viipymä ei ole riittävä huuhtomaan metanogeenia prosessista. Mahdollisesti myös syötön suorittaminen viikon jokaisena päivänä saattaisi vähentää metaanin muodostumista. Referenssireaktorissa ja 2. vaiheen reaktorissa metaania muodostui koko käyttöönoton ajanjakson ajan, joten 12 ja 15 päivän viipymät vaikuttavat riittävältä reaktoreille. Käytetyllä kuormalla ei käyttöönoton aikana havaittu ongelmia, kuten vaahtoamista tai kaasuntuoton alenemista, joten kuormaa voisi lähteä hiljalleen nostamaan. Kuormituksen noston seurausten analysointia varten tulisi suorittaa pitkäkestoisempi koeajo.

5.7.6 pH ja lämpötila

pH pysyi referenssireaktorissa ja 2. vaiheessa tasaisesti välillä pH 7–8. Syöte referenssireaktoriin oli säädetty välille pH 6–7 ja 2. vaiheen syötteen pH oli viikosta 29 lähtien välillä pH 5,5–6. Reaktorit puskuroivat pH-arvot 7–8 välille. 1. vaiheen reaktorissa tapahtui pH:n alenemista, joka johtuu happojen muodostumisesta prosessissa. 1. vaiheessa pH aleni vähitellen välille pH 5,5–6. 1. vaiheen reaktorin pH pysytteli vedyntuotolle optimaalisissa arvoissa.

5.8 Käyttökokemukset

Käyttökokemuksissa tarkastellaan käyttöönoton aikana havaittuja hyviä ja huonoja puolia koelaitteistossa. Käyttökokemukset arvioivat koelaitteiston käytännöllisyyttä ja operoinnin helppoutta sekä ongelmakohtia.

5.8.1 Ymppäys

Reaktoreiden ymppäminen syöttöputkien kautta onnistui helposti ja syöttöputket olivat halkaisijaltaan riittävän suuret ympin lisäämistä varten.

Valmiin kaasulinjan avulla reaktoreissa ollut ilma pääsi poistumaan sitä mukaa kuin ymppeä lisättiin reaktoreihin.

5.8.2 Syöttö- ja poistoputket

Neljän litran reaktoreiden käyttötilavuuksien muuntaminen oli mahdollista johtuen riittävän pitkästä syöttöputkesta. Litran reaktorin syöttöputki oli liian lyhyt ja alkuperäisenä sen alareuna yltäisi juuri nestepinnan tasolle, mikäli reaktorissa olisi käyttötilavuutena yksi litra. Syöttöputken pituuden lisäämisen jälkeenkin pinnankorkeus ei saa alittaa 500 ml. Reaktorin maksimi- ja minimi-tilavuudet jättävät hyvin rajallisen käyttötilavuuden tähdittäessä alle 3 päivän viipymään. Tästä johtuen ensimmäisen vaiheen reaktorin poisteen otto oli hankalaa, sillä se laski nestepinnan tason reaktorissa aivan syöttöputken alapäähän. Riskinä oli, että nestepinta alittaa syöttöputken alapään, jolloin syötteen lisäyksen yhteydessä prosessiin pääsisi happea.

Reaktoreiden poistoputkia avattaessa tuli olla tarkkana, että happea ei pääsisi prosessiin poistoputken ollessa auki. Tämän vuoksi hanat tuli avata varovasti ja poistetta tuli valuttaa tasaisesti ulos reaktorista. Liian nopean hanan avaamisen seurauksena reaktori saattaisi imaista happea sisäänsä. Lisäksi poistetta ottaessa tuli tarkistaa, että korvausilmalinja oli auki ja kaasupussissa riittävästi kaasua. Käyttöäönnoton aikana 2. vaiheen reaktoriin pääsi happea poistoputken kautta johtuen tukkeutuneesta korvausilmalinjasta. Linja oli tukkeutunut liitännöjen tiivistämisen jälkeen, jolloin teflon-teippiä oli jäänyt linjan sisään näin ollen tukkien sen. Normaaaleissa käyttöolosuhteissa tukkeutumista voi tapahtua, mikäli kaasupussin suuta ei ole avattu tarpeeksi riittävän korvausilman saamiseksi. Tämän vuoksi on ehdottoman tärkeää tarkastaa kaasupussien suut ennen poisteenottoa. Kaasupussin suun ollessa riittävän auki ja avattaessa poistoputken hana rauhallisesti ei happea pääse prosessiin poistoputken kautta.

5.8.3 Sekoitus

Sekoittimet toimivat jatkuvatoimisina ja ylikuormittuessaan ne sammuvat automaattisesti. Tämän vuoksi reaktoreissa voitiin pitää sekoitus jatkuvasti päällä. Käyttöönottovaiheessa reaktoreiden kuiva-aineen pitoisuudet olivat alhaiset, jolloin reaktorisisältö oli erittäin juoksevaa. Sopiva sekoitusnopeus sijoittui arvoon noin 100 rpm. Sekoittimia on tarkoitus käyttää asetuksilla 100–1200 rpm ja kierrosten säätö tapahtui pyörittämällä nopeuden säädintä. Säätimen avulla ei ole mahdollista saada tarkkaa kierrosnopeutta. Käyttöönoton aikana nopeus pidettiin arvossa noin 100 rpm. Digitaalisella näytöllä varustettu sekoitin antaisi tarkempia tuloksia.

5.8.4 Muita huomioita

Reaktoreiden nestepinnan korkeutta oli helppo seurata läpinäkyvän lasin vuoksi. Läpinäkyvä lasi helpottaa havaitsemaan kasvuympäristössä tapahtuvia muutoksia, kuten värin ja viskoosin muutoksia. Myös vaahtoamista pystytään seuraamaan helposti.

6 JOHTOPÄÄTÖKSET

Tässä työssä käyttöön otetun koejärjestelmän reaktoreilla voidaan tuottaa biokaasua orgaanisesta aineesta. Reaktorit ovat tiiviitä ja tuotettu kaasu on johdettavissa hallitusti pois reaktoreista. Metaanin ja hiilidioksidin lisäksi havaittiin mittauksissa pieniä määriä vetyä. Kaasumittaukset onnistuvat suoraan kaasunpoistolinjasta. Reaktoreiden syöttö ja poisteen otto toteutuivat ongelmitta. Rakennetut korvauskaasulinjat toimivat poisteenoton yhteydessä niin, että ilmaa ei päässyt poistoputken kautta reaktoriin. Prosessiparametrit pysyivät tasaisina pH:n ja lämpötilan osalta ja vesihaude riitti lämmittämään 1 ja 4 litran reaktorit sarjassa. Sekoitin oli 1. vaiheen litran reaktorille voimakas ja sitä käytettiin koejaksolla minimiasetuksilla. Sekoittimet sopivat paremmin neljän litran reaktoreille. Työssä rakennetut reaktorit analyysimenetelmineen toimivat kokonaisuudessaan hyvin ja soveltuvat biokaasun tuottotutkimuksiin.

Kaasun muodostuminen ja orgaanisen aineen vähenemä kertovat reaktoreiden toimivuudesta bioprosessissa. Kaksivaiheisessa systeemissä 1. vaihe toimii toisen vaiheen esikäsitteilynä. Tässä työssä kaksivaiheisen prosessin 2. vaiheessa saatiin laadultaan parempaa biokaasua kuin yksivaiheisessa referenssireaktorissa. Tämä voisi selittyä 2-vaiheisen prosessin 1. vaiheessa syntyvistä välituotteista, asetaatista ja muista haihtuvista rasvahapoista sekä alkoholeista, jotka toimivat raaka-aineina toisessa vaiheessa.

Syötteenä käytetty mäski tuotti pienilläkin kuormituksilla hyvälaatuisia biokaasua referenssireaktorista ja 2. vaiheen reaktorista. Näin ollen mäski olisi potentiaalinen raaka-aine metaanintuottoon. Suomen mittakaavassa etanolimäskiä tuotetaan vähän ja sille on olemassa käyttötarkoitus rehuvalmisteena. Maailmanlaajuisesti etanolimäskiä syntyy kuitenkin suuria määriä, ja kaikkea mäskiä ei välttämättä käytetä hyödyksi. Biopolttoaine-etanolin tuotanto on myös lisääntymässä.

Vedyn tuotantoa käyttöön otton ajanjaksolla ei saatu kunnolla käyntiin. Mäski sisälsi vain vähän helposti hajoavia hiilihydraatteja, mikä viittaisi siihen, että substraatti ei ole soveltuvin vedyn tuotantoon. Käyttöön otton alhainen kuormitus saattaisi osaltaan vaikuttaa alhaiseen vedyn tuotantoon. Lisäksi, johtuen tämän koejakson lyhyydestä, käytetty viipymä ei riittänyt poistamaan 1. vaiheen reaktorista ympin metanogeneeneja kokonaan.

Mäski syntyy etanolikäytetyistä leipä- ja muista viljatuotteista, joiden helposti hajoavat hiilihydraatit on käytetty etanolikäymisessä. Mäskiin on jäänyt proteiineja, rasvoja ja vaikeammin hajoavia hiilihydraatteja. On siis mahdollista, että kolmen päivän viipymän aikana substraatti ei ehtinyt täysin hajota. Biovetyreaktoriin ei kuitenkaan voida säätää pidempää viipymää johtuen metanogeenien lisääntymisestä.

Mäski vaikuttaisi soveltuvan biokaasun tuottoon ja metaanipitoisuus parani kaksivaiheisessa prosessissa, jossa hydrolyysivaihe tapahtuu 1. vaiheessa, eli tässä biovetyreaktorissa. Kaksivaiheisessa prosessissa ei kyseisellä

substraatilla kuitenkin saatu tuotettua toivottuja määriä vetyä. Mäskin käyttäminen substraattina jonkin sokeripitoisen substraatin kanssa seoksena saattaisi nostattaa vedyntuotantopotentiaalia.

Tässä työssä raportoidun käyttöönottojakson jälkeen substraatti vaihdettiin vaiheittain viikon aikana. Ensimmäisenä syöttöpäivänä syötteestä korvattiin 20 % hedelmä-vihannesbiojätteellä, toisena päivänä 40 %, kolmantena 60 %, neljäntenä 80 % ja lopulta syöte korvattiin kokonaan. Syötemäärät, TS- ja VS-pitoisuudet pidettiin samana kuin edeltävällä viikolla. Viikon puolivälissä 1. vaiheen reaktorin kaasupitoisuuksia mitattiin, ja havaittiin, että noin 20 % kaasuseoksesta muodostui vedystä. Näin ollen käyttöönottojakson aikana vähäinen vedyntuotanto selittyisi käytetyn mäskin huonolla soveltuvuudella vedyn tuotantoon.

LÄHTEET

Agilent 3000 Micro GC 1,2,3 and 4 –Channel Systems Data Sheet 2008

Azimi A. & Zamanzadeh M. 2004. Determination of design criteria for UASB reactors as a wastewater pretreatment system in tropical small communities. *Int. J. Environ. Sci. Tech.* Vol. 1, No. 1, s. 51-57. Center for Environment and Energy Research and Studies

Amutha K. & Murygesn A. 2010. Biological hydrogen production by the algal biomass *Chlorella vulgaris* MSU 01 strain isolated from pond sediment. *Bioresource technology* 102 s 194-199.

Brenna L. & Owende Philip. 2009. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 14 s. 557-577. Elsevier.

Davila-Vazquez G., Arriaga S., Alatraste-Mondragón F., León-Rodríguez A., Rosales-Colunga L.M. & Razo-Flores E. 2007. Fermentative biohydrogen production: trends and perspectives. *Rev Environ Sci Biotechnol* 7 s. 27-45. Springer.

Ezeji T., Milne C., Price N. D. & Blaschek H.P. 2010. Achievements and perspectives to overcome the poor solvent resistance in acetone and butanol-producing microorganisms. *Applied Microbiology and Biotechnology* vol. 85, nro. 6 s. 1697. Springer-Verlag.

Farret F & Simões. 2006. *Integration of Alternative Sources of Energy*. John Wiley & Sons, Inc

Freda R. Hawkes, Ines Hussy, Godfrey Kyazze, Richard Dinsdale, Dennis L. Hawkes. 2006. Continuous dark fermentative hydrogen production by mesophilic microflora: Principles and progress. *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 172 – 184. Elsevier

Guo X. M., Trably E., Latrille E., Carrère H., Steyer J-P. 2010. Hydrogen production from agricultural waste by dark fermentation: A review. *International Journal of Hydrogen Energy* 35. s. 1066-10673. Elsevier.

Hawkes R., Hussy I., Kyazze H., Dinsdale R., Hawkes D,. 2006. Continuous dark fermentative hydrogen production by mesophilic microflora: Principles and progress. *International Journal of Hydrogen Energy* 32, s 172 – 184. Elsevier.

Heidolph OverHead Stirrers Technical Specification PDF Brochure, saatavilla <http://www.labsource.co.uk/shop/images/OverHeadTechSpecs.pdf>

Helynen S., Hongisto M., Hämäläinen J., Korhikoski M., Kurkela E., Kytö M., Laurikko J., Mattila L., Mäkinen T., Peltola E., Rosenberg R., Sipilä K., Viinikainen S. & Vanttola T. 2004. *Energian käytön ja tuotannon*

teknologiset näkymät. Energia Suomessa, Tekniikka, talous ja ympäristövaikutukset. s. 245. VTT prosessit. EDITA. Helsinki.

http://www.motiva.fi/toimialueet/uusiutuva_energia/, viitattu 7.10.2011

<http://www.responsiblebusiness.eu/display/rebwp7/Acetogenesis>, viitattu 16.10.2011

<http://www.st1.fi>, viitattu 10.8.2011

http://www.tem.fi/index.phtml?101881_m=99651&s=4265, viitattu 7.10.2011

Ihalainen E. 2000. Ympäristösuojelutekniikan perusteet. Turun yliopiston täydennyskoulutuskeskus

Kapdan I. & F. Kargi F., 2005. Bio-hydrogen production from waste materials Enzyme and Microbial Technology 38 s. 569–582. Elsevier

Khanal S. K. & Surampalli, R. Y. 2010. Bioenergy and Biofuel from Biowastes and Biomass. s. 44. American Society of Civil Engineers. Reston, VA, USA

Kim S., Han S., Shin H. 2004. Feasibility of biohydrogen production by anaerobic co-digestion of food waste and sewage sludge. International Journal of Hydrogen Energy 29. s. 1607-1616. Elsevier.

Kovács K., Áko T. Kovacs Á., Mároti G., Bagi Z., Csanádi G., Perei K., Bálint B., Balogh J., Fülöp A., Mészáros L., Tóth A., Dávid R., Latinovics D., Varga A & Rákhely G. 2005. Improvement of biohydrogen production and intensification of biogas formation. Springer. Reviews in Environmental Science and Bio/Technology 3, s. 321-330

Krupp, M & Widmann R. 2008. Biohydrogen production by dark fermentation: Experiences of continuous operation in large lab scale. International Journal of Hydrogen Energy 34, s. 4509-4516. Elsevier.

Kuisma J. 2010. Kohti biotaloutta – biotalous konseptina ja Suomen mahdollisuutena. Työ ja elinkeinoministeriön julkaisuja. Kilpailukyky 6/2011.

Kuo-Shing L., Ping-Jei L., Kai F. & Jo-Shu C. 2007. Continuous hydrogen production by anaerobic mixed microflora using a hollow-fiber microfiltration membrane bioreactor. International Journal of Hydrogen Energy 32. s. 950-957

Latvala, M. 2009. Bionova Engineering, Biorefine ohjelma vuosiseminaari 2009; Levästä uusiutuvia tuotteita.

Levin B., Pitt L. & Love M. 2003. Biohydrogen production: prospects and limitations to practical application. International Journal of Hydrogen Energy 29 s. 173 – 185. Elsevier.

Liu D., Liu D., Zeng R. & Irimi A. 2006. Hydrogen and methane production from household solid waste in the two-stage fermentation process. *Water Research* 40 s. 2230-2236. Elsevier.

Lucena, E., de Amorim C., Barros A., Damianovic M., Silva E. 2009. Anaerobic fluidized bed reactor with expanded clay as support for hydrogen production through dark fermentation of glucose. *International Journal of Hydrogen Energy* 34 s. 783-790. Elsevier.

Melis A. & Melnicki M. 2006. Integrated biological hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy* 31 p. 1563 – 1573. Elsevier.

Milligascounter type MGC-1 operating instructions 7/2009

Ni M., Leung D., Leung M., Sumathy K., 2006. Fuel processing technology 87 s 461-472. Elsevier.

Nojonen M., Lehtolainen A., Mikkola M., Himanen O., Lundbom J., Kivirinta T., Laaninen V., Pihlatie M. & Phan Tho. 2003. *Vetyteknologiat. Teknillisen korkeakoulun teknillisen fysiikan julkaisuja*. Espoo.

Perttula J. 2000. *Energiateknikka*. WSOY.Porvoo.

Research plan for Tekes Biorefine program call 19.2.2010

Sang-Hyoun K., Sun-Kee H & Hang-Sik S. 2004. *International Journal of Hydrogen Energy* 29. s. 1607-1616. Daejon. Elsevier.

Savolainen I., Syri S. & Vuori S. 2004. *Energia ja ympäristö. Energia Suomessa, Tekniikka, talous ja ympäristövaikutukset*. s. 147. VTT Prosessit. EDITA

Seadi T., Rutz D., Prassi H., Köttner M., Finstrewalder T., Volk s. & Janssen R. 2008

Show K., Jong D. & Chang J. 2011. *Bioreactor and Process Design for Biohydrogen Production*. Bioresource Technology. Elsevier.

Sung S. & Chen W. 2008. *Biological Hydrogen Production by Strict Anaerobic Bacteria: Fundamentals, Operational Strategies, and Limitations*. Biocatalyss and Bioenergy chapter 15. s. 265-287. John Wiley & Sons, Inc.

Wang S. & Zhong J. 2007. Chapter 6. *Bioreactor Engineering. Bioprocessing for Value-Added Products from Renewable Resources*. Shang-Tian Yang (Editor) s. 131-156. Elsevier.

Wei H., Zhanqing W., Chen H., Xin Y. & Yongfeng L. 2010. *Simultaneous Biohydrogen and Bioethanol Production from Anaerobic Fermenta-*

tion with Immobilized Sludge. *Journal of Biomedicine and Biotechnology* Vol. 2011. Hindawi Publishing Corporation.

Zhao, Q. & Yu H. 2008. Fermentative H₂ production in an upflow anaerobic sludge blanket reactor at various pH values. *Bioresource Technology* 99 s. 1353–1358. Elsevier.

Zhinan X. 2007. *Bioprocessing for Value-Added Products from Renewable Resources*. Luku 21. Elsevier. s. 527-557

Kaasun komponentit, Agilent kaasukromatogrammi

	area CH4 10 %	area CH4 30 %	area CH4 50 %	area CH4 70 %	area CO2 30 %	area CO2 50 %	area CO2 70 %	area CO2 90 %	area H2 100 %	area H2 0,07 %	area H2 0 %
vko 28			193832	269374	19645	45244			8,91667E+39		0
vko 28 ka.			193832	269374	19645	45244			8,91667E+39		0
vko 29			211548	280368	16917	45244			9,125E+39	901	0
vko 29 ka.			211548	281066	15858						0
vko 29 ka.			211548	280717	16387	45244			9,125E+39	901	0
vko 30			174745	277585	20094	32883					0
vko 30			211861			34495					0
vko 30									9E+39	1001	0
vko 30 ka.			193303	277585	20094	33689			9E+39	1001	0
vko 31			172480	247022	18066	44179					0
vko 31 ka.			172480	247022	18066	44179					0
vko 32	38547	94441					53199	65655			0
vko 32	33470	106029	167825	251282	24160	36932	53950	68273		938	0
vko 32 ka.	36008	100235	167825	251282	24160	36932	53574	66964		938	0

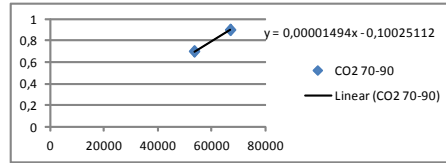
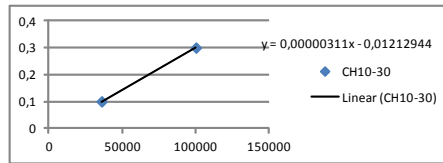
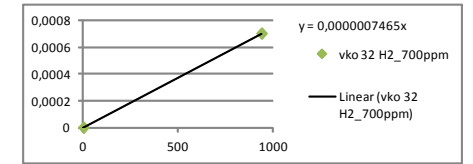
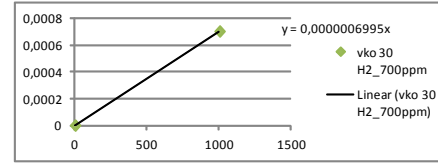
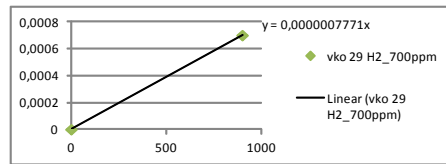
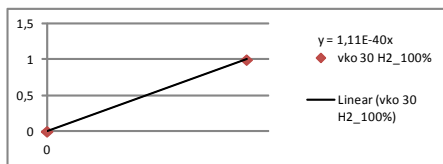
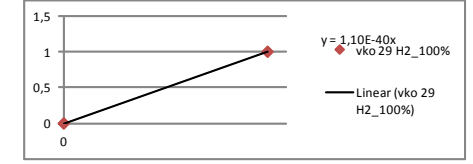
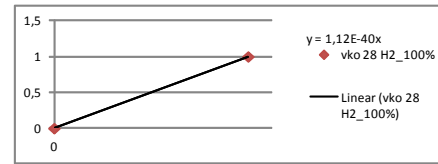
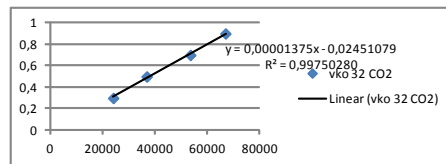
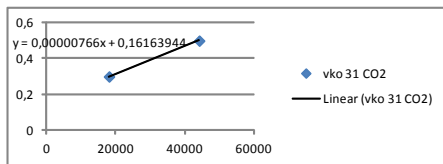
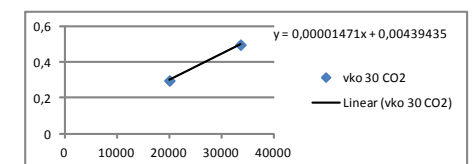
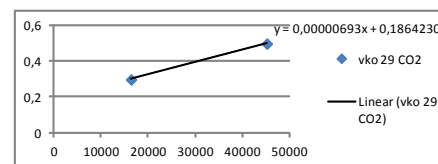
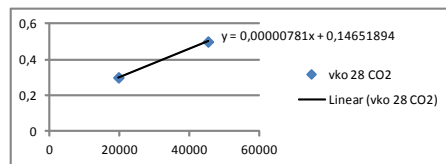
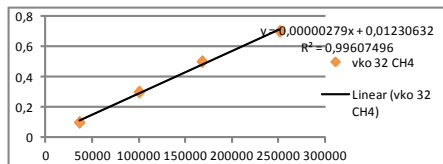
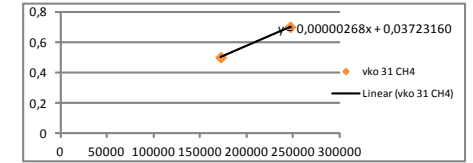
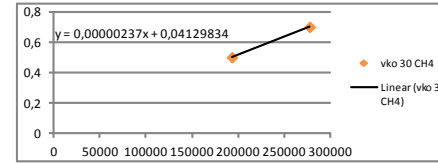
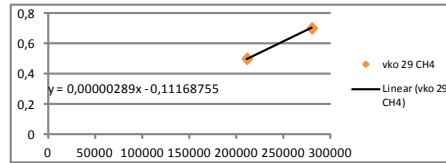
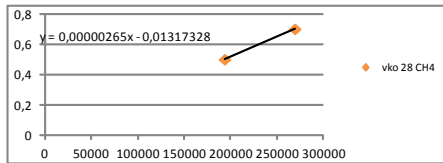
vko 28 kalibrointisuorat		vko 29 kalibrointisuorat		vko 30 kalibrointisuorat	
CH4:	$y = 0.0000265x - 0.01317328$	CH4:	$y = 0.00000289x - 0.11168755$	CH4:	$y = 0.00000237x + 0.04129834$
CO2:	$y = 0.00000781x + 0.14651894$	CO2:	$y = 0.00000693x + 0.18642308$	CO2:	$y = 0.00001471x + 0.00439435$
H2(100%):	$y = 1.12E-40x$	H2(100%):	$y = 1.10E-40x$	H2(100%):	$y = 1.11E-40x$
H2(700 ppm):		H2(700 ppm):	$y = 0.0000007771x$	H2(700 ppm):	$y = 0.000000695x$
vko 31 kalibrointisuorat		vko 32 kalibrointisuorat			
CH4:	$y = 0.00000268x + 0.03723160$	CH4:	$y = 0.00000279x + 0.01230632$		
CO2:	$y = 0.00000766x + 0.16163944$	CO2:	$y = 0.00001375x - 0.02451079$		
H2(100%):		H2(100%):			
H2(700 ppm):		H2(700 ppm):	$y = 0.0000007465x$		

	Referenssi CH4 area	Referenssi CO2 area	1. vaihe CH4 area	1. vaihe CO2 area	1. vaihe H2 area	2. vaihe CH4 area	2. vaihe CO2 area	
vko 28	22.7.2011	237446	24474	144647	45466	833	260529	25069
vko 29	27.7.2011	245640	28129	43688	77018	77518	262233	19094
vko 29	28.7.2011			0	47299	49642		
vko 30	1.8.2011			10227	54895	2342		
vko 30	2.8.2011			25774	64481	26469		
vko 30	3.8.2011	260503	28679	45167	70910	14666	290067	22524
vko 31	10.8.2011	256772	30625	52586	72932	6423	231585	16701
vko 31	11.8.2011			39699	45462	4140		
vko 32	17.8.2011	235981	30825	26414	58803	52556	252910	26777

	Referenssi CH4 %	Referenssi CO2 %	1. vaihe CH4 %	1. vaihe CO2 %	1. vaihe H2 %	1. vaihe, teor. N2	2. vaihe CH4 %	2. vaihe CO2 %	
vko 28	22.7.2011	62 %	34 %	37 %	50 %	0,06 %	13 %	68 %	34 %
vko 29	27.7.2011	60 %	38 %	1 %	75 %	6,02 %	18 %	68 %	32 %
vko 29	28.7.2011			0 %	61 %	3,86 %	36 %		
vko 30	1.8.2011			2 %	72 %	0,18 %	26 %		
vko 30	2.8.2011			7 %	86 %	2,06 %	5 %		
vko 30	3.8.2011	66 %	43 %	13 %	96 %	1,14 %	0 %	73 %	34 %
vko 31	10.8.2011	73 %	40 %	15 %	99 %	0,50 %	0 %	66 %	29 %
vko 31	11.8.2011			11 %	58 %	0,32 %	31 %		
vko 32	17.8.2011	67 %	40 %	7 %	78 %	4,08 %	11 %	72 %	34 %

Kalibroinnit laskettu viikon 32 vertailukaasuista. CH4 ja CO2 mittaukset eivät täysin lineaarisia ja aiempien mittausten vertailukaasujen pitoisuudet liian suuria. Kalibrointimittauksissa on nähtävissä viikottain eroja, joten tulokset eivät tarkkoja. Puuttuvat pitoisuudet oletettu tyypeksi, jota käytetty korvausilmana.

	Referenssi CH4 %, normeerattu 100 %	Referenssi CO2 %, normeerattu 100 %	1. vaihe CH4 %, normeerattu 100 %	1. vaihe CO2 %, normeerattu 100 %	1. vaihe H2 %, normeerattu 100 %	2. vaihe CH4 %, normeerattu 100 %	2. vaihe CO2 %, normeerattu 100 %
vko 28	22.7.2011	65 %	35 %	37 %	50 %	0 %	34 %
vko 29	27.7.2011	61 %	39 %	1 %	75 %	6 %	32 %
vko 29	28.7.2011			0 %	61 %	4 %	
vko 30	1.8.2011			2 %	72 %	0 %	
vko 30	2.8.2011			7 %	86 %	2 %	
vko 30	3.8.2011	61 %	39 %	12 %	87 %	1 %	32 %
vko 31	10.8.2011	65 %	35 %	13 %	86 %	0 %	31 %
vko 31	11.8.2011			11 %	58 %	0 %	
vko 32	17.8.2011	63 %	37 %	7 %	78 %	4 %	32 %



Biovedyn ja biokaasun yhteistuotanto

Referenssireaktori

	HRT, d	Q _{in} , g	Q _{out} , g	Q _{in} , viikko ka., g	V reaktori	TS %	VS/TS %	VS %	kgVS/d	OLR, kgVS/m ³	OLR viikko ka., kgVS/m ³	Huomiot
18.7.2011	15,0	374,2	372	267,06	4	1,44 %	94,35 %	1,36 %	0,005081423	1,27	0,91	Syötetty teoreettisen kuiva-aineen perusteella 1,5 %.
19.7.2011	15,0	373,2	373,76	267,06	4	1,44 %	94,35 %	1,36 %	0,005067844	1,27	0,91	Syötetseeokseen lisätty NaHCO ₃ 8 g/l pH:n nostamiseksi
20.7.2011	15,0	374	LIITE 2	267,06	4	1,44 %	94,35 %	1,36 %	0,005078707	1,27	0,91	
21.7.2011	15,0	372,2	369,98	267,06	4	1,44 %	94,35 %	1,36 %	0,005054264	1,26	0,91	Reaktorissa havaittu vuoto, tiivistetty poistolinja O-renkaalla 10:45 mennessä
22.7.2011	15,0	375,84	373,1	267,06	4	1,97 %	70,22 %	1,38 %	0,005202538	1,30	0,91	uusi syöte teor. TS 1,5%, todellisuudessa 1,97%
25.7.2011	15,2	375,53	374,3	263,13	4	1,61 %	92,30 %	1,48 %	0,005565021	1,39	1,48	uusi syöte teoreettisesti 2,5%TS. Todellisuudessa 1,61 %
26.7.2011	15,2	368,91	374	263,13	4	1,61 %	92,30 %	1,48 %	0,005466919	1,37	1,48	
27.7.2011	15,2	364,74	374,3	263,13	4	3,00 %	92,30 %	2,77 %	0,010100087	2,53	1,48	uusi syöte. Agilent 10:10-10:27. vähennetty poisteen määrää, jotta pinta pysyisi vakiona
28.7.2011	15,2	368,66	374,6	263,13	4	3,00 %	92,30 %	2,77 %	0,010208637	2,55	1,48	
29.7.2011	15,2	364,08	375,6	263,13	4	3,00 %	92,30 %	2,77 %	0,010081811	2,52	1,48	
1.8.2011	15,2	347,1	360,01	263,30	4	2,98 %	92,30 %	2,75 %	0,009546267	2,39	1,81	uusi syöte
2.8.2011	15,2	371,8	366,34	263,30	4	2,98 %	92,30 %	2,75 %	0,010225589	2,56	1,81	
3.8.2011	15,2	374,5	367,45	263,30	4	2,98 %	92,30 %	2,75 %	0,010299847	2,57	1,81	Agilent 8:45-11
4.8.2011	15,2	374,8	362,5	263,30	4	2,98 %	92,30 %	2,75 %	0,010308098	2,58	1,81	
5.8.2011	15,2	374,9	368,86	263,30	4	2,98 %	92,30 %	2,75 %	0,010310848	2,58	1,81	
8.8.2011	15,0	373,4	365,14	267,11	4	2,51 %	92,92 %	2,33 %	0,008708941	2,18	1,56	uusi syöte
9.8.2011	15,0	375,9	366,19	267,11	4	2,51 %	92,92 %	2,33 %	0,00876725	2,19	1,56	
10.8.2011	15,0	372,7	361,71	267,11	4	2,51 %	92,92 %	2,33 %	0,008692615	2,17	1,56	Agilent 9-11
11.8.2011	15,0	373	364,2	267,11	4	2,51 %	92,92 %	2,33 %	0,008699612	2,17	1,56	
12.8.2011	15,0	374,8	363,1	267,11	4	2,51 %	92,92 %	2,33 %	0,008741594	2,19	1,56	
15.8.2011	14,9	374,1	354,67	268,09	4	2,90 %	94,18 %	2,73 %	0,01021569	2,55	1,83	uusi syöte
16.8.2011	14,9	375	353,94	268,09	4	2,90 %	94,18 %	2,73 %	0,010240267	2,56	1,83	
17.8.2011	14,9	376,1	353,19	268,09	4	2,90 %	94,18 %	2,73 %	0,010270305	2,57	1,83	
18.8.2011	14,9	374,3	354,1	268,09	4	2,90 %	94,18 %	2,73 %	0,010221152	2,56	1,83	
19.8.2011	14,9	377,1	354,8	268,09	4	2,90 %	94,18 %	2,73 %	0,010297612	2,57	1,83	

vhteensä: 9300,86 8777,84

1. vaihe, vedyn tuotto

	HRT, d	Q _{in} , g	Q _{out} , g	Q _{in} , viikko ka., g	V reaktori	TS %	VS/TS %	VS %	kgVS/d	OLR, kgVS/m ³	ka., kgVS/m ³	Huomiot
18.7.2011	3,7	436,3	436,48	267,76	1	1,44 %	94,35 %	1,36 %	0,005924706	5,92	11,70	Syötetty teoreettisen kuiva-aineen perusteella 1,5 %TS.
19.7.2011	3,7	45,04	0	267,76	1	17,36 %	94,35 %	16,38 %	0,007378975	7,38	11,70	Syötetty laimentamatonta mäskiä kaasuntuoton puutteen vuoksi
20.7.2011	3,7	464,2	463,8	267,76	1	1,44 %	94,35 %	1,36 %	0,006303572	6,30	11,70	Paikallistettu vuoto varolinjasta, tiivistetty O-renkaalla. Syötteessä NaHCO ₃ 8 g/l
21.7.2011	3,7	465,2	465,64	267,76	1	1,44 %	94,35 %	1,36 %	0,006317151	6,32	11,70	Etsitty sopivaa sekoitusnopeutta 0-150 rpm välillä
22.7.2011	3,7	463,61	465,3	267,76	1	1,97 %	70,22 %	1,38 %	0,006417487	6,42	11,70	uusi syöte teor. TS 1,5%, todellisuudessa 1,97
25.7.2011	3,0	464,33	464,5	332,37	1	1,61 %	92,30 %	1,48 %	0,006880959	6,88	7,49	uusi syöte teoriassa 2,5 %TS, todellisuudessa 1,61 %
26.7.2011	3,0	465,83	470	332,37	1	1,61 %	92,30 %	1,48 %	0,006903187	6,90	7,49	
27.7.2011	3,0	463,13	466,7	332,37	1	3,00 %	92,30 %	2,77 %	0,012824624	12,82	7,49	uusi syöte. Agilent 10:27-10:50.
28.7.2011	3,0	466,72	468,6	332,37	1	3,00 %	92,30 %	2,77 %	0,012924035	12,92	7,49	
29.7.2011	3,0	466,57	469,3	332,37	1	3,00 %	92,30 %	2,77 %	0,012919882	12,92	7,49	
1.8.2011	3,0	464,9	464,06	333,60	1	2,98 %	93,36 %	2,78 %	0,012931905	12,93	9,28	uusi syöte
2.8.2011	3,0	464,9	466,99	333,60	1	2,98 %	93,36 %	2,78 %	0,012931905	12,93	9,28	
3.8.2011	3,0	467,9	467,32	333,60	1	2,98 %	93,36 %	2,78 %	0,013015354	13,02	9,28	
4.8.2011	3,0	467,8	464,37	333,60	1	2,98 %	93,36 %	2,78 %	0,013012573	13,01	9,28	kaasupussitus 10:55-11:30. H2S=0 (Dräger)
5.8.2011	3,0	469,7	462,75	333,60	1	2,98 %	93,36 %	2,78 %	0,013065424	13,07	9,28	
8.8.2011	3,0	469	463,87	335,26	1	2,51 %	92,92 %	2,33 %	0,010938654	10,94	7,82	uusi syöte
9.8.2011	3,0	468	474,53	335,26	1	2,51 %	92,92 %	2,33 %	0,010915331	10,92	7,82	
10.8.2011	3,0	470	467,34	335,26	1	2,51 %	92,92 %	2,33 %	0,010961977	10,96	7,82	kaasumittaus
11.8.2011	3,0	471	462,42	335,26	1	2,51 %	92,92 %	2,33 %	0,010985301	10,99	7,82	
12.8.2011	3,0	468,8	466,55	335,26	1	2,51 %	92,92 %	2,33 %	0,010933989	10,93	7,82	Reaktorin pinnalle kertynyt vaaleaa vaahtoa
15.8.2011	3,0	466,6	464,67	334,61	1	2,90 %	94,18 %	2,73 %	0,012741623	12,74	9,14	uusi syöte
16.8.2011	3,0	470,6	454,38	334,61	1	2,90 %	94,18 %	2,73 %	0,012850852	12,85	9,14	
17.8.2011	3,0	469,2	432,55	334,61	1	2,90 %	94,18 %	2,73 %	0,012812622	12,81	9,14	kaasumittaus
18.8.2011	3,0	468	457,71	334,61	1	2,90 %	94,18 %	2,73 %	0,012779853	12,78	9,14	
19.8.2011	3,0	467,9	467,6	334,61	1	2,90 %	94,18 %	2,73 %	0,012777122	12,78	9,14	

vhteensä: 11225.23 11107.43

2. vaihe, metaanintuotto

	HRT, d	Q _{in} , g	Q _{out} , g	Q _{in} , viikko ka., g	V reaktori	TS %	VS/TS %	VS %	kgVS/d	OLR, kgVS/m ³	ka., kgVS/m ³	Huomiot
18.7.2011	12,1	464,2	465,19	331,86	4	1,44 %	94,35 %	1,36 %	0,006303572	1,58	1,13	Syötetty teoreettisen kuiva-aineen perusteella 1,5 %.
19.7.2011	12,1	466,2	463,55	331,86	4	1,44 %	94,35 %	1,36 %	0,006330731	1,58	1,13	Syötetseeokseen lisätty NaHCO ₃ 8 g/l pH:n nostamiseksi
20.7.2011	12,1	464,3	464,98	331,86	4	1,44 %	94,35 %	1,36 %	0,00630493	1,58	1,13	
21.7.2011	12,1	464,7	464,18	331,86	4	1,44 %	94,35 %	1,36 %	0,006310361	1,58	1,14	
22.7.2011	12,1	463,61	465,3	331,86	4	1,97 %	70,22 %	1,38 %	0,006417487	1,60	1,15	uusi syöte teor. TS 1,5%, todellisuudessa
25.7.2011	12,1	451,4	461,33	329,44	4	1,90 %	51,78 %	0,98 %	0,004443445	1,11	0,81	Siirretty syöttämään reaktori 1. vaiheen poisteella
26.7.2011	12,1	466,29	455,85	329,44	4	1,90 %	51,78 %	0,98 %	0,004590017	1,15	0,81	
27.7.2011	12,1	460,7	462,85	329,44	4	1,90 %	51,78 %	0,98 %	0,004534991	1,13	0,81	
28.7.2011	12,1	464,9	461,28	329,44	4	1,90 %	51,78 %	0,98 %	0,004576335	1,14	0,81	
29.7.2011	12,1	462,82	465	329,44	4	1,90 %	51,78 %	0,98 %	0,00455586	1,14	0,81	
1.8.2011	12,2	461,8	462,49	328,41	4	2,49 %	72,73 %	1,81 %	0,008348234	2,09	1,48	
2.8.2011	12,2	449,5	466,04	328,41	4	2,49 %	72,73 %	1,81 %	0,008125879	2,03	1,48	
3.8.2011	12,2	465,2	461,73	328,41	4	2,49 %	72,73 %	1,81 %	0,008409698	2,10	1,48	
4.8.2011	12,2	461,3	460,74	328,41	4	2,49 %	72,73 %	1,81 %	0,008339195	2,08	1,48	
5.8.2011	12,2	461,1	464,01	328,41	4	2,49 %	72,73 %	1,81 %	0,00833558	2,08	1,48	
8.8.2011	12,1	461,9	460,42	329,90	4	2,52 %	74,55 %	1,88 %	0,008664196	2,17	1,55	
9.8.2011	12,1	457,3	451,38	329,90	4	2,52 %	74,55 %	1,88 %	0,00857791	2,14	1,55	
10.8.2011	12,1	465,7	453,88	329,90	4	2,52 %	74,55 %	1,88 %	0,008735475	2,18	1,55	
11.8.2011	12,1	460,2	451,77	329,90	4	2,52 %	74,55 %	1,88 %	0,008632307	2,16	1,55	Korvauilmalinja tukkeutunut, happea päässyt poistoputken kautta reaktoriin.
12.8.2011	12,1	464,2	453,06	329,90	4	2,52 %	74,55 %	1,88 %	0,008707338	2,18	1,55	
15.8.2011	12,7	463,2	449,61	316,11	4	2,77 %	76,24 %	2,11 %	0,009769791	2,44	1,67	uusi syöte
16.8.2011	12,7	439	440,4	316,11	4	2,77 %	76,24 %	2,11 %	0,009259366	2,31	1,67	
17.8.2011	12,7	430,8	423,74	316,11	4	2,77 %	76,24 %	2,11 %	0,009086412	2,27	1,67	
18.8.2011	12,7	454,4	436,8	316,11	4	2,77 %	76,24 %	2,11 %	0,009584182	2,40	1,67	
19.8.2011	12,7	425,4	425,5	316,11	4	2,77 %	76,24 %	2,11 %	0,008972515	2,24	1,67	

yhteensä: 11450,12 11391,08

Biovedyn ja biokaasun yhteistuotanto

Referenssi

Pvm	klo	Kumulatiivinen kaasumäärä, l	kaasuntuotto, l/d	metaanintuotto l/d	metaanintuotto l, kumulatiivinen	CO2 l/d	CO2 l, kumulatiivinen	CH4 %	CO2 %	apurasake		huomiot
15.7.2011	12:40:04	0								15.7.2011	12:40:04	0
16.7.2011	8:10:08	1,5547	1,91							16.7.2011	8:10:08	1,5547
17.7.2011	22:10:15	1,5547	0,00							17.7.2011	22:10:15	1,5547
18.7.2011	8:36:14	1,5547	0,00	0,00	0	0	0,550434	64 %	35 %	18.7.2011	8:36:14	0
19.7.2011	8:36:18	3,6395	2,08	1,34	1,343559	0,738079	1,288548	64 %	35 %	19.7.2011	8:36:18	2,0848
20.7.2011	8:36:23	8,0247	4,38	2,83	4,169589	1,552469	2,841107	64 %	35 %	20.7.2011	8:36:23	6,47
21.7.2011	9:36:29	14,0445	5,78	3,72	7,893822	2,045894	4,972388	64 %	35 %	21.7.2011	9:36:29	12,4898
22.7.2011	15:46:36	18,6344	3,65	2,35	10,24709	1,29276	6,597421	64 %	35 %	22.7.2011	15:46:36	4,5899
23.7.2011	9:55:11	20,6868	2,71	1,75	11,99684	0,961217	7,324063	64 %	35 %	23.7.2011	9:55:11	2,0524
24.7.2011	23:55:20	23,3199	1,66	1,07	13,06855	0,588742	8,2563	64 %	35 %	24.7.2011	23:55:20	2,6331
25.7.2011	9:07:55	23,3199	0,00	0,00	13,06855	0	9,078694	61 %	39 %	25.7.2011	9:07:55	0
26.7.2011	8:44:42	26,8142	3,55	2,17	15,23745	1,382662	10,43906	61 %	39 %	26.7.2011	8:44:42	3,4943
27.7.2011	8:44:48	31,928	5,11	3,12	18,36018	1,99072	12,42992	61 %	39 %	27.7.2011	8:44:48	8,6081
28.7.2011	8:44:53	37,9612	6,03	3,68	22,04437	2,348655	14,77871	61 %	39 %	28.7.2011	8:44:53	14,6413
29.7.2011	8:44:59	45,5036	7,54	4,61	26,65011	2,936136	17,71505	61 %	39 %	29.7.2011	8:44:59	22,1837
30.7.2011	8:45:05	54,2033	8,70	5,31	31,96255	3,386654	21,10194	61 %	39 %	30.7.2011	8:45:05	30,8834
31.7.2011	8:45:11	55,7718	1,57	0,96	32,92035	0,610592	21,71258	61 %	39 %	31.7.2011	8:45:11	32,4519
1.8.2011	10:15:15	56,0417	0,25	0,16	33,07548	0,09889	21,81765	61 %	39 %	1.8.2011	10:15:15	32,7218
2.8.2011	10:28:43	61,4023	5,31	3,24	36,3188	2,067605	23,90459	61 %	39 %	2.8.2011	10:28:43	5,3606
3.8.2011	10:28:48	69,1126	7,71	4,71	41,02713	3,001531	26,9063	61 %	39 %	3.8.2011	10:28:48	13,0709
4.8.2011	10:28:52	78,6855	9,57	5,85	46,87292	3,726663	30,63313	61 %	39 %	4.8.2011	10:28:52	22,6438
5.8.2011	10:28:55	87,7858	9,10	5,56	52,43018	3,542724	34,17598	61 %	39 %	5.8.2011	10:28:55	31,7441
6.8.2011	10:29:00	95,6299	7,84	4,79	57,22021	3,053618	37,22977	61 %	39 %	6.8.2011	10:29:00	39,5882
7.8.2011	10:29:04	96,7227	1,09	0,67	57,88754	0,425419	37,65521	61 %	39 %	7.8.2011	10:29:04	40,681
8.8.2011	9:59:08	97,2845	0,57	0,37	58,25859	0,202677	34,3672	65 %	35 %	8.8.2011	9:59:08	41,2428
9.8.2011	9:39:00	103,5526	6,36	4,11	62,36987	2,245698	36,5815	65 %	35 %	9.8.2011	9:39:00	6,2681
10.8.2011	9:09:06	109,0666	5,63	3,64	66,01158	1,989207	38,52941	65 %	35 %	10.8.2011	9:09:06	11,7821
11.8.2011	9:09:11	115,2027	6,14	3,97	69,97978	2,167544	40,69708	65 %	35 %	11.8.2011	9:09:11	17,9182
12.8.2011	9:09:17	121,7886	6,59	4,26	74,23882	2,326406	43,02364	65 %	35 %	12.8.2011	9:09:17	24,5041
13.8.2011	9:09:23	127,9237	6,13	3,97	78,20633	2,167165	45,19096	65 %	35 %	13.8.2011	9:09:23	30,6392
14.8.2011	9:09:29	130,0835	2,16	1,40	79,60305	0,762929	45,95394	65 %	35 %	14.8.2011	9:09:29	32,799
15.8.2011	4:09:33	130,3282	0,31	0,19	79,79678	0,109186	46,04039	63 %	37 %	15.8.2011	4:09:33	33,0437
16.8.2011	7:43:27	133,7268	2,96	1,85	81,65152	1,104318	49,90674	63 %	37 %	16.8.2011	7:43:27	3,3986
17.8.2011	7:43:32	140,0423	6,32	3,96	85,60985	2,356803	52,26368	63 %	37 %	17.8.2011	7:43:32	9,7141
18.8.2011	7:43:37	145,5979	5,56	3,48	89,0919	2,073226	54,33702	63 %	37 %	18.8.2011	7:43:37	15,2697
19.8.2011	7:43:42	150,5367	4,94	3,10	92,18737	1,84305	56,18018	63 %	37 %	19.8.2011	7:43:42	20,2085
20.8.2011	7:43:46	155,1361	4,60	2,88	95,07014	1,716413	57,89667	63 %	37 %	20.8.2011	7:43:46	24,8079
21.8.2011	7:43:51	157,8434	2,71	1,70	96,76698	1,010304	58,90703	63 %	37 %	21.8.2011	7:43:51	27,5152

I. vaihe

kgVS/d	kaasua l/kgVS	CH l/kgVS	CO2 l/kgVS	Pvm	klo
15.7.2011				15.7.2011	
16.7.2011				16.7.2011	
17.7.2011				17.7.2011	
18.7.2011	0,0050814			18.7.2011	8:3
19.7.2011	0,0050678	410,25978	264,40609	19.7.2011	4:3
20.7.2011	0,0050787	865,24893	557,63958	20.7.2011	10:3
21.7.2011	0,0050543	1137,8137	733,30339	21.7.2011	9:4
22.7.2011	0,0053193	722,43905	441,18556	22.7.2011	9:4
23.7.2011		510,39976	311,69551	23.7.2011	9:5
24.7.2011				24.7.2011	9:5
25.7.2011	0,005565			25.7.2011	8:2
26.7.2011	0,0054669	638,19353	389,73776	26.7.2011	8:4
27.7.2011	0,0101001	935,3431	571,20372	27.7.2011	8:4
28.7.2011	0,0102086	597,30682	364,76869	28.7.2011	9:1
29.7.2011	0,0100818	738,77409	451,16119	29.7.2011	9:1
30.7.2011		862,85053	526,93331	30.7.2011	6:1
31.7.2011				31.7.2011	20:4
1.8.2011	0,0095463			1.8.2011	8:4
2.8.2011	0,0102256	556,33612	339,74834	2.8.2011	10:5
3.8.2011	0,0102998	753,97651	460,44514	3.8.2011	10:5
4.8.2011	0,0103081	929,37856	567,56124	4.8.2011	10:5
5.8.2011	0,0103108	882,79955	539,11595	5.8.2011	10:5
6.8.2011		760,71785	464,562	6.8.2011	10:2
7.8.2011				7.8.2011	11:2
8.8.2011	0,0087089			8.8.2011	6:2
9.8.2011	0,0087672	729,93718	472,07596	9.8.2011	6:3
10.8.2011	0,0086926	642,26754	415,37693	10.8.2011	6:3
11.8.2011	0,0086996	705,85722	456,5026	11.8.2011	6:3
12.8.2011	0,0087416	756,98121	489,56628	12.8.2011	6:3
13.8.2011		701,7798	453,86559	13.8.2011	6:3
14.8.2011				14.8.2011	11:3
15.8.2011	0,0102157			15.8.2011	6:3
16.8.2011	0,0102403	289,65804	181,55789	16.8.2011	6:4
17.8.2011	0,0102703	616,69629	386,54572	17.8.2011	7:1
18.8.2011	0,0102212	540,90687	339,04085	18.8.2011	7:1
19.8.2011	0,0102976	483,16612	302,84891	19.8.2011	8:4
20.8.2011		446,62655	279,94588	20.8.2011	8:4
21.8.2011				21.8.2011	10:4

Biovedyn ja biokaasun yhteistuotanto

1. vaihe

Pvm	klo	Kumulatiivinen kaasumäärä, l	kaasuntuotto, l/d	metaanintuotto l/d	metaanintuotto l, kumulatiivinen	CO2 l/d	CO2 l, kumulatiivinen	H2 l/d	H2l, kumulatiivinen	CH4 %	CO2 %	H2 %	apuserä			Huomiot
15.7.2011		0,000														
16.7.2011		0,000														
17.7.2011		0,000														
18.7.2011	8:36:14	0,000		0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	37 %	50 %	0 %	18.7.2011	8:36:14	0	mittarit nollattu
19.7.2011	4:36:17	0,009	0,011	0,004	0,001	0,005	0,003	0,000	0,000	37 %	50 %	0 %	19.7.2011	4:36:17	0,009	
20.7.2011	10:36:24	0,012	0,003	0,001	0,002	0,001	0,003	0,000	0,000	37 %	50 %	0 %	20.7.2011	10:36:24	0,012	
21.7.2011	9:46:31	0,012	0,000	0,000	0,002	0,000	0,003	0,000	0,000	37 %	50 %	0 %	21.7.2011	9:46:31	0	mittarit nollattu
22.7.2011	9:46:34	1,588	1,576	0,583	0,218	0,790	0,400	0,000	0,000	37 %	50 %	0 %	22.7.2011	9:46:34	1,575	mittarit nollattu
23.7.2011	9:55:11	2,004	0,413	0,153	0,274	0,207	0,504	0,000	0,000	37 %	50 %	0 %	23.7.2011	9:55:11	0,415	
24.7.2011	9:55:16	2,137	0,133	0,049	0,293	0,067	0,537	0,000	0,000	37 %	50 %	0 %	24.7.2011	9:55:16	0,549	
25.7.2011	8:25:21	2,239	0,108	0,002	0,293	0,081	0,598	0,007	0,000	1 %	75 %	6 %	25.7.2011	8:25:21	0,650	mittarit nollattu
26.7.2011	8:44:42	3,500	1,245	0,018	0,293	0,931	1,295	0,075	0,005	1 %	75 %	6 %	26.7.2011	8:44:42	1,261	
27.7.2011	8:44:48	4,974	1,473	0,021	0,293	1,102	2,119	0,089	0,010	1 %	75 %	6 %	27.7.2011	8:44:48	2,735	
28.7.2011	9:14:53	6,492	1,487	0,000	0,293	0,902	2,666	0,057	0,012	0 %	61 %	4 %	28.7.2011	9:14:53	4,253	
29.7.2011	9:15:00	8,766	2,274	0,000	0,293	1,379	3,502	0,088	0,016	0 %	61 %	4 %	29.7.2011	9:15:00	6,527	
30.7.2011	6:15:04	10,335	1,794	0,000	0,293	1,088	4,161	0,069	0,019	0 %	61 %	4 %	30.7.2011	6:15:04	8,096	ei lokia, kaasuntuotto lakannut
31.7.2011	20:45:13	10,335	0,000	0,000	0,293	0,000	4,161	0,000	0,019	0 %	61 %	4 %	31.7.2011	20:45:13	8,096	ei lokia, kaasuntuotto lakannut
1.8.2011	8:45:15	10,338	0,006	0,000	0,293	0,005	4,165	0,000	0,019	2 %	72 %	0 %	1.8.2011	8:45:15	8,099	ei lokia, kaasuntuotto lakannut, mittarit nollattu
2.8.2011	10:58:43	11,909	1,438	0,098	0,300	1,241	5,236	0,030	0,019	7 %	86 %	2 %	2.8.2011	10:58:43	1,579	
3.8.2011	10:58:48	13,295	1,386	0,166	0,320	1,210	6,291	0,014	0,019	12 %	87 %	1 %	3.8.2011	10:58:48	2,958	
4.8.2011	10:58:52	15,503	2,207	0,265	0,352	1,927	7,973	0,000	0,019	12 %	87 %	0 %	4.8.2011	10:58:52	5,164	
5.8.2011	10:58:55	16,881	1,378	0,165	0,371	1,203	9,023	0,000	0,019	12 %	87 %	0 %	5.8.2011	10:58:55	6,549	
6.8.2011	10:29:00	17,924	1,065	0,128	0,387	0,930	9,835	0,000	0,019	12 %	87 %	0 %	6.8.2011	10:29:00	7,586	
7.8.2011	11:29:04	17,950	0,024	0,003	0,387	0,021	9,853	0,000	0,019	12 %	87 %	0 %	7.8.2011	11:29:04	7,614	kaasuntuotto lakannut
8.8.2011	6:29:08	17,950	0,000	0,000	0,387	0,000	9,853	0,000	0,019	13 %	87 %	0 %	8.8.2011	6:29:08	7,614	mittarit nollattu
9.8.2011	6:38:59	19,251	1,293	0,171	0,410	1,128	10,838	0,000	0,019	13 %	87 %	0 %	9.8.2011	6:38:59	1,301	
10.8.2011	6:39:06	20,720	1,469	0,194	0,435	1,268	11,933	0,000	0,019	13 %	86 %	0 %	10.8.2011	6:39:06	2,770	
11.8.2011	6:39:11	21,981	1,261	0,140	0,451	0,730	12,356	0,000	0,019	11 %	58 %	0 %	11.8.2011	6:39:11	4,031	
12.8.2011	6:39:17	23,251	1,270	0,141	0,467	0,735	12,782	0,000	0,019	11 %	58 %	0 %	12.8.2011	6:39:17	5,301	
13.8.2011	6:39:22	24,582	1,331	0,148	0,483	0,770	13,228	0,000	0,019	11 %	58 %	0 %	13.8.2011	6:39:22	6,632	
14.8.2011	11:39:30	24,598	0,013	0,001	0,483	0,008	13,232	0,000	0,019	11 %	58 %	0 %	14.8.2011	11:39:30	6,648	
15.8.2011	6:39:34	24,598	0,000	0,000	0,483	0,000	13,232	0,000	0,019	11 %	58 %	0 %	15.8.2011	6:39:34	6,648	mittarit nollattu
16.8.2011	6:43:26	25,906	1,305	0,091	0,490	1,016	14,023	0,053	0,021	7 %	78 %	4 %	16.8.2011	6:43:26	1,308	
17.8.2011	7:13:31	27,690	1,747	0,122	0,498	1,360	15,081	0,071	0,024	7 %	78 %	4 %	17.8.2011	7:13:31	3,092	
18.8.2011	7:13:37	29,157	1,467	0,103	0,506	1,142	15,970	0,060	0,027	7 %	78 %	4 %	18.8.2011	7:13:37	4,593	
19.8.2011	8:43:42	30,304	1,079	0,076	0,511	0,840	16,623	0,044	0,029	7 %	78 %	4 %	19.8.2011	8:43:42	5,705	
20.8.2011	8:43:46	31,774	1,470	0,103	0,518	1,144	17,513	0,060	0,031	7 %	78 %	4 %	20.8.2011	8:43:46	7,175	
21.8.2011	10:43:51	31,786	0,012	0,001	0,518	0,009	17,520	0,000	0,031	7 %	78 %	4 %	21.8.2011	10:43:51	7,188	
22.8.2011	5:43:54	31,786	0,000	0,000	0,518	0,000	17,520	0,000	0,031	7 %	78 %	4 %	22.8.2011	5:43:54	7,188	

Pvm	kgVS/d	kaasua / kgVS	CH l/kgVS	CO2 l / kgVS	H2 l / kgVS
15.7.2011					
16.7.2011					
17.7.2011					
18.7.2011	0,0059247				
19.7.2011	0,007379	1,8227994	0,6746933	0,9143287	0
20.7.2011	0,0063036	0,3469092	0,1284054	0,174012	0
21.7.2011	0,0063172	0	0	0	0
22.7.2011	0,0064175	249,42339	92,321892	125,11248	0
23.7.2011		64,39083	23,833704	32,298881	0
24.7.2011					
25.7.2011	0,006881				
26.7.2011	0,0069032	180,95851	2,6368356	135,3616	10,900803
27.7.2011	0,0128246	213,4373	3,1101001	159,65657	12,8573
28.7.2011	0,012924	115,9362	0	70,303241	4,4724023
29.7.2011	0,0129199	175,91377	0	106,6734	6,7861217
30.7.2011		138,81746	0	84,178342	5,355079
31.7.2011					
1.8.2011	0,0129319				
2.8.2011	0,0129319	111,17087	7,5626984	95,951206	2,2866898
3.8.2011	0,0130154	107,16285	12,859542	93,535753	1,1114084
4.8.2011	0,0130126	169,6072	20,352864	148,03952	0
5.8.2011	0,0130654	105,93233	12,71188	92,461706	0
6.8.2011		81,530509	9,7836611	71,162882	0
7.8.2011					
8.8.2011	0,0109387				
9.8.2011	0,0109153	118,19155	15,619134	103,16201	0
10.8.2011	0,010962	134,55213	17,781201	116,18475	0
11.8.2011	0,0109853	115,02733	12,806505	66,594349	0
12.8.2011	0,010934	115,62831	12,873415	66,942282	0
13.8.2011		121,70517	13,549978	70,460438	0
14.8.2011					
15.8.2011	0,0127416				
16.8.2011	0,0128509	102,41208	7,170572	79,703556	4,1826658
17.8.2011	0,0128126	135,95215	9,518942	105,80656	5,5524933
18.8.2011	0,0127799	114,51193	8,0177656	89,120426	4,6768422
19.8.2011	0,0127771	84,407678	5,9099602	65,691391	3,4473384
20.8.2011		115,04405	8,055023	89,534555	4,6985748

Liite 3 (2/3)

Biovedyn ja biokaasun yhteistuotanto

2. vaihe

Pvm	klo	Kumulatiivinen kaasumäärä, l	kaasuntuotto, l/d	CH4 l/d	CH4 l, kumulatiivinen	CO2 l/d	CO2 l, kumulatiivinen	CH4 %	CO2 %	apusarake			Huomiot
15.7.2011	12:40:04	0								15.7.2011	12:40:04	0	
16.7.2011	8:10:08	1,5547	1,91							16.7.2011	8:10:08	1,5547	
17.7.2011	22:10:15	1,5547	0,00							17.7.2011	22:10:15	1,5547	
18.7.2011	8:36:14	1,5547	0,00	0,00	0	0	0	66 %	34 %	18.7.2011	8:36:14		0 nollattu
19.7.2011	9:36:18	3,7579	2,11	1,40	1,404875	0,710103	0,710103	66 %	34 %	19.7.2011	9:36:18	2,2032	
20.7.2011	8:36:23	8,0247	4,45	2,96	4,362146	1,494773	2,204876	66 %	34 %	20.7.2011	8:36:23	6,47	
21.7.2011	9:36:29	14,0445	5,78	3,84	8,200597	1,940171	4,145048	66 %	34 %	21.7.2011	9:36:29	12,4898	nollattu
22.7.2011	9:46:34	19,6231	5,54	3,68	11,88042	1,85999	6,005037	66 %	34 %	22.7.2011	9:46:34	5,5786	nollattu
23.7.2011	9:55:11	23,1131	3,47	2,30	14,18486	1,164797	7,169834	66 %	34 %	23.7.2011	9:55:11	3,49	
24.7.2011	9:55:16	24,4823	1,37	0,91	15,0943	0,459682	7,629516	66 %	34 %	24.7.2011	9:55:16	4,8592	
25.7.2011	8:25:21	25,3749	0,95	0,65	15,74303	0,303313	7,932829	68 %	32 %	25.7.2011	8:25:21	5,7518	nollattu
26.7.2011	8:44:42	28,7999	3,38	2,30	18,04592	1,076703	9,009532	68 %	32 %	26.7.2011	8:44:42	3,425	
27.7.2011	8:44:48	33,258	4,46	3,04	21,0835	1,420208	10,42974	68 %	32 %	27.7.2011	8:44:48	7,8831	
28.7.2011	8:44:53	38,3947	5,14	3,50	24,5835	1,636407	12,06615	68 %	32 %	28.7.2011	8:44:53	13,0198	
29.7.2011	8:44:59	44,5258	6,13	4,18	28,761	1,953172	14,01932	68 %	32 %	29.7.2011	8:44:59	19,1509	
30.7.2011	8:45:05	52,571	8,04	5,48	34,2427	2,562943	16,58226	68 %	32 %	30.7.2011	8:45:05	27,1961	
31.7.2011	8:45:11	55,0536	2,48	1,69	35,93425	0,790877	17,37314	68 %	32 %	31.7.2011	8:45:11	29,6787	
1.8.2011	10:15:15	56,419	1,29	0,88	36,814	0,405277	17,77842	68 %	32 %	1.8.2011	10:15:15	31,0441	mittarit nollattu
2.8.2011	10:28:43	64,245	7,75	5,31	42,12216	2,445326	20,22374	68 %	32 %	2.8.2011	10:28:43	7,826	
3.8.2011	10:28:48	73,4001	9,15	6,27	48,38953	2,887204	23,11095	68 %	32 %	3.8.2011	10:28:48	16,9811	
4.8.2011	10:28:52	84,033	10,63	7,28	55,66865	3,35329	26,46424	68 %	32 %	4.8.2011	10:28:52	27,614	
5.8.2011	10:28:55	94,3312	10,30	7,05	62,71871	3,247774	29,71201	68 %	32 %	5.8.2011	10:28:55	37,9122	
6.8.2011	10:29:00	104,217	9,89	6,77	69,4863	3,117642	32,82965	68 %	32 %	6.8.2011	10:29:00	47,798	
7.8.2011	10:29:04	108,1495	3,93	2,69	72,17843	1,24019	34,06984	68 %	32 %	7.8.2011	10:29:04	51,7305	
8.8.2011	9:59:08	110,1842	2,08	1,37	73,54543	0,635068	34,70491	66 %	31 %	8.8.2011	9:59:08	53,7652	mittarit nollattu
9.8.2011	9:39:00	118,8201	8,76	5,76	79,30737	2,67682	37,38173	66 %	31 %	9.8.2011	9:39:00	8,6359	
10.8.2011	9:39:07	127,734	8,91	5,86	85,17116	2,724139	40,10587	66 %	31 %	10.8.2011	9:39:07	17,5498	
11.8.2011	9:39:11	135,6727	7,94	5,22	90,39363	2,426197	42,53206	66 %	31 %	11.8.2011	9:39:11	25,4885	
12.8.2011	9:39:17	135,909	0,24	0,16	90,54907	0,072215	42,60428	66 %	31 %	12.8.2011	9:39:17	25,7248	ei kaasuntuottoa.
13.8.2011	9:39:23	140,9631	5,05	3,32	93,87383	1,54458	44,14886	66 %	31 %	13.8.2011	9:39:23	30,7789	
14.8.2011	9:39:29	146,2483	5,28	3,48	97,35061	1,615206	45,76407	66 %	31 %	14.8.2011	9:39:29	36,0641	
15.8.2011	8:09:34	149,7898	3,78	2,71	100,0625	1,222852	46,98692	72 %	32 %	15.8.2011	8:09:34	39,6056	
16.8.2011	8:43:27	154,5668	4,67	3,35	103,4132	1,510913	48,49783	72 %	32 %	16.8.2011	8:43:27	4,777	mittarit nollattu
17.8.2011	8:43:32	160,0057	5,44	3,90	107,3177	1,760641	50,25847	72 %	32 %	17.8.2011	8:43:32	10,2159	
18.8.2011	8:43:37	164,2294	4,22	3,03	110,3498	1,367265	51,62574	72 %	32 %	18.8.2011	8:43:37	14,4396	
19.8.2011	8:13:42	165,8075	1,61	1,16	111,5068	0,52172	52,14746	72 %	32 %	19.8.2011	8:13:42	16,0177	
20.8.2011	8:13:46	166,9305	1,12	0,81	112,313	0,363534	52,51099	72 %	32 %	20.8.2011	8:13:46	17,1407	
21.8.2011	8:13:51	168,0287	1,10	0,79	113,1014	0,355501	52,86649	72 %	32 %	21.8.2011	8:13:51	18,2389	

	kgVS/d	kaasua l/kgVS	CH l/kgVS	CO2 l/kgVS
15.7.2011				
16.7.2011				
17.7.2011				
18.7.2011	0,006304			
19.7.2011	0,006331	335,5206	222,8696	112,651
20.7.2011	0,006305	703,2433	467,1295	236,1138
21.7.2011	0,00631	916,5245	608,8016	307,7229
22.7.2011	0,006417	877,8908	583,1392	294,7517
23.7.2011		540,5918	359,0882	181,5036
24.7.2011				
25.7.2011	0,004443			
26.7.2011	0,00459	760,5781	518,2655	242,3127
27.7.2011	0,004535	971,1925	661,7802	309,4123
28.7.2011	0,004576	1132,616	771,7757	360,8402
29.7.2011	0,004556	1339,647	912,8489	426,7984
30.7.2011		1765,779	1203,219	562,5597
31.7.2011				
1.8.2011	0,008348			
2.8.2011	0,008126	928,7582	635,8428	292,9154
3.8.2011	0,00841	1126,594	771,2847	355,3097
4.8.2011	0,008339	1264,303	865,5624	398,7409
5.8.2011	0,008336	1234,872	845,4136	389,4589
6.8.2011		1185,908	811,8915	374,0162
7.8.2011				
8.8.2011	0,008664			
9.8.2011	0,008578	1010,868	665,0287	308,952
10.8.2011	0,008735	1039,085	683,5924	317,5761
11.8.2011	0,008632	908,7465	597,8454	277,7407
12.8.2011	0,008707	27,37201	18,00747	8,365721
13.8.2011		580,4011	381,8338	177,3883
14.8.2011				
15.8.2011	0,00977			
16.8.2011	0,009259	477,7155	342,9644	154,6515
17.8.2011	0,009086	587,3605	421,6813	190,1471
18.8.2011	0,009584	464,8101	333,6992	150,4736
19.8.2011	0,008973	168,1501	120,7193	54,43549
20.8.2011		125,1542	89,85145	40,51635

$OLR=Q_m/d^3 \cdot VS\%/V, l=kg$
$V_{TS}=V_{laimennos} \cdot TS, \%$
$V_{maski}=V_{TS}/TS, \%$
$V_{H_2O}=V_{laimennos}-V_{maski}$

V_{TS} =maskistä saatavan kuiva-aineen tilavuus
$V_{laimennos}$ =laimennetun maskin tilavuus
$TS, \%$ =laimennetun maskin kuiva-ainepitoisuus
$TS, \%$ =laimentamattoman maskin kuiva-ainepitoisuus

Mäskien laimennus 18.7.2011 (syöte: 1. vaihe, 2. vaihe, referenssi)

Laimennettua mäskiä valmistetaan	5,0	l = kg
Laimennetun maskin kuiva-aine, %	1,50	%
Alkuperäinen kuiva-aine, %	17,36	%
Kuiva-ainetta halutaan per 5 l	0,075	l = kg
Eli kaimentamatonta mäskiä lisätään	0,432	l = kg
Vettä lisätään	4,568	l = kg

1. vaihe	$Q_m/d, g:$	465	$Q_m/5d$	2325
2. vaihe	$Q_m/d, g:$	465	$Q_m/5d$	2325
referenssi	$Q_m/d, g:$	374	$Q_m/5d$	1870
$Q_m/5d$ yhteensä, g:				6520,00

Mäskien laimennus 22.7.2011 (syöte: 1.vaihe, referenssi)

Laimennettua mäskiä valmistetaan	5,0	l = kg
Laimennetun maskin kuiva-aine, %	2,50	%
Alkuperäinen kuiva-aine, %	16,34	%
Kuiva-ainetta halutaan per 5 l	0,125	l = kg
Eli alkuperäistä mäskiä lisätään	0,765	l = kg
Vettä lisätään	4,235	l = kg

1. vaihe	$Q_m/d, g:$	465	$Q_m/5d$	2325
referenssi	$Q_m/d, g:$	374	$Q_m/5d$	1870
$Q_m/5d$ yhteensä, g:				4195,00

Mäskien laimennus 29.7.2011 (syöte: 1.vaihe, referenssi)

Laimennettua mäskiä valmistetaan	5,0	l = kg
Laimennetun maskin kuiva-aine, %	3,70	%
Alkuperäinen kuiva-aine, %	16,79	%
Kuiva-ainetta halutaan per 5 l	0,185	l = kg
Eli alkuperäistä mäskiä lisätään	1,102	l = kg
Vettä lisätään	3,898	l = kg

1. vaihe	$Q_m/d, g:$	465	$Q_m/5d$	2325
referenssi	$Q_m/d, g:$	374	$Q_m/5d$	1870
$Q_m/5d$ yhteensä, g:				4195,00

Mäskien laimennus 12.8.2011 (syöte: 1.vaihe, referenssi)

Laimennettua mäskiä valmistetaan	5,0	l = kg
Laimennetun maskin kuiva-aine, %	3,20	%
Alkuperäinen kuiva-aine, %	17,55	%
Kuiva-ainetta halutaan per 5 l	0,160	l = kg
Eli alkuperäistä mäskiä lisätään	0,911	l = kg
Vettä lisätään	4,089	l = kg

1. vaihe	$Q_m/d, g:$	465	$Q_m/5d$	2325
referenssi	$Q_m/d, g:$	374	$Q_m/5d$	1870
$Q_m/5d$ yhteensä, g:				4195,00

Syötettä tehdään 21.7 lisää riittämään viikolle 29

Laimennettua mäskiä valmistetaan	2,0	l = kg
Laimennetun maskin kuiva-aine, %	1,50	%
Alkuperäinen kuiva-aine, %	17,36	%
Kuiva-ainetta halutaan per 5 l	0,030	l = kg
Eli kaimentamatonta mäskiä lisätään	0,173	l = kg
Vettä lisätään	1,827	l = kg

Mäskien laimennus 25.7.2011 (syöte: 1.vaihe, referenssi)

Laimennettua mäskiä valmistetaan	3,3	l = kg
Laimennetun maskin kuiva-aine, %	3,20	%
Alkuperäinen kuiva-aine, %	16,34	%
Kuiva-ainetta halutaan per 5 l	0,106	l = kg
Eli alkuperäistä mäskiä lisätään	0,646	l = kg
Vettä lisätään	2,654	l = kg

1. vaihe	$Q_m/d, g:$	465	1395
referenssi	$Q_m/d, g:$	374	1122
$Q_m/3d$ yhteensä, g:		2517,00	

Mäskien laimennus 5.8.2011 (syöte: 1.vaihe, referenssi)

Laimennettua mäskiä valmistetaan	5,0	l = kg
Laimennetun maskin kuiva-aine, %	3,00	%
Alkuperäinen kuiva-aine, %	17,02	%
Kuiva-ainetta halutaan per 5 l	0,150	l = kg
Eli alkuperäistä mäskiä lisätään	0,881	l = kg
Vettä lisätään	4,119	l = kg

1. vaihe	$Q_m/d, g:$	465	2325
referenssi	$Q_m/d, g:$	374	1870
$Q_m/5d$ yhteensä, g:		4195,00	

Mäski 8.7.2011

	kuiva-aine	hehkutusjäännös				
aloitus pvm/klo	13.7.11 11:35	14.7.11 9:25				
lopetus pvm/klo	14.7.11 7:45	14.7.11 14:30				
aika, h	20,16666667	5,083333333				
T aloitus, °C	106	552				
T lopetus, °C	105	551				
malja, nro	malja, g	näytettä, g	kuiva näyte+malja, g	kuiva-ainepitoisuus	hehkutusnäyte+malja, g	hehkutus-häviö
As	65,2539	50,8578	74,0558	17,31 %	65,7066	94,86 %
Sn	65,1348	52,1805	74,2248	17,42 %	65,6	94,88 %
keskiarvo:				17,36 %	keskiarvo:	94,87 %
						VS: 16,47 %

Ympäri 13.7.2011

	kuiva-aine	hehkutusjäännös	pH: 7.514			
aloitus pvm/klo	14.7.11 17:02	15.7.11 10:30				
lopetus pvm/klo	15.7.11 8:50	15.7.11 13:12				
aika, h	15,8	2,7				
T aloitus, °C	107	552				
T lopetus, °C	103	547				
malja, nro	malja, g	näytettä, g	kuiva näyte+malja, g	kuiva-ainepitoisuus	hehkutusnäyte+malja, g	hehkutus-häviö
Z	51,322	22,6477	52,4509	4,98 %	51,7422	62,78 %
21	49,4386	23,338	50,5974	4,97 %	49,8748	62,36 %
keskiarvo:				4,97 %	keskiarvo:	62,57 %
						VS: 3,11 %

Laimennettu mäski 21.7.2011

	kuiva-aine	hehkutusjäännös				
aloitus pvm/klo	21.7.11 12:45	22.7.11 13:50				
lopetus pvm/klo	22.7.11 8:27	22.7.11 15:56				
aika, h	19,7	2,1				
T aloitus, °C	103	553				
T lopetus, °C	105	551				
malja, nro	malja, g	näytettä, g	kuiva näyte+malja, g	kuiva-ainepitoisuus	hehkutusnäyte+malja, g	hehkutus-häviö
Sn	65,1329	54,9102	66,2216	1,98 %	65,4571	70,22 %
As	65,2562	53,4539	66,3038	1,96 %	65,5686	70,18 %
keskiarvo:				1,97 %	keskiarvo:	70,20 %
						VS: 1,38 %

Laimennettu mäski 21.7.2011

	kuiva-aine	hehkutusjäännös				
aloitus pvm/klo	22.7.11 15:12	25.7.11 8:50				
lopetus pvm/klo	25.7.11 8:07	25.7.11 12:36				
aika, h	64,91666667	3,766666667				
T aloitus, °C	101	551				
T lopetus, °C	103	550				
malja, nro	malja, g	näytettä, g	kuiva näyte+malja, g	kuiva-ainepitoisuus	hehkutusnäyte+malja, g	hehkutus-häviö
21	49,4421	34,1303	50,0205	1,69 %	49,4858	92,44 %
Z	51,3202	42,1631	51,9595	1,52 %	51,3703	92,16 %
keskiarvo:				1,61 %	keskiarvo:	92,30 %
						VS: 1,48 %

Rehurejetti 8.7.2011

	kuiva-aine	hehkutusjäännös				
aloitus pvm/klo	13.7.11 11:35	14.7.11 9:25				
lopetus pvm/klo	14.7.11 7:45	14.7.11 14:30				
aika, h	20,16666667	5,083333333				
T aloitus, °C	106	552				
T lopetus, °C	105	551				
malja, nro	malja, g	näytettä, g	kuiva näyte+malja, g	kuiva-ainepitoisuus	hehkutusnäyte+malja, g	hehkutus-häviö
Ho	65,0796	53,4412	77,7086	23,63 %	65,456	97,02 %
Sb	64,0737	52,098	76,3037	23,47 %	64,436	97,04 %
keskiarvo:				23,55 %	keskiarvo:	97,03 %
						VS: 22,85 %

Laimennettu mäski 18.7.2011

	kuiva-aine	hehkutusjäännös				
aloitus pvm/klo	18.7.11 13:02	19.7.11 9:37				
lopetus pvm/klo	19.7.11 8:30	19.7.11 14:50				
aika, h	19,46666667	5,216666667				
T aloitus, °C	105	547				
T lopetus, °C	102	546				
malja, nro	malja, g	näytettä, g	kuiva näyte+malja, g	kuiva-ainepitoisuus	hehkutusnäyte+malja, g	hehkutus-häviö
As	65,2531	56,1245	66,0513	1,42 %	65,2987	94,29 %
Sn	65,1349	62,1472	66,0399	1,46 %	65,1854	94,42 %
keskiarvo:				1,44 %	keskiarvo:	94,35 %
						VS: 1,36 %

Laimentamaton mäski, otettu sulamaan 21.7

	kuiva-aine	hehkutusjäännös				
aloitus pvm/klo	22.7.11 15:06	25.7.11 8:50				
lopetus pvm/klo	25.7.11 8:07	25.7.11 12:30				
aika, h	65,01666667	3,666666667				
T aloitus, °C	103	551				
T lopetus, °C	103	550				
malja, nro	malja, g	näytettä, g	kuiva näyte+malja, g	kuiva-ainepitoisuus	hehkutusnäyte+malja, g	hehkutus-häviö
I	63,4447	52,4718	72,037	16,38 %	63,9106	94,58 %
X	64,0308	61,4533	74,0499	16,30 %	64,5786	94,53 %
keskiarvo:				16,34 %	keskiarvo:	94,56 %
						VS: 15,45 %

Laimennettu mäski 26.7.2011

	kuiva-aine	hehkutusjäännös				
aloitus pvm/klo	26.7.11 14:40	27.7.11 9:34				
lopetus pvm/klo	27.7.11 8:20	27.7.11 11:35				
aika, h	17,66666667	2,016666667				
T aloitus, °C	101	549				
T lopetus, °C	107	552				
malja, nro	malja, g	näytettä, g	kuiva näyte+malja, g	kuiva-ainepitoisuus	hehkutusnäyte+malja, g	hehkutus-häviö
Sn	65,1308	44,651	66,4778	3,02 %	65,2145	93,79 %
As	65,2514	44,3974	66,5755	2,98 %	65,3335	93,80 %
keskiarvo:				3,00 %	keskiarvo:	93,79 %
						VS: 2,81 %

Laimentamaton mäski, otettu sulamaan 27.7

	kuiva-aine	hehkutusjäännös				
aloitus pvm/klo	28.7.11 11:10	29.7.11 10:30				
lopetus pvm/klo	29.7.11 8:20	29.7.11 12:58				
aika, h	21,16666667	2,46666667				
T aloitus, °C	106	546				
T lopetus, °C	105	546				
malja, nro	malja, g	näytettä, g	kuiva näyte+ malja, g	kuiva-ainepitoisuus	hehkutus näyte+ malja, g	hehkutus-häviö
N5 3	65,0833	44,6991	72,5615	16,73 %	65,748	91,11 %
ZZ	63,4447	43,2308	70,7297	16,85 %	63,8258	94,77 %
<i>keskiarvo:</i>				16,79 %	<i>keskiarvo:</i>	92,94 %
VS: 15,61 %						

Laimentamaton mäski, otettu sulamaan 3.8

	kuiva-aine	hehkutusjäännös				
aloitus pvm/klo	4.8.11 16:00	5.8.11 10:22				
lopetus pvm/klo	5.8.11 8:35	5.8.11 12:24				
aika, h	16,58333333	2,03333333				
T aloitus, °C	104	553				
T lopetus, °C	105	553				
malja, nro	malja, g	näytettä, g	kuiva näyte+ malja, g	kuiva-ainepitoisuus	hehkutus näyte+ malja, g	hehkutus-häviö
Sn	65,1317	41,2139	72,1968	17,14 %	65,4958	94,85 %
Co	67,9295	39,3895	74,5836	16,89 %	68,2782	94,76 %
<i>keskiarvo:</i>				17,02 %	<i>keskiarvo:</i>	94,80 %
VS: 16,13 %						

Laimentamaton mäski, otettu sulamaan 3.8

	kuiva-aine	hehkutusjäännös				
aloitus pvm/klo	11.8.11 15:45	12.8.11 9:20				
lopetus pvm/klo	12.8.11 8:25	12.8.11 13:25				
aika, h	16,66666667	4,08333333				
T aloitus, °C	106	552				
T lopetus, °C	107	551				
malja, nro	malja, g	näytettä, g	kuiva näyte+ malja, g	kuiva-ainepitoisuus	hehkutus näyte+ malja, g	hehkutus-häviö
X	64,0312	55,2286	73,7706	17,63 %	64,55196	94,65 %
Co	67,9349	51,5773	76,9479	17,47 %	68,3861	94,99 %
<i>keskiarvo:</i>				17,55 %	<i>keskiarvo:</i>	94,82 %
VS: 16,65 %						

Laimennettu mäski 29.7.2011

	kuiva-aine	hehkutusjäännös				
aloitus pvm/klo	29.7.11 16:05	1.8.11 11:05				
lopetus pvm/klo	1.8.11 8:25	1.8.11 13:20				
aika, h	64,33333333	2,25				
T aloitus, °C	1053	549				
T lopetus, °C	105	547				
malja, nro	malja, g	näytettä, g	kuiva näyte+ malja, g	kuiva-ainepitoisuus	hehkutus näyte+ malja, g	hehkutus-häviö
Pb	71,9593	45,8375	73,1476	2,59 %	72,0488	92,47 %
As	65,2541	51,1437	66,976	3,37 %	65,3532	94,24 %
<i>keskiarvo:</i>				2,98 %	<i>keskiarvo:</i>	93,36 %
VS: 2,78 %						

Laimennettu mäski 4.8.2011

	kuiva-aine	hehkutusjäännös				
aloitus pvm/klo	5.8.11 14:45	8.8.11 9:05				
lopetus pvm/klo	8.8.11 8:28	8.8.11 11:31				
aika, h	65,71666667	2,43333333				
T aloitus, °C	106	553				
T lopetus, °C	102	553				
malja, nro	malja, g	näytettä, g	kuiva näyte+ malja, g	kuiva-ainepitoisuus	hehkutus näyte+ malja, g	hehkutus-häviö
X	64,03276	55,5243	65,4391	2,53 %	64,146	91,95 %
As	65,2501	44,0879	66,3466	2,49 %	65,317	93,90 %
<i>keskiarvo:</i>				2,51 %	<i>keskiarvo:</i>	92,92 %
VS: 2,33 %						

Laimennettu mäski 12.8.2011

	kuiva-aine	hehkutusjäännös				
aloitus pvm/klo	12.8.11 15:45	15.8.11 8:56				
lopetus pvm/klo	15.8.11 8:15	15.8.11 11:33				
aika, h	64,5	2,61666667				
T aloitus, °C	104	556				
T lopetus, °C	104	548				
malja, nro	malja, g	näytettä, g	kuiva näyte+ malja, g	kuiva-ainepitoisuus	hehkutus näyte+ malja, g	hehkutus-häviö
As	65,2506	44,4527	66,528	2,87 %	65,3259	94,11 %
Se	64,0752	49,8823	65,5345	2,93 %	64,1591	94,25 %
<i>keskiarvo:</i>				2,90 %	<i>keskiarvo:</i>	94,18 %
VS: 2,73 %						

Referenssi poiste 19.7

	kuiva-aine	orgaaninenaines				
aloitus pvm/klo	19.7.11 14:50	20.7.11 13:50				
lopetus pvm/klo	20.7.11 9:31	21.7.11 8:15				
aika, h	18,7	18,4				
T aloitus, °C	106	552				
T lopetus, °C	103	551				
malja, nro	malja, g	näytettä, g	kuiva näyte+ malja, g	kuiva-ainepitoisuus	hehkutus näyte+ malja, g	hehkutus-häviö
Sb	64,0717	43,7626	65,9827	4,37 %	64,807	61,52 %
						VS: 2,69 %

Referenssi poiste 25.7

	kuiva-aine	orgaaninenaines				
aloitus pvm/klo	25.7.11 12:30	26.7.11 13:20				
lopetus pvm/klo	26.7.11 8:00	26.7.11 15:27				
aika, h	19,5	2,1				
T aloitus, °C	105	544				
T lopetus, °C	107	547				
malja, nro	malja, g	näytettä, g	kuiva näyte+ malja, g	kuiva-ainepitoisuus	hehkutus näyte+ malja, g	hehkutus-häviö
TK	39,3871	12,7864	39,7789	3,06 %	39,5489	58,70 %
Z	35,2627	15,4062	35,7477	3,15 %	35,4604	59,24 %
				TS ka:	3,11 %	58,97 %
						VS ka: 1,83 %

2. vaihe poiste 25.7

	kuiva-aine	orgaaninenaines				
aloitus pvm/klo	25.7.11 12:30	26.7.11 13:20				
lopetus pvm/klo	26.7.11 8:00	26.7.11 15:27				
aika, h	19,5	2,1				
T aloitus, °C	105	544				
T lopetus, °C	107	547				
malja, nro	malja, g	näytettä, g	kuiva näyte+ malja, g	kuiva-ainepitoisuus	hehkutus näyte+ malja, g	hehkutus-häviö
M1	37,8313	12,2926	38,1715	2,77 %	37,9731	58,32 %
KGB	37,8275	14,9419	38,255	2,86 %	38,0065	58,13 %
				ka:	2,81 %	58,22 %
						VS: 1,64 %

1. vaihe poiste 2.8

	kuiva-aine	orgaaninenaines				
aloitus pvm/klo	2.8.11 10:55	26.7.11 9:50				
lopetus pvm/klo	3.8.11 8:50	26.7.11 13:21				
aika, h	21,9	3,5				
T aloitus, °C	102	553				
T lopetus, °C	102	549				
malja, nro	malja, g	näytettä, g	kuiva näyte+ malja, g	kuiva-ainepitoisuus	hehkutus näyte+ malja, g	hehkutus-häviö
Lulo	37,4887	6,4207	37,6483	2,49 %	37,5325	72,56 %
O	37,7608	7,9416	37,9582	2,49 %	37,8143	72,90 %
				TS ka:	2,49 %	72,73 %
						VS: 1,81 %

2. vaihe poiste 19.7

	kuiva-aine	orgaaninenaines				
aloitus pvm/klo	19.7.11 14:50	20.7.11 13:50				
lopetus pvm/klo	20.7.11 9:31	21.7.11 8:15				
aika, h	18,7	18,4				
T aloitus, °C	106	552				
T lopetus, °C	103	551				
malja, nro	malja, g	näytettä, g	kuiva näyte+ malja, g	kuiva-ainepitoisuus	hehkutus näyte+ malja, g	hehkutus-häviö
Ho	65,0835	49,4723	67,1947	4,27 %	65,8957	61,53 %
						VS: 2,63 %

1. vaihe poiste 25.7

	kuiva-aine	orgaaninenaines				
aloitus pvm/klo	25.7.11 9:12	26.7.11 8:36				
lopetus pvm/klo	26.7.11 8:00	26.7.11 11:15				
aika, h	22,8	2,7				
T aloitus, °C	105	548				
T lopetus, °C	106	547				
malja, nro	malja, g	näytettä, g	kuiva näyte+ malja, g	kuiva-ainepitoisuus	hehkutus näyte+ malja, g	hehkutus-häviö
TPS	36,1838	5,7153	36,2744	1,59 %	36,2188	61,37 %
HK	35,4318	4,5651	35,533	2,22 %	35,4903	42,19 %
				TS ka:	1,90 %	51,78 %
						VS: 0,98 %

Referenssi poiste 2.8

	kuiva-aine	orgaaninenaines				
aloitus pvm/klo	2.8.11 14:32	3.8.11 13:30				
lopetus pvm/klo	3.8.11 8:50	3.8.11 15:31				
aika, h	18,3	2,0				
T aloitus, °C	102	549				
T lopetus, °C	102	550				
malja, nro	malja, g	näytettä, g	kuiva näyte+ malja, g	kuiva-ainepitoisuus	hehkutus näyte+ malja, g	hehkutus-häviö
Pb	71,9566	25,0805	72,5097	2,21 %	72,1906	57,69 %
ZZ	63,447	32,2561	64,1648	2,23 %	63,7463	58,30 %
				TS ka:	2,22 %	58,00 %
						VS ka: 1,28 %

2. vaihe poiste 2.8

	kuiva-aine	orgaaninenaines				
aloitus pvm/klo	2.8.11 14:32	3.8.11 13:30				
lopetus pvm/klo	3.8.11 8:50	3.8.11 15:31				
aika, h	18,3	2,0				
T aloitus, °C	102	549				
T lopetus, °C	102	550				
malja, nro	malja, g	näytettä, g	kuiva näyte+ malja, g	kuiva-ainepitoisuus	hehkutus näyte+ malja, g	hehkutus-häviö
NS3	65,0806	27,6195	65,6417	2,03 %	65,3332	54,98 %
As	65,2536	21,6136	65,7376	2,24 %	65,477	53,84 %
				ka:	2,14 %	54,41 %
						VS: 1,16 %

Referenssi poiste 9.8

	kuiva-aine	orgaaninenaines				
aloitus pvm/klo	9.8.11 12:44	10.8.11 11:22				
lopetus pvm/klo	10.8.11 8:25	10.8.11 13:28				
aika, h	19,7	2,1				
T aloitus, °C	103	549				
T lopetus, °C	108	551				
malja, nro	malja, g	näytettä, g	kuiva näyte+malja, g	kuiva-ainepitoisuus	hehkutusnäyte+malja, g	hehkutus-häviö
Pb	71,956	43,2782	72,8191	1,99 %	72,312	58,75 %
III	37,7604	22,4456	38,2238	2,06 %	37,9489	59,32 %
			TS ka:	2,03 %	ka:	59,04 %
					VS ka:	1,20 %

1. vaihe poiste 9.8

	kuiva-aine	orgaaninenaines				
aloitus pvm/klo	9.8.11 9:00	10.8.11 8:54				
lopetus pvm/klo	10.8.11 8:25	10.8.11 11:18				
aika, h	23,4	2,4				
T aloitus, °C	106	553				
T lopetus, °C	108	551				
malja, nro	malja, g	näytettä, g	kuiva näyte+malja, g	kuiva-ainepitoisuus	hehkutusnäyte+malja, g	hehkutus-häviö
Q3	36,1189	7,3939	36,3058	2,53 %	36,1662	74,69 %
T	36,0875	7,1799	36,2673	2,50 %	36,1335	74,42 %
			TS ka:	2,52 %	ka:	74,55 %
					VS:	1,88 %

2. vaihe poiste 9.8

	kuiva-aine	orgaaninenaines				
aloitus pvm/klo	9.8.11 12:44	10.8.11 11:22				
lopetus pvm/klo	10.8.11 8:25	10.8.11 13:28				
aika, h	19,7	2,1				
T aloitus, °C	103	549				
T lopetus, °C	108	551				
malja, nro	malja, g	näytettä, g	kuiva näyte+malja, g	kuiva-ainepitoisuus	hehkutusnäyte+malja, g	hehkutus-häviö
ZZ	63,4464	46,8702	64,2191	1,65 %	63,7971	54,61 %
NS3	65,0887	42,7358	65,7954	1,65 %	65,4125	54,18 %
			ka:	1,65 %	ka:	54,40 %
					VS:	0,90 %

Referenssi poiste 16.8

	kuiva-aine	orgaaninenaines				
aloitus pvm/klo	16.8.11 11:10	17.8.11 11:45				
lopetus pvm/klo	17.8.11 8:33	17.8.11 13:45				
aika, h	21,4	2,0				
T aloitus, °C	101	553				
T lopetus, °C	102	552				
malja, nro	malja, g	näytettä, g	kuiva näyte+malja, g	kuiva-ainepitoisuus	hehkutusnäyte+malja, g	hehkutus-häviö
Se	64,0732	32,0995	64,5974	1,63 %	64,3188	53,15 %
ZZ	63,4305	33,974	63,9863	1,64 %	63,6831	54,55 %
			TS ka:	1,63 %	ka:	53,85 %
					VS ka:	0,88 %

1. vaihe poiste 16.8

	kuiva-aine	orgaaninenaines				
aloitus pvm/klo	16.8.11 9:10	17.8.11 9:30				
lopetus pvm/klo	17.8.11 8:33	17.8.11 11:45				
aika, h	23,4	2,3				
T aloitus, °C	102	556				
T lopetus, °C	102	553				
malja, nro	malja, g	näytettä, g	kuiva näyte+malja, g	kuiva-ainepitoisuus	hehkutusnäyte+malja, g	hehkutus-häviö
Hr	35,4607	6,2785	35,662	3,21 %	35,5018	79,58 %
Tp	36,4767	7,281	36,6461	2,33 %	36,5226	72,90 %
			TS ka:	2,77 %	ka:	76,24 %
					VS:	2,11 %

2. vaihe poiste 16.8

	kuiva-aine	orgaaninenaines				
aloitus pvm/klo	16.8.11 11:10	17.8.11 11:45				
lopetus pvm/klo	17.8.11 8:33	17.8.11 13:45				
aika, h	21,4	2,0				
T aloitus, °C	101	553				
T lopetus, °C	102	332				
malja, nro	malja, g	näytettä, g	kuiva näyte+malja, g	kuiva-ainepitoisuus	hehkutusnäyte+malja, g	hehkutus-häviö
As	65,2499	39,2008	65,8321	1,49 %	65,5403	50,12 %
NS3	65,0775	41,0771	65,6823	1,47 %	65,3708	51,50 %
			ka:	1,48 %	ka:	50,81 %
					VS:	0,75 %

pvm	pH poiste 1. vaihe	pH poiste 2. vaihe	pH poiste referenssi	pH syöte 1. vaihe	pH syöte 2. vaihe	pH syöte referenssi	T (reaktori, °C), 1. vaihe	T (reaktori, °C), 2. vaihe	T (reaktori, °C), referenssi
18.7.2011				3,473	3,473	3,473	36,2	36,3	36,2
19.7.2011		7,445	7,555	3,071	6,729	6,729			
20.7.2011	7,421	7,501	7,526						
22.7.2011	6,959	7,618	7,686	6,991	6,991	63991			
25.7.2011				6,624		6,624			
26.7.2011	6,364	7,736	7,676	6,802	6,364	6,802			
27.7.2011							36,4	36,3	36,3
28.7.2011	5,894	7,69	7,581	6,749	5,894	6,749			
1.8.2011	5,693	7,676	7,684	6,331	5,693	6,331			
2.8.2011	5,607	7,738	7,558	6,394	5,607	6,394			
4.8.2011	5,651	7,672	7,621	6,787	5,651	6,787			
8.8.2011							36,3	36,4	36,3
9.8.2011	5,927	7,84	7,647	6,645	5,927	6,645			
11.8.2011	5,896	7,575	7,635	6,958	5,896	6,958			
15.8.2011							36,2	36,3	36,4
16.8.2011	5,95	7,535	7,554	6,445	5,95	6,445			
18.8.2011	5,834	7,213	7,45	6,874	5,834	6,874			
19.8.2011	5,976	7,183	7,316	7,107	5,976	7,107			