

Aku Savolainen

Syötteen metaanintuotantopotentiaalin määrittäminen AMPTS II -laitteistolla

Syötteen metaanintuotantopotentiaalin määrittäminen AMPTS II -laitteistolla

Aku Savolainen
Opinnäytetyö
Kevät 2016
Maaseutuelinkeinojen tutkinto-ohjelma
Oulun ammattikorkeakoulu

TIIVISTELMÄ

Oulun ammattikorkeakoulu
Maaseutuelinkeinojen tutkinto-ohjelma

Tekijä: Aku Savolainen

Opinnäytetyön nimi: Syötteen biokaasupotentiaalin määrittäminen AMPTS II -laitteistolla

Työn ohjaaja: Mikko Aalto

Työn valmistumislukukausi: Kevät 2016

Sivumäärä: 57 + 3

Tämän opinnäytetyön tarkoituksena on tuottaa tutkimustuloksia eräiden syötteiden ominaisuuksista biokaasun tuotantoa ja hyödyntämistä ajatellen. Työ koostuu kirjallisuudesta kerätystä tietopohjasta, joka käsittelee biokaasun tuottamiseen käytettäviä syötteitä ja biokaasun tuotantoon liittyvää tekniikkaa, sekä käytännön kokeesta, jossa biokaasua tuotetaan AMPTS II -laitteistolla. Työn tuloksia käytetään liminkalaisen Jahotec Oy:n biokaasulaitoksen toiminnan tehostamisessa ja markkinoinnissa.

Orgaaniset aineet hajoavat hapettomissa olosuhteissa tuottaen biokaasua, joka on parhaimmillaan täysin hiilidioksidineutraali uusiutuva energianlähde. Kaikki syötteet eivät kuitenkaan tuota yhtä paljon kaasua samassa ajassa ja useiden syötteiden koko metaanipotentiaali saadaan hyödynnettyä vasta mädätettäessä niitä yhdessä muiden syötteiden kanssa. Biokaasureaktorin tehokkaan käytön kannalta on tärkeää tiedostaa erilaisten syötteiden ominaisuudet.

Yhdyskuntalietteen, teurasjätteiden, kalan ja karjanlannan hajoamista anaerobisissa olosuhteissa arvioitiin 17 päivää (neljän näytteen osalta 36 päivää) kestäneen kokeen perusteella. Koe toteutettiin mädättämällä teurasjätteitä, kalaa, yhdyskuntalietettä ja karjanlantaa biokaasureaktorista otettuun mädätysjäännökseen sekoitettuna ruotsalaisen Bio Process Control Ab:n AMPTS II -laitteistolla Oulun ammattikorkeakoulun laboratoriossa. Kokeen tuloksia on verrattu alan julkaisuihin ja syötteistä saatavaa energiamäärää on arvioitu laskennallisesti.

Korkeimmat metaanimäärät saatiin yhdyskuntalietettä, karjanlantaa ja teurasjätteitä sekä yhdyskuntalietettä, karjanlantaa ja kalaa sisältävistä syöteseoksista, jotka tuottivat metaania 63 – 110 m³/1000 kg syötettä. Pelkkä yhdyskuntaliete tuotti metaania 45 – 67 m³/1000 kg syötettä, ja yhdyskuntalietteestä, teurasjätteestä ja kalasta koostuvat seokset 29 – 51 m³/1000 kg syötettä.

Koe suunniteltiin kiireellä ja yrityksen tarpeet huomioon ottaen, joten yksittäisten syötteiden ominaisuuksia on vaikea arvioida kokeen tulosten perusteella. Jatkotutkimuksissa olisi hyvä järjestää kokeita, joissa tarkastellaan yksittäisten syötteiden metaanintuotantopotentiaaleja sekä yhteismädätyksen vaikutusta syötteen metaanintuotantopotentiaaliin. Työn loppuosan johtopäätöksissä on esitetty myös parannusehdotuksia AMPTS II -laitteistoon reaktoripullojen sekoituslaitteiston ja kaasun koostumuksen mittauksen osalta.

Asiasanat: Biokaasu, anaerobinen hajoaminen, AMPTS II, yhteiskäsittelylaitos, teurasjäte, kala, karjanlanta, yhdyskuntaliete.

ABSTRACT

Oulu University of Applied Sciences
Degree programme in agricultural and rural industries

Author: Aku Savolainen

Title of thesis: Determining the methane potential of certain feedstocks with the AMPTS II equipment

Supervisor: Mikko Aalto

Term and year when the thesis was submitted: Spring 2016 Number of pages: 57 + 3

The purpose of this thesis is to provide experimental data about the qualities of certain feedstocks considering the production and utilization of biogas. The thesis consists of a theoretical part and an experimental part. The theoretical part contains enough knowledge for one to understand the complexity of the chemistry and physics behind anaerobic digestion and a short insight on the technology of utilizing biogas. The experimental part is a laboratory test in which biogas is produced with an automatic methane potential test system (AMPTS II). The results are used to enhance the utilization of a biogas plant owned by a Finnish company.

Organic matter can be digested in anaerobic conditions to produce biogas which at best can be a fully carbon neutral renewable fuel. All feedstocks do not produce the same amount of biogas in the same time and the whole methane potential of many feedstocks cannot be fully utilized without co-digestion with other kinds of feedstocks. Acknowledging the characteristics of different types of feedstocks is essential when the goal is to run a biogas reactor efficiently.

The degradation of sewage sludge, slaughterhouse waste, fish and cattle manure was analyzed after a 17-day period of anaerobic digestion using the AMPTS II equipment in the laboratory of Oulu University of Applied Sciences. Four reactor bottles were left to continue the digestion for 36 days. The different mixtures digested in the test consisted of the feedstocks and digestate from an active biogas plant. The results of the test were compared to the values given in various publications and the energy obtainable from the feedstocks was calculated.

The highest amounts of methane, 63 – 110 m³/1000 kg of feedstock, were produced by the feedstock mixture that consisted of sewage sludge, cattle manure and slaughterhouse waste and the mixture that consisted of sewage sludge, cattle manure and fish. The methane amount produced by sewage sludge was 45 – 67 m³/1000 kg of feedstock and the methane amount produced by the mixtures consisting of sewage sludge, slaughterhouse waste and fish was 29 – 51 m³/1000 kg of feedstock.

The experiment was planned in a hurry which had an undesirable effect on the quality and the comparability of the results. Future experiments should focus more on individual feedstocks and the effects of co-digestion on those feedstocks. The conclusions in the end of this thesis also include ideas for developing the AMPTS II equipment such as a better mixing system for the reactors and a unit for measuring the consistency of the gas.

Keywords: Biogas, anaerobic digestion, AMPTS II, co-digestion, slaughterhouse waste, fish, cattle manure, sewage sludge

1.1.1.1 SISÄLLYS

1	JOHDANTO.....	7
2	BIOKAASU	8
2.1	Biokaasun muodostuminen.....	9
2.1.1	Mätänemisen eli anaerobisen hajoamisen vaiheet	9
2.1.2	Lämpötila	11
2.1.3	pH-arvo.....	12
2.1.4	Ravinteet.....	13
2.1.5	Inhibitiot	14
2.2	Syötteet.....	14
2.2.1	Hygienia.....	15
2.2.2	Koostumus.....	16
2.2.3	Kaasuntuotantopotentiaali	17
2.3	Tekniikka.....	21
2.3.1	Märkämädätyslaitokset.....	22
2.3.2	Kuivämädätyslaitokset.....	23
2.3.3	Yhteiskäsittelylaitokset ja kaatopaikkojen kaasun talteenotto.....	24
2.3.4	Biokaasun käyttö	25
2.3.5	Laitoksen mitoitus.....	26
3	BIOKAASUPOTENTIAALIN MÄÄRITYSKOE	30
3.1	Kokeessa käytetyt syötteet	30
3.2	Syötteiden kuiva-ainemäärän ja niiden sisältämän poltettaessa haihtuvan orgaanisen aineen (Volatile Solids) määrän määrittäminen.....	31
3.3	Syötteiden pH-arvon määrittäminen.....	32
3.4	Syötteiden mädättäminen AMPTS II – laitteella	33
3.4.1	Laitteiston kokoonpano.....	33
3.4.2	A-sarjan syötteet.....	34
3.4.3	B-sarjan syötteet.....	38
4	TULOKSET	40

4.1	Syötteiden kuiva-ainemäärän (TS) ja niiden sisältämien poltettaessa haihtuvien kiinteiden aineiden (VS) määrän määrittäminen	40
4.2	Syötteiden pH-arvon määrittäminen.....	41
4.3	Syötteiden mädättäminen AMPTS II – laitteella	41
5	TULOSTEN KÄSITTELY	46
5.1	Syötteiden kuiva-ainepitoisuus ja pH	46
5.2	Syötteiden laskennalliset arvot.....	47
5.3	Syöteseokset yhteiskäsittelylaitoksen syötteenä.....	51
6	JOHTOPÄÄTÖKSET	54
	LÄHTEET	58
	LIITTEET	61

1 JOHDANTO

Globaalit energiamarkkinat ovat muuttumassa ympäristöystävällisempään suuntaan, mikä synnyttää tarpeen energian tuotanto- ja jakeluketjujen, kuten energiamarkkinoidenkin muutoksille. Euroopan Unionin jäsenmaat sopivat, että kasvihuonekaasupäästöjä vähennetään vuoteen 2030 mennessä 40 % vuoden 1990 tasosta ja, että 2030 käytetystä energiasta 27 % olisi uusiutuvaa. Uudesta ilmastositoumuksesta on sovittu vuoden 2015 lopulla Pariisissa. Suomessa käytetystä energiasta 31 % oli uusiutuvaa vuonna 2013 (Motiva Oy 2009).

Energiamarkkinat ovat Suomessa, kuten monessa muussakin maassa, muutaman suuren toimijan hallitsemat, eivätkä energiamarkkinat noudata normaaleja vapaan markkinatalouden sääntöjä. Energian hintaan vaikuttavat kysynnän ja tarjonnan lisäksi usein lait ja asetukset, joten tuotetusta energiasta voi olla vaikeaa saada laitoksen toiminnan kannalta riittävän suuri hinta. Tämä tekee pienten toimijoiden markkinoille pääsyn vaikeaksi.

Biokaasu on uusiutuva polttoaine, jota tuottamalla pystytään hyödyntämään tuotteita, jotka muutoin olisivat jätteitä, joiden käsittelystä aiheutuu vain kuluja. Anaerobisen hajoamisen avulla esimerkiksi lannasta, teurasjätteistä ja kotitalouksien biojätteistä voidaan hyötyä niistä syntyvää kaasua polttamalla ja käyttämällä mädätysjäännöstä sen jälkeen esimerkiksi pellolla lannoitteena. Kaasua voidaan käyttää pienimuotoisestikin sähkön ja lämmön tuotannossa. Biokaasulaitoksia valmistuu Suomessa koko ajan kiihtyvällä tahdilla, mutta suurten investointikustannusten ja investoinnin pitkän kuoleentumisajan vuoksi kovin pieniä laitoksia ei kannata rakentaa.

Jotta biokaasulaitoksia saadaan hyödynnettyä tulevaisuudessa tehokkaammin, on tärkeää pystyä hyödyntämään mahdollisimman laajaa syötevalikoimaa. Peltopinta-ala on Suomessa rajoitettu, joten energiakasvien viljely ruoan- ja rehuntuotantoon varatuilla lohkoilla ei ole laajassa mittakaavassa mahdollista. Uusien syötteiden soveltuvuutta biokaasun tuotantoon voidaan testata laboratoriossa usealla eri tavalla ilman, että aiheutetaan turhaa kaasuntuotannon alenemista toiminnassa olevilla laitoksilla. Tämän opinnäytetyön tarkoituksena on tuottaa tutkimustuloksia eräiden syötteiden yhteismädätyksestä. Tuloksia käytetään liminkalaisen Jahotec Oy:n toiminnan ja markkinoinnin tehostamisessa.

2 BIOKAASU

Orgaanisen aineksen hajotessa bakteerien vaikutuksesta hapettomissa olosuhteissa syntyy biokaasua, jota voidaan käyttää polttoaineena ajoneuvoissa, sekä sähkön- ja lämmöntuotannossa. Sitä syntyy luonnollisesti esimerkiksi soissa, vesistöissä ja eläinten elimistössä, mutta sitä voidaan myös tuottaa reaktoreissa tai kerätä esimerkiksi kaatopaikoilta. Biokaasu on hiilidioksidineutraali, uusiutuva polttoaine. (Suomen biokaasuyhdistys, hakupäivä 30.3.2015.)

Biokaasu sisältää syntyvästä ja syötteestä riippuen 50 – 75 % metaania, 25 – 50 % hiilidioksidia ja n. 2 – 8 % muita kaasuja, kuten typpeä ja happea sekä rikki- ja vety-yhdisteitä. Biokaasu voidaan jalostaa edelleen poistamalla siitä epäpuhtaudet nk. biometaaniksi, jota voidaan käyttää kuten maakaasua. Biometaani on ainoa uusiutuva polttoaine, jota voidaan käyttää korvaamaan fossiilista maakaasua, mikä osaltaan auttaa ratkaisemaan ajankohtaisia ongelmia sähkön, lämmön ja liikennepolttoaineen kestävässä tuotannossa. Metaani on jopa 20 kertaa hiilidioksidia voimakkaampi kasvihuonekaasu, joten sen ottaminen talteen kaatopaikoilta ja vuotojen estäminen biokaasureaktoreista on ilmaston lämpenemisen kannalta tärkeää. Biokaasusta jalostetun metaanin polttamisesta syntyneet hiilidioksidipäästöt ovat kompensoituneet kaasun lähteenä olleen biomassan kasvaessa. (Da Costa Gomez 2013, 2 – 3.) Metaanin energiasisältö on 10 kWh/m³, joka vastaa yhtä litraa kevyttä polttoöljyä. Biokaasun metaanipitoisuuden vaihdellessa 50 – 75 % 1 m³ biokaasua sisältää 5,0 – 7,5 kWh energiaa. (Motiva Oy 2013, 25.)

Suomessa biokaasua tuotetaan vielä suhteellisen pienimuotoisesti. *Itä-Suomen yliopiston biokaasulaitosrekisteri nro 18* kuvaa suomen biokaasualan tilaa elokuussa 2015 ja sen mukaan Suomessa tuotettiin vuonna 2014 155,5 miljoonaa m³ biokaasua, josta saatiin hyödynnettyä 84,5 %. Energiämäärässä mitattuna kaasusta tuotettiin lämpöä 454,7 GWh, sähköä 158,6 GWh ja 101,0 GWh poltettiin ylijäämäpoltossa. Kaasusta hyödynnetty energiamäärä 613,3 GWh vastaa n. 0,5 % Suomen uusiutuvan energian tuotannosta. (Huttunen & Kuittinen 2015, 27.)

2.1 Biokaasun muodostuminen

Biokaasu sisältää syntyvästä ja syötteestä riippuen 50 – 75% metaania, 25 – 50 % hiilidioksidia ja 2 – 8 % muita kaasuja, kuten typpeä, happea ja rikki- ja vety-yhdisteitä. Biokaasun muodostuminen vaatii hapettomat eli anaerobiset olosuhteet, tasaisen lämpötilan, optimaalisen pH:n ja optimaaliset ravinneolosuhteet hajottajabakteereille. (Da Costa Gomez 2013, 2 – 3.)

Orgaanisen aineksen hajoaminen ja biokaasun muodostuminen tapahtuu useassa yhtäaikaishu prosessissa ja mätänemisen mahdollistavat anaerobisiin olosuhteisiin sopeutuneet bakteerit, jotka eivät siedä happea. Mätänemiseen osallistuvat bakteerit ovat erikoistuneet käyttämään hyödykseen mätänemisen eri vaiheiden aineenvaihduntatuotteita, joten kukin bakteeriryhmä tarvitsee hiukan erilaiset olosuhteet. Metaanintuottajabakteerit ovat kuitenkin energiantuotannon näkökulmasta tärkeimmässä roolissa, joten biokaasureaktorin olosuhteet pyritään järjestämään mahdollisimman edullisiksi niille. (Motiva Oy 2013, 5.)

Biokaasureaktorista mädätyksen jälkeen saatu mädätysjännös voidaan käyttää esimerkiksi pelloilla maanparannusaineena, sillä anaerobisen hajotuksen jälkeen esimerkiksi lannan ravinteet ja humus ovat edelleen läsnä. Anaerobinen hajotusprosessi tekee syötteestä hygieenisempää ja hajuttomampaa sekä joissakin tapauksissa juoksevampaa, mikä helpottaa sen hyötykäyttöä. (Twidell & Weir 2006, 379.)

2.1.1 Mätänemisen eli anaerobisen hajoamisen vaiheet

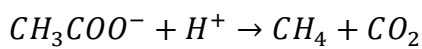
Mädätettävä syöte koostuu yleensä pääosin hiilihydraateista, proteiineista ja lipideistä. **Hydrolyysissä** (liukoistuminen) hiilihydraatit pilkkoutuvat sokereiksi, proteiinit aminohapoiksi ja lipidit pitkäketjuisiksi rasvahapoiksi. Tässä vaiheessa syntyy myös vetyä ja vettä sekä aminohapoista ja muista typpiyhdisteistä muodostuu ammoniakkaa, joka liukenee reaktorinesteeseen. Hydrolyysi vaatii syötteeltä yli 50 % vesipitoisuuden.

Asidogeneesissä (happokäyminen) sokereista, proteiineista ja rasvahapoista muodostuu karboksyylihappoja kuten etikkahappoa ja voi-happoa ja propaanihappoa, jotka hajoavat **asetogeneesissä** (etikkahappokäyminen) asetaatti-ioneiksi, vedyksi ja hiilidioksidiksi. Hapot ja vety nostavat

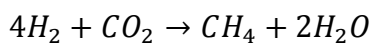
reaktorin happamuutta, mikä inhiboi eli estää joidenkin mädättäjäbakteerien toimintaa, joten on tärkeää, että niiden synty on tasapainossa seuraavan vaiheen kanssa, jossa ne muuttuvat edelleen muiksi aineiksi.

Metanogeneesissä (metaanikäyminen) syntyy metaania asetiklastisesti eli asetaatti-ionien ja vetyionien välisessä reaktiossa sekä hydrogenotrofisesti eli vedyn ja hiilidioksidin välisessä reaktiossa. Asetiklastinen reaktio tuottaa n. 70 % ja hydrogenotrofinen reaktio n. 30 % metaanista.

Asetiklastinen reaktio:

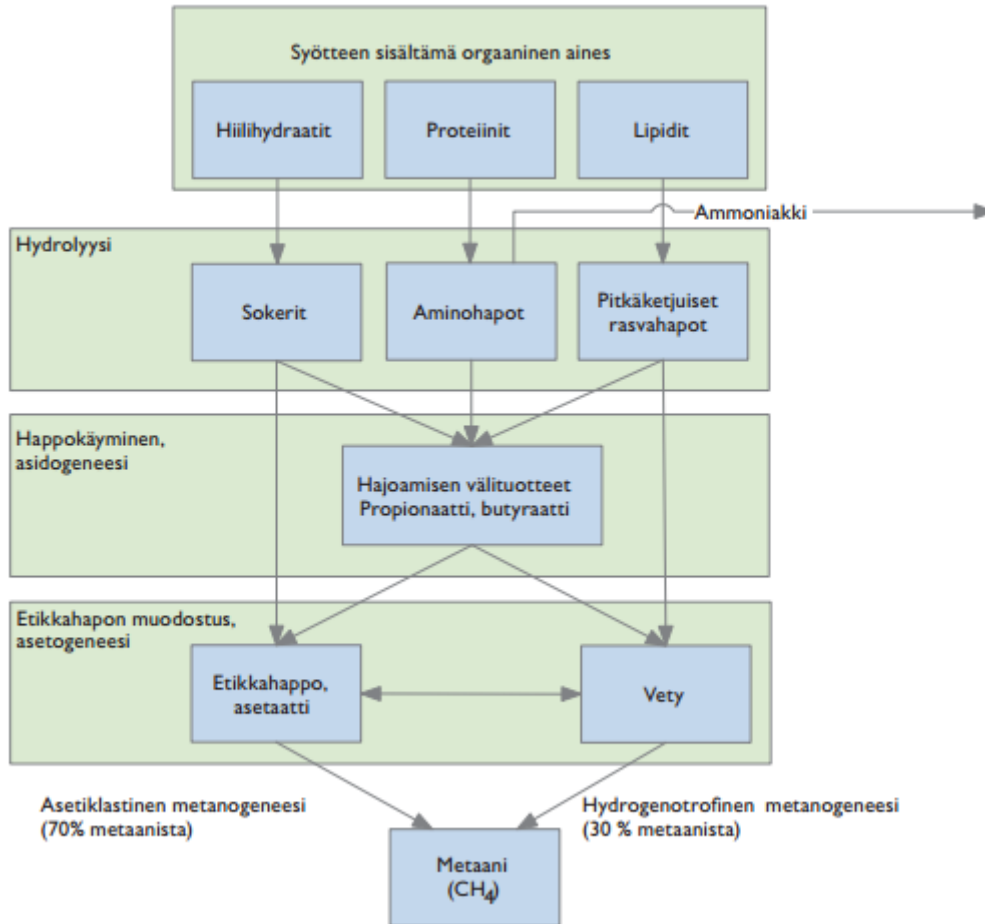


Hydrogenotrofinen reaktio:



Syötteen sisältämät sulfaatit pelkistyvät mätänemisreaktiossa haiseviksi ja korrosoiviksi rikkivedyiksi (Lampinen 2004, 1 – 2.) Anaerobisen hajoamisreaktion vaiheet on kuvattu kuviossa 1.

Biokaasureaktoreissa anaerobisen hajoamisen kaikki vaiheet tapahtuvat yleensä yhdessä säiliössä (yksivaiheinen reaktori), mutta hajoamisen vaiheet voidaan jakaa myös useammassa säiliössä tapahtuviksi. Tämä tekee mädätysprosessin hallinnasta vaikeampaa, eivätkä tällaiset ns. kaksivaiheiset reaktorit ole yleistyneet. Mädätysjäännöksessä syntyvän metaanin talteenotto jälkimädätys säiliöstä on tärkeää, jotta syötteen kaasuntuotantopotentiaali saadaan hyödynnettyä mahdollisimman hyvin, eikä metaania pääse ilmakehään. (Luostarinen 2016, 88 – 89.)



KUVIO 1. Yksinkertaistettu kaavio anaerobisen hajoamisen prosesseista (Latvala 2009, 30)

2.1.2 Lämpötila

Mädättäjäbakteerit voidaan jakaa niille optimaalisen toimintalämpötilan mukaan kolmeen ryhmään. **Psykrofiiliset** bakteerit toimivat 0 – 25 °C lämpötilassa tuottaen metaania hitaasti ja pieniä määriä. Mädätyslaitoksen toiminta ei vähäisestä kaasun määrästä johtuen ole kannattavaa tällä lämpötila-alueella. Psykrofiilistä metaanintuottoa tapahtuu soissa, vesistöjen pohjassa sekä lämmittämättömissä eloperäisen jätteen säilöntäpaikoissa, kuten kaatopaikoilla ja maatalojen lietesäiliöissä. **Mesofiiliset** bakteerit toimivat 32 – 42 °C lämpötilassa ja suuri osa biokaasulaitoksista toimii tällä lämpötila-alueella. Mesofiilinen prosessi on vakaa ja sen kaasuntuotanto on verrattain suurta. Suurimmillaan kaasuntuotanto on **termofiilisessä** prosessissa, jossa lämpötila vaihtelee 50 – 60 °C välillä. Näin korkean lämpötilan ylläpitäminen vaatii hyvin eristetyn reaktorin sekä paljon lämmitysenergiaa. Termofiilinen prosessi on mesofiilistä prosessia alttiimpi häiriöille,

johtuen tällä lämpötila-alueella toimivien bakteerien pienemmästä määrästä, mutta vastavuoroisesti syötteet mätänevät nopeammin ja kokonaisvaltaisemmin. (Motiva Oy 2013, 5.)

Lämpötilan nopeat vaihtelut reaktorissa voivat pysäyttää mätänemisprosessin, jos bakteerit eivät ehdi sopeutumaan uuteen lämpötilaan. Biokaasureaktorin tehokkaan toiminnan kannalta absoluuttista lämpötilaa tärkeämpää onkin pitää lämpötilan vaihtelut mahdollisimman vähäisenä. Mätänemisprosessi voi aiheuttaa reaktorin lämpötilan nousun itsestään varsinkin, jos reaktoriin syötetään paljon hiilihidraatteja sisältävää syötettä, joten on tärkeää tarkkailla reaktorin lämpötilaa ja suunnitella erilaisten syötteiden käyttö tarkasti. (Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe 2010, 23 – 24.)

2.1.3 pH-arvo

Mätänemisen eri vaiheisiin osallistuvat bakteerit tarvitsevat erilaiset happamuusolosuhteet. Hydrolyysiin ja asidogeneesiin osallistuvat bakteerit toimivat tehokkaimmin pH-alueella 5,2 – 6,3, kun taas etikkahappoa ja metaania muodostavat bakteerit tarvitsevat korkeamman pH-arvon 6,5 – 8,0. Monivaiheisessa reaktorissa pH-arvo voidaan saada asettumaan niin, että yhdessä säiliössä pH on matalampi ja seuraavassa korkeampi, jolloin reaktiot jakautuvat eri säiliöiden välille, mutta yhdestä suuresta säiliöstä koostuvassa reaktorissa pH tulisi pitää neutraalina. Tällöin metaanintuottajabakteerit toimivat tehokkaasti ja hydrolyysiin ja asidogeneesiin osallistuvien bakteerien toiminta hidastuu vain hiukan.

Happamuuden lisääntymistä voi aiheuttaa liian nopea syötteen syöttäminen tai metanogeenin estyminen. Liian nopeassa syötössä asidogeenin tuottamat aineet happamoittavat reaktorinesteen, jolloin metanogeeni estyy liian alhaisen pH:n takia. Jos metanogeeni hidastuu esimerkiksi äkillisen happaman syötteen lisäyksen vuoksi, voivat asidogeenin tuotteet aiheuttaa pH:n romahtamisen edelleen, mikä voi johtaa koko mätänemisprosessin pysähtymiseen. Myös liiallinen ammoniakkin kertyminen voi hidastaa tai pysäyttää prosessin. (Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe 2010, 24.)

2.1.4 Ravinteet

Mädättäjäbakteerit tarvitsevat sopivassa suhteita ravinteita, jotta metaanintuotanto reaktorissa olisi mahdollisimman tehokasta. Ensisijaisen tärkeää on hiilen, typen, fosforin ja rikin sopiva suhde syötteessä, mutta myös hivenaineita, kuten kobolttia, nikkeliä, molybdeeniä, seleeniä, mangaania, rautaa ja magnesiumia tarvitaan. Sopiva ravinteiden suhdeluku reaktorissa hiilen, typen, fosforin ja rikin osalta on 600:15:5:3. (Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe 2010, 24.)

Syötteiden sisältämän hiilen ja typen optimaalinen suhde (C:N) on 10 – 30:1. Liian suuri hiilen määrä suhteessa typpeen aiheuttaa syötteen hajoamisasteen alenemista, kun taas liika typpi mahdollistaa liiallisen ammoniakkin muodostumisen. Eräiden syötteiden C:N -suhdetta on kuvattu taulukossa 1. Rikkiä tarvitaan aminohappoihin ja fosforyyhdisteet ovat välttämättömiä ATP:n (adenosiininitrifosfaatti) ja NADP:n (nikotiiniamidiadeniinidinukleotidifosfaatti) muodostumisen kannalta. ATP ja NADP ovat tärkeitä reaktioiden energiatalouden kannalta. (Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe 2010, 24 – 25.)

TAULUKKO 1. Eräiden syötteiden C:N –suhteet (Da Costa Gomez 2013, 21)

Syöte	C:N
Sian lietelanta	7
Lehmän lietelanta	13
Kanan lanta	7
Olki	90
Nurmisäilörehu	17

Hivenaineita reaktorissa on usein tarpeeksi, varsinkin jos syötteenä käytetään eläinperäistä biomassaa, mutta käytettäessä pelkästään energiakasveja, kuten esimerkiksi Saksan monissa laitoksissa toimitaan, joudutaan reaktoriin lisäämään hivenaineita erikseen esimerkiksi rautasuolojen muodossa. (Motiva Oy 2013, 6 – 7.)

2.1.5 Inhibitiot

Reaktorin toiminta voi hidastua tai pysähtyä useista syistä ja monissa tilanteissa yhden reaktion hidastuminen aiheuttaa ketjureaktion, joka voi nopeasti pysäyttää mätänemisprosessin. Laitoksen jatkuva tarkkailu on tärkeää, jotta vältytään notkahduksilta kaasuntuotannossa. Inhibiittoreina voivat toimia syötteiden mukana reaktoriin päätyvät antibiootit, raskasmetallit, suolat, kasvinsuojeluaineet, liuottimet ja happi. Monet mätänemisprosessin aikanakin syntyvät aineet, kuten rikkivety voivat suurina pitoisuuksina inhiboida mädättäjäbakteerien toimintaa. Useimmat mädättäjäbakteerit eivät siedä happea, mutta hapen kulkeutuminen syötteiden mukana reaktoriin on useimmiten käytännössä mahdotonta estää. Pienet määrät happea eivät haittaa, sillä tietynlaiset bakteerit kykenevät toimimaan sekä hapettomissa että hapellisissa olosuhteissa ja ne kuluttavat hapen pois. Happea kuluu myös rikin poistamiseen reaktorista, joten hyvin ylläpidetyssä reaktorissa happi ei muodostu ongelmaksi. (Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe 2010, 25 – 26.) Suurina pitoisuuksina proteiinit ja rasvahapot voivat inhiboida hajotusprosessia, sillä proteiinien hajoamistuotteena muodostuva ammoniakki nostaa reaktorin pH-arvoa, mikä estää rasvahappoja (VFA, volatile fatty acids) hajottavien bakteerien lisääntymisen. Inhibiittoreina toimivat pitkäketjuiset rasvahapot (Long-chain fatty acids), joten tässä yhteydessä puhutaan LCFA-inhibitiosta. (Ek, Hallin, Karlsson, Vallin & Schnürer 2011, 1 – 2.)

2.2 Syötteen

Biokaasureaktorissa voidaan käyttää syötteenä orgaanista raaka-ainetta monista eri lähteistä. Helposti saatavilla olevia syötteitä ovat yhdyskuntien lietteet ja jätteet, kotieläintuotannossa syntyvät lannat, teollisuuden sivutuotteet sekä peltobiomassat, kuten nurmi tai olki. Syötteen soveltuvuutta anaerobiseen hajotukseen arvioidaan sen kuiva-ainepitoisuuden, helposti hajoavien orgaanisten aineiden määrän, metaanintuottopotentialin, ravinne- ja hivenainekoostumuksen, saatavuuden ja syöttestä syntyvien tuotteiden laadun ja mahdollisten jäljelle jäävien haitallisten aineiden perusteella. Biokaasulaitoksen tehokkaan toiminnan kannalta on tärkeää, että laadukkaita syötteitä on saatavilla ympäri vuoden. (Kymäläinen 2016, 21 – 23.)

2.2.1 Hygienia

Eläin- ja ihmisperäiset jätteet voivat lannoitekäytössä aiheuttaa vaaraa eläinten ja ihmisten terveydelle tai vaarantaa kasvintuotantoa esimerkiksi helposti leviävien tautien takia, jos niitä ei käsitellä oikein. Anaerobinen hajotusprosessi riittää tekemään useista orgaanisista jätteistä turvallisia, jotta niitä voidaan käyttää hyödyksi muuten kuin polttamalla. (Motiva Oy 2009, 9.)

Sivutuoteasetus eli *Euroopan parlamentin ja neuvoston asetus (EY N:o 1069/2009) muiden kuin ihmisravinnoksi tarkoitettujen eläimistä saatavien sivutuotteiden ja niistä johdettujen tuotteiden terveysäännöistä* jakaa eläimistä saatavat sivutuotteet kolmeen luokkaan niiden ihmisten ja eläinten terveyttä kohtaan asettaman riskin mukaan sekä määrittelee kullekin ryhmälle soveltuvat käsittelymenetelmät.

Muut eläinperäiset sivutuotteet, kuin lanta, joissa ei ole erityistä tautiriskiä kuuluvat luokkaan 3, johon luettavat syötteen on hygienisoitava 1 tunnin ajan 70 °C:een lämpötilassa niiden palakoon ollessa alle 12 mm. Toimenpiteen voi tehdä ennen tai jälkeen anaerobisen hajotuksen, mutta kuitenkin ennen jäännöksen käyttämistä esimerkiksi maanparannusaineena. Luokkaan 3 luetaan esimerkiksi ruuan tähteet, kaupan entiset elintarvikkeet ja teollisuuden eläinperäinen jäte, kuten teurastuksesta tai kalanperkauksesta syntyvät jätteet (Evira 2015, hakupäivä 25.2.2015.)

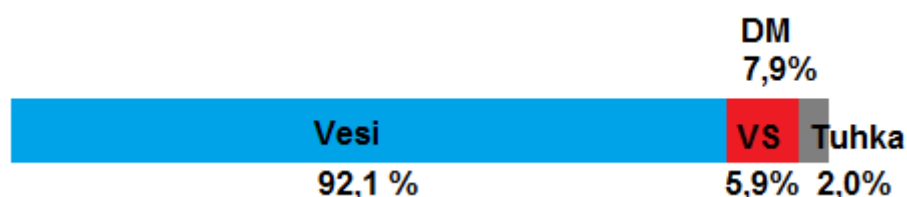
Luokkaan 2 kuuluvat tuotteet sisältävät suuremman riskin kuin luokan 3 tuotteet ja ne on steriloitava ennen syöttämistä reaktoriin. Steriloinnissa syöte altistetaan vähintään 20 minuutiksi 133 °C:een lämpötilalle 3 barin paineessa. Luokkaan 2 luetaan esimerkiksi yli sallitun rajan antibiootteja sisältävä maito ja muusta syystä kuin TSE-taudin (tarttuva spongiforminen enkelepatia, esimerkiksi hullun lehmän tauti) kantamisen vuoksi tapetut eläimet. Myös lanta kuuluu luokkaan 2, mutta lainsäädäntö mahdollistaa lannan lannoitekäytön ilman sterilointia, kunhan muut sterilointia tai hygienisointia vaativat syötteen käsitellään asianmukaisesti (Evira 2015, hakupäivä 25.2.2015.)

Luokan 1 tuotteita ei saa käyttää syötteenä biokaasulaitoksessa, ellei mädätysjäännöstä polteta. Luokkaan 1 sisältyvät esimerkiksi TSE-tauteja kantavat eläimet ja niiden osat, hormoneja ja beetasalpaajia sisältävät sivutuotteet, sirkus- ja eläintarhaeläimet sekä kansainvälisesti toimivista liikennevälineistä peräisin oleva aines (Evira 2015, hakupäivä 25.2.2015.)

Laitoksen syötteet on käsiteltävä suurimman riskiryhmän vaatimusten mukaan, mutta esimerkiksi yhteiskäsittelylaitoksilla on usein omat varastonsa luokkien 2 ja 3 tuotteille. Biokaasulaitoksen prosessi voidaan myös validoida niin, ettei erilliselle hygienisoinnille ole tarvetta. Useissa tapauksissa termofiilinen mädätysprosessi (yli 55 °C) riittää täyttämään prosessin hygienivaatimukset. Toistettavissa olevalla kokeella on pystyttävä osoittamaan mikrobiologisesti mädätysjäännöksen hygieniataso. Laitokselle voidaan antaa myös kansallinen hyväksyntä, kun ainoana eläinperäisenä jätteenä käsitellään lantaa tai ruokajätettä tai molempia sekaisin. (Latvala 2009, 28, 38 – 39.)

2.2.2 Koostumus

Syöte koostuu kuiva-aineesta (Dry Matter, DM tai Total Solids, TS) sekä vedestä. Kuiva-aine voidaan jakaa edelleen haihtuvaan osaan (Volatile Solids, VS) ja haihtumattomaan osaan, joka on käytännössä polttamisen jälkeen jäljelle jäävää tuhkaa, joka ei osallistu biokaasuprosessiin. Kuiva-aineen haihtuva osa (VS) koostuu hiilihydraateista, proteiineista ja lipideistä, joista kaikista muodostuu anaerobisessa hajotuksessa kaasuyhdisteitä eli biokaasua. Syötteen biokaasuntuottopotentiaalia arvioitaessa kuiva-ainemäärää tärkeämpää on siis tietää kuiva-aineen koostumus. Biokaasua ei voi tehdä myöskään täysin vedettömästä orgaanisesta aineesta, sillä vesi on tärkeässä roolissa anaerobisen hajotuksen mikrobitoiminnan ylläpitäjänä. (Kymäläinen 2016, 23 – 29.) Märkäprosesseissa käytettävän syöteseoksen kuiva-ainepitoisuus pyritään pitämään yleensä alle 15 %:ssa ja kuivaprosessissa reaktortyyppistä riippuen 15 – 50 %:ssa (Kymäläinen 2016, 23; Latvala 2009, 32). Erään syötteen kuiva-ainepitoisuus on kuvattu kuviossa 2.



KUVIO 2. Tämän opinnäytetyön laboratoriotestissä käytetyn yhdyskuntalietettä, kalanperkeitä ja teurasjätteitä sisältävän A4-syötteen koostumus. 7,9 % kuiva-ainepitoisuus tarkoittaa, että syöte soveltuu hyvin märkäprosessiin.

Orgaaninen aines koostuu proteiineista, hiilihydraateista ja lipideistä. Näistä kolmesta lipideillä on suurin metaanintuottopotentiaali, mutta useimpien solujen koostumuksessa yli puolet on proteiineja. Lipideihin laskettavista ryhmistä tärkein on rasvat, johon luetaan glyseroli ja rasvahapot.

Hydrolyysissä lipideistä muodostuu pitkäketjuisia rasvahappoja (LCFA, Long Chain Fatty Acids) ja lyhytketjuisia rasvahappoja (SCFA, Short Chain Fatty Acids tai VFA, Volatile Fatty Acids). Suurina määrinä rasvahapot voivat inhiboida anaerobista hajotusreaktiota. Hiilihydraatteihin luetaan kasvi-biomassojen sisältämä lignoselluloosa, joka koostuu selluloosasta, hemiselluloosasta ja ligniinistä. Selluloosa ja hemiselluloosa soveltuvat periaatteessa hyvin biokaasun tuottamiseen anaerobisen hajotuksen avulla, mutta ne luovat keskenään ja mädätyksessä hajoamattoman ligniinin kanssa niin kestäviä rakenteita, että paljon lignoselluloosaa sisältävät aineet ovat yleensä huonoja syötteitä sellaisenaan huonon hajoavuutensa takia. Lignoselluloosan takia puu soveltuu huonosti anaerobiseen hajotusprosessiin. (Bayr 2014, 12-14.)

2.2.3 Kaasuntuotantopotentiaali

Syötteiden soveltuvuudesta biokaasuntuotantoon on tehty paljon tutkimusta ja taulukkoon 2 on koottu muutamien helposti saatavilla olevien syötteiden ominaisuuksia. Kaasuntuotantopotentiaali esitetään yleensä suhteutettuna syötteen orgaanisen aineen (VS) määrään tai syötteen tuorepainoon. Huomionarvoista on varsinkin teurastuksessa ja kalanjalostuksessa syntyvien jätteiden korkea metaanintuotantopotentiaali.

TAULUKKO 2. Eräiden syötteiden metaanintuottopotentiaaleja. Lähteet 1: Al Seadi ym. 2013, 21–22; 2: Lehtomäki 2006, 59; 3: Kaparaju 2003, 29-30; 4: FNR 2010, 81; 5: Bayr 2014, 24; 6: Nges, Mbatia & Björnsson 2012, 160 – 163.

Syöte	m ³ CH ₄ /kg VS	m ³ CH ₄ /m ³	m ³ CH ₄ /tn	lähde
Naudan liete- lanta	0,07 – 0,21	4,90 – 12,8		1, 3, 4
Naudan kuivike- lanta	0,20 – 0,25	32,0		1, 4
Sian liete- lanta	0,26 – 0,36	12,0 – 21,5		1, 3, 4
Sian kuivikelanta	0,30	48,0		1
Olki	0,15 – 0,35		75,0 – 280,0	1
Nurmi	0,30 – 0,55		54,0 – 127,0	1
Yhdyskuntaliete	0,4	15,0 – 30,0		1
Nurmisäilörehu	0,30 – 0,34		72,0 – 109,0	2, 4
Maissisäilörehu	0,23 – 0,36		89,0 – 120,0	4
Sokerijuurikas	0,34 – 0,37		65,0 – 76,0	4
Naudan teuras- jäte	0,51 – 0,75		157,0 – 233,0	5
Sian Teurasjäte	0,40 – 0,45		113,0 – 127,0	5
Siipikarjan teu- rasjäte	0,19 – 0,34		65,0 – 115,0	5
Lihaluujauho	0,16 – 0,41		92,0 – 230,0	5
Kalajäte*	0,81 – 0,84		288 – 300	6
Kalaliete**	0,73 – 0,75		229 – 239	6

*Murskattuja lohenpäitä **Liete, joka jää jäljelle kun murskatuista lohenpäistä erotellaan omega-3 -rasvahapot

Lanta

Lanta soveltuu biokaasureaktorin perussyötteeksi hyvin, sillä sitä syntyy eläintuotannossa tasaisesti ja suuria määriä vuodenaikasta riippumatta. Useimmat tilat käyttävät lannan hyödyksi levittämällä sen pelloille lannoitteeksi, minkä kannalta lannan käsittely biokaasulaitoksessa on hyvä, sillä anaerobinen hajotusprosessi tekee lannasta hajuttomampaa ja homogeenisempää säilyttäen kuitenkin kaikki sen sisältämät ravinteet. Lantaa ei tarvitse hygienisoida ja sen sisältämät ravinteet ovat useimmiten optimaalisella tasolla anaerobisen hajoamisprosessin kannalta, mutta suurempaa metaanimäärää tavoitellessa kannattaa lantaan sekoittaa muita syötteitä. (Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe 2010, 74 – 75; Luostarinen 2015, 33 – 36.)

Peltobiomassat

Anaerobiseen hajotukseen käytettäviin peltobiomassoihin voidaan lukea pelloilta korjattavat energiakasvit kuten ruokohelmi, nurmi ja maissi, sekä varsinaisten tuotteiden korjaamisessa syntyvät jätteet tai sivutuotteet kuten oljet, juurikkaiden naatit tai jäteperunat. Myös säilörehu voidaan lukea peltobiomassoihin. Peltobiomassoissa on paljon metaanintuotantopotentiaalia, mutta ne vaativat useimmiten esikäsittelyä (murskaus, sekoittaminen), jotta niiden potentiaali saadaan hyödynnettyä mahdollisimman tehokkaasti. (Luostarinen 2015, 37 – 39.) Joidenkin peltobiomassojen, kuten oljen ligniinipitoisuudet voivat nousta korkeiksi, mikä rajoittaa niiden soveltuvuutta anaerobiseen hajotusprosessiin (Bayr 2014, 14). Peltobiomassojen tuottaminen energiantuotantotarkoitukseen on suosittua esimerkiksi Saksassa (Motiva Oy 2013, 8), mutta peltobiomassan tuotannon energiankulutus ja siitä syntyvät kasvihuonekaasupäästöt heikentävät peltobiomassoihin perustuvan energiantuotannon kestävyyttä (Kinnunen & Rintala 2015, 16).

Yhdyskuntaliete ja biojäte

Monet yhdyskuntien jätevesiä käsittelevät laitokset tuottavat jäteveden orgaanisesta jakeesta biokaasua. Suomessa kaasua tuotettiin yhdyskuntien jätevesistä n. 29 miljoonaa m³ vuonna 2014. (Huttunen & Kuittinen 2015, 23). Jätevesiä tai jätevesistä eroteltua orgaanista ainetta voidaan hyödyntää myös muissa kuin jätevedenpuhdistamoiden yhteydessä toimivissa laitoksissa, esimerkiksi siten, että haja-asutusalueen umpi- ja sakokaivojen tyhjennyksestä saatava liete kuljetetaan säiliöautolla biokaasulaitokselle käsiteltäväksi. Yhdyskuntalietteen kuiva-ainepitoisuus on usein melko alhainen, joten siihen voidaan sekoittaa peltobiomassoja tai muita korkean kuiva-ainepitoisuuden omaavia syötteitä. (Kymäläinen 2015, 41 – 43.)

Biojätteen erilliskeräys mahdollistaa biokaasuntuotannon yhdyskuntien biojätteistä, mutta biojätteen esikäsittelyn vaatima suuri työmäärä mahdollistaa niiden hyödyntämisen käytännössä vain suurille jätteidenkäsittelyyn erikoistuneille laitoksille, kuten kaatopaikoille. Erilliskerätty biojäte on myös hygienisoitava. (Kymäläinen 2015 40 – 41.)

Lannoitekäytön osalta yhdyskuntalietteen ja biojätteen mädätyksestä syntyvä mädätysjäännös ei ole ongelmatonta, sillä sen mukana peltoon voi joutua raskasmetalleja tai patogeenejä. Vaikka suomalaisten biokaasulaitosten mädätysjäännös useimmiten täyttää hygieniavaatimukset, on lainsäädäntö koko ajan tarkentumassa mm. orgaanisten haitta-aineiden ja lääkeaineiden osalta. (Kymäläinen 2015, 42 – 43.)

Teurastamoiden jätteet ja sivutuotteet

Teurastamotoiminnassa syntyy paljon rasva- ja proteiinipitoista orgaanista materiaalia, joka soveltuu hyvin käytettäväksi syötteenä biokaasun tuotannossa. Päätuotteena teurastamoilla on liha, josta suuri osa eläimestä, kuten esimerkiksi kaviot ja sorkat, osa sisäelimestä, tekstiiliteollisuuteen kelpaamattomat vuodan osat, ruoaksi kelpaamaton liha ja siipikarjan päät hyödynnetään mahdollisuuksien mukaan rehuteollisuudessa tai käsitellään jätteenä. Proteiini- ja rasvapitoisissa teurastajätteissä on paljon potentiaalia biokaasuntuotantoa ajatellen, mutta proteiinien hajoamistuotteena syntyvä inhibiittori ammoniakki sekä liiallisten lipidien inhiboiva vaikutus vaativat yhteismädätystä muiden syötteiden kanssa. (Ek ym. 2011, 1–2.) Edellämainitut sivutuotteet ja lisäksi teurastamoiden jätevedet ovat luokan 3 sivutuotteita, jotka tulee hygienisoida ennen mädätysjäännöksen lannoitekäyttöä (Sivutuoteasetus 2009). Suomessa syntyy vuosittain (tieto vuodelta 2007) n. 200 000 tonnia teurastamoiden ja lihanjalostuksen sivutuotteita (Aalto 2010, 1).

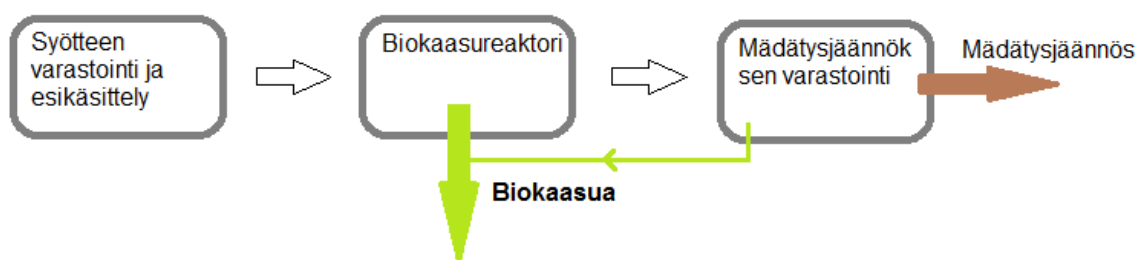
Kala ja kalanjalostuksen jätteet

Korkea rasvapitoisuus (Nges ym. 2012 kokeessa 15,7 %) tekee kalasta ja kalajätteestä houkuttelevan syötevaihtoehdon biokaasun tuotantoa ajatellen, mutta kalan sisältämä rasva ja mahdolliset metalli- (kalsium, natrium, fosfori) ja raskasmetallikertymät (lyijy, elohopea, kupari) voivat aiheuttaa inhibiitioita reaktorissa. Kalaiset syötteet tulisivat syöttämään reaktoriin muiden syötteiden kanssa, sillä kalassa on myös paljon proteiineja, joiden hajoamisessa muodostuu ammoniakkaa, joka voi myös inhiboida reaktiota. (Nges ym. 2012, 160-164.) Riista- ja kalatalouden tutkimuslaitos on arvioinut, että Suomessa syntyi vuonna 2009 n. 13735 tonnia kalanjalostuksen sivutuotteita, kuten perkeitä, ruotoja, päitä ja nahkoja, jotka sopisivat mädätettäväksi biokaasulaitoksissa. Sivutuotevirrat synty-

vät hyvin hajallaan ympäri Suomen ja suuri osa sivutuotteista jalostetaan eläinten rehuksi esimerkiksi minkkitarhojen käyttöön, joten sivutuotteiden keskitetty hyödyntäminen biokaasulaitoksessa ei ole realistista. Paikallisesti kalanjalostuksen sivutuotteita voidaan käyttää tehostamaan reaktorin kaasuntuottoa. (Riista- ja kalatalouden tutkimuslaitos 2013, 7 – 16.)

2.3 Tekniikka

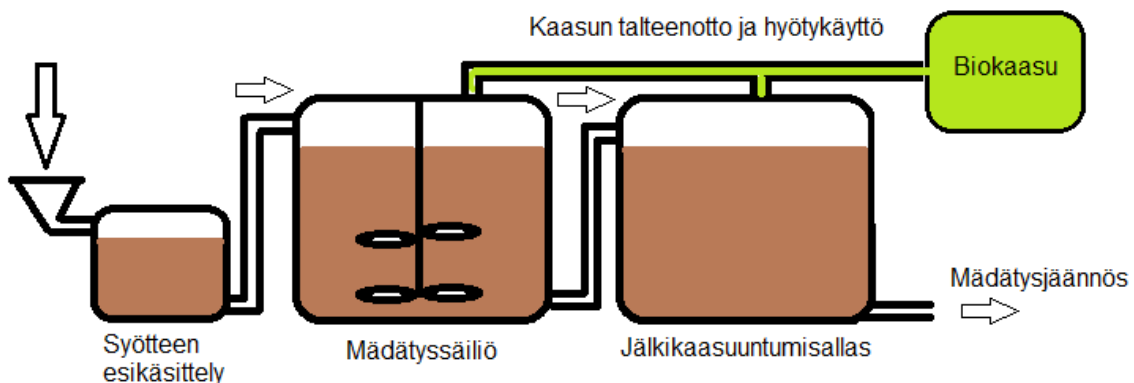
Biokaasun tuotantoon on monenlaisia menetelmiä. Biokaasua voidaan kerätä kaatopaikoilta ja sitä voidaan tuottaa esimerkiksi jätevedenpuhdistamoilla tai maatalan/-tilojen yhteydessä toimivilla laitoksilla. Suomessa biokaasua tuotettiin *Suomen biokaasulaitosrekisteri n:o 18:n* mukaan vuonna 2014 eniten keräämällä sitä kaatopaikoilta, joiden jätekasoissa mätänemistä esiintyy luonnollisesti. Kaatopaikoilta kerättiin kaasua 94 miljoonaa m³, kun varsinaiset kaasua tuottavat laitokset (jätevedenpuhdistamot, maatilalaitokset ja suuret yhteiskäsittelylaitokset) tuottivat yhteensä 61,5 miljoonaa m³ biokaasua. Orgaanista jätettä käsittelevät laitokset hyödyntävät joko märkämädätysprosessia tai kuivämädätysprosessia ja ne ovat joko jatkuvatoimisia tai panostoimisia. Laitoksen tyyppi ja kokoonpano riippuu käytetystä syötteestä/syötteistä. Monenlaisia syötteitä hyödyntäviä laitoksia kutsutaan yhteiskäsittelylaitoksiksi. Pääpiirteissään kaikkien biokaasua tuottavien ratkaisujen toiminta noudattaa samaa kaavaa, jossa syötteet esikäsitellään ja varastoidaan, jonka jälkeen ne mädätetään reaktorissa. Mädätyksen jälkeen mädätysjäännös jatkokäsitellään, tarvittaessa varastoidaan ja lopulta käytetään hyödyksi esimerkiksi lannoitteena (Kuvio 3). (Luostarinen 2015, 82 – 83.)



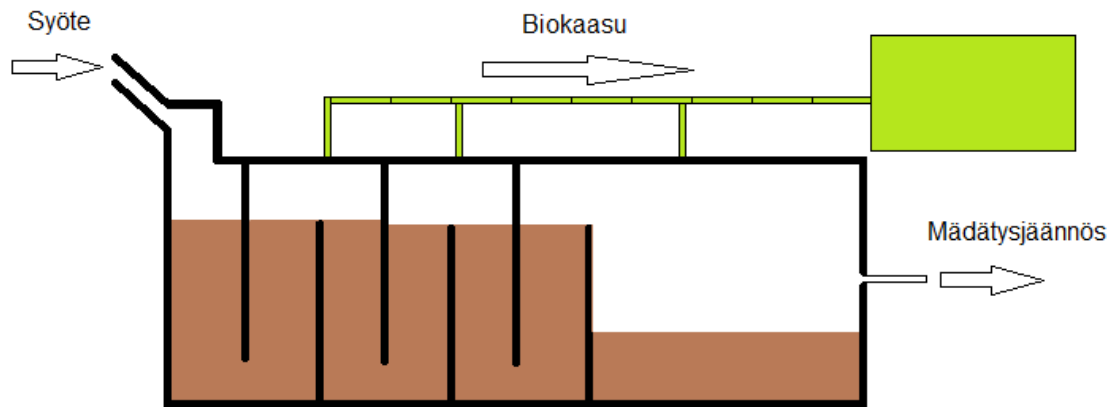
KUVIO 3. Biokaasun tuottamisen periaate.

2.3.1 Märkämädätyslaitokset

Märkämädätyksessä syötteiden kuiva-ainepitoisuuden tulee olla alle 15 %, jolloin ne ovat pumpattavissa ja lietemäisiä. Märkämädätysreaktoreissa syöte saadaan sekoitettua hyvin, mikä mahdollistaa syötteen tasaisen ja mahdollisimman nopean hajoamisen. Märkämädätysreaktoriin voidaan lisätä myös syötteitä, joiden kuiva-ainepitoisuus on reilusti korkeampi kuin 15 %, kunhan reaktorin kokonaiskuiva-ainepitoisuus säilyy alle 15 %:ssa ja huolehditaan, ettei käytetty syöte aiheuta tukoksia putkistossa tai häiriöitä sekoituksessa. Useat märkämädätyslaitokset ovat jatkuvatoimisia, eli niihin lisätään syötettä kutakuinkin samaa tahtia kuin niistä poistetaan jo mädätettyä jäännöstä ja reaktorityypistä riippuen laitoksessa voi esiintyä jonkin verran oikovirtausta, jossa syöte kulkeutuu laitoksen läpi hajoamatta juuri lainkaan. (Luostarinen 2015, 82 – 88.) Suomessa yleisin reaktorityyppi on täyssekoitteinen reaktori (CSTR, completely/continuously stirred tank reactor), jossa anaerobinen hajoaminen tapahtuu mesofiilissä olosuhteissa yksivaiheisesti. Reaktoria voidaan sekoittaa myös pumpaamalla osa syntyneestä biokaasusta takaisin syötteeseen, joka pintaan noustessaan sekoittaa syötettä. (Latvala 2009, 30 – 31.) Kuviot 4 ja 5 kuvaavat kahta erilaista märkämädätysreaktoria.



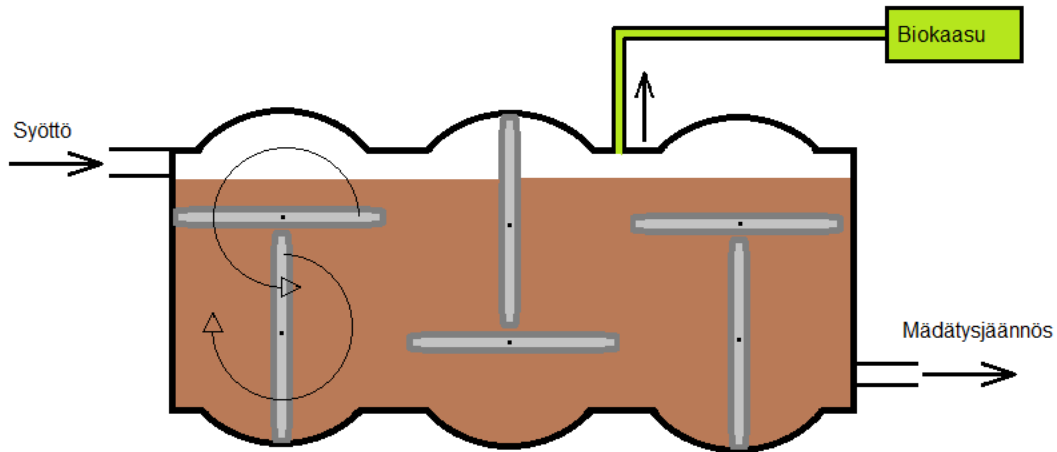
KUVIO 4. Jatkuvatoimisen märkämädätysreaktorin mahdollinen kokoonpano, jossa reaktoria sekoitetaan pystyaksellisella lapasekoittimella ja liete pumpataan säiliöstä toiseen.



KUVIO 5. Yksinkertainen märkämädätysreaktori, jossa hydrostaattinen paine kuljettaa syötettä reaktorin läpi. Väliseinät estävät oikovirtauksen.

2.3.2 Kuivämädätyslaitokset

Kuivämädätettävien syötteiden kuiva-ainepitoisuus on useimmiten 20 – 40 % ja ne ovat koostumukseltaan sellaisia, että ne soveltuvat aumattaviksi tai muuten kasaan kerättäviksi. Kuivämädätyslaitokset ovat jatkuva- tai panostoimisia. Jatkuvatoiminen kuivämädätysreaktori voi olla esimerkiksi sylinterimäinen säiliö, jonka läpi ruuvi kuljettaa syötteen hitaasti niin, että sylinterin toisesta päästä saadaan ulos mahdollisimman hajonnutta orgaanista jäännöstä (tulppavirtausreaktori). Syötteen sekoittamisen ja kuljettamisen reaktorin läpi voi ratkaista myös hitaasti pyörivillä lapa-sekoittimilla (KUVIO 6). Panostoimisessa kuivämädätysreaktorissa syöte kasataan säiliöön, jossa sen annetaan hajota sopivaksi katsottu aika, minkä jälkeen reaktori tyhjenetään ja täytetään uudella syötteellä. Sekä jatkuva- että panostoimisessa laitoksessa syöte pyritään saamaan sekoittumaan hajottajabakteereja sisältävään ainekseen ja panostoimisessa laitoksessa tätä voidaan edesauttaa tihkuttamalla mädätettävän kasan päälle laitoksen pohjalle valuvaa nestettä. Kuivämädätyslaitoksissa syötteen ohivirtaus voi olla olematonta, mutta syötteet eivät välttämättä hajoa yhtä tehokkaasti kuin märkämädätyslaitoksissa, sillä syötteen sekoittuminen on vähäisempää. Kuivämädätyslaitoksissa riskinä on myös rikkipitoisuuden kohoaminen liian korkealle. (Luostarinen 2015, 81 – 88; Latvala 2009, 30 – 33.)

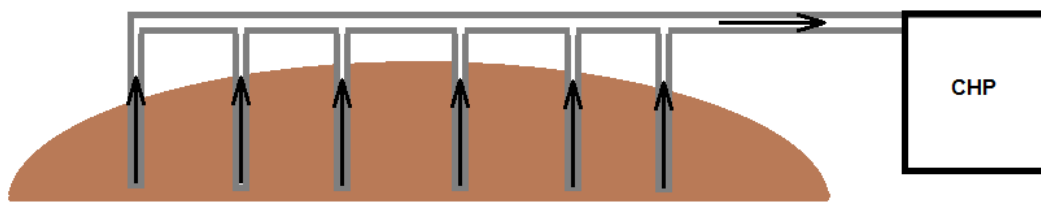


KUVIO 6. Hitaasti ja synkronoidusti pyörivät lavat sekoittavat ja kuljettavat syötettä reaktorissa ja syntyvä biokaasu otetaan talteen reaktorin yläosan kaasutilasta. Syötteen kuljetus ja sekoitus toteutetaan usein myös ruuvein.

2.3.3 Yhteiskäsittelylaitokset ja kaatopaikkojen kaasun talteenotto

Yhteiskäsittelylaitokset tuottavat kaasua useista eri lähteistä kerätystä orgaanisesta aineesta. Se voi olla esimerkiksi maatilalaitos, joka käyttää perussyötteenä navetassa syntyvää lantaa, johon sekoitetaan peltobiomassaa, erilliskerättyjä biojätteitä, elintarviketeollisuuden sivutuotteita ja yhdyskuntalietettä. Yhteiskäsittelylaitokseen syötettävät syötteet on käsiteltävä (hygienisointi, sterilointi) asianmukaisesti EU:n sivutuoteasetuksen mukaisesti, mikäli mädätysjännös käytetään lannoitevalmisteena. (Latvala 2009, 28.)

Kaatopaikoilla syntyvää biokaasua eli kaatopaikkakaasua kerätään joko pysty- tai vaakakeräysjärjestelmän avulla, jossa kaatopaikka-alueella syntyvä kaasu ohjataan jätekasaan kaivettuun putkistoon, josta se pumpataan edelleen poltettavaksi. Pystykeräysjärjestelmä on havainnollistettu kuviossa 7. Kaatopaikkakaasun kerääminen ja polttaminen vähentää kaatopaikan kasvihuonekaasupäästöjä, sillä muuten kaatopaikalla syntyvä metaani pääsisi ilmakehään. (Oulun Jätehuolto Oy 2009.) Kaatopaikkakaasun keräyksen pitää tulevaisuudessa vähentymän, sillä biohajoavia jätteitä sijoitetaan kaatopaikalle yhä vähemmän tiukentuvien säädösten seurauksena. (Kymäläinen 2015, 22).

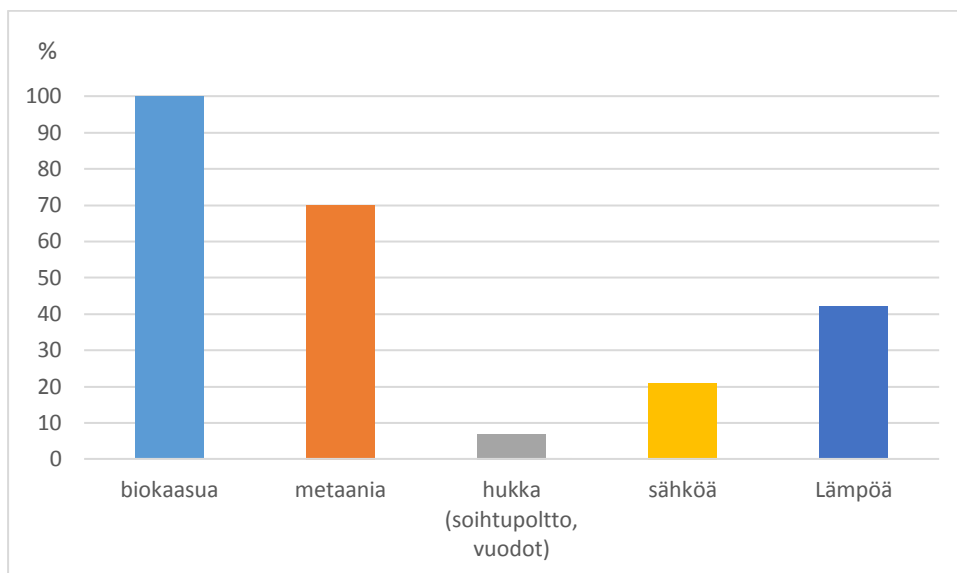


KUVIO 7. Havainnekuva kaatopaikkakaasun pystykeräysjärjestelmästä.

2.3.4 Biokaasun käyttö

Reaktorista kerätty biokaasu kelpaa poltettavaksi sellaisenaan, mutta jalostettuna sitä voidaan käyttää laajemmin eri käyttökohteissa. Biokaasun sisältämä metaani on energiasisällöltään n. 10 kWh/m³, joten biokaasun metaanipitoisuuden vaihdelta 50 – 75 % saadaan yhdestä kuutiometristä biokaasua 5,0 – 7,5 kWh energiaa. Syntypaikalla kaasu voidaan polttaa kaasukattilassa tuottaen pelkästään lämpöä. Lämpöenergiaa kuluu reaktorin lämpötilan ylläpitoon, mutta varsinkin keuhkaisiin kaikelle lämmölle ei välttämättä löydy käyttökohdetta. CHP-laitoksilla (Combined Heat and Power) osa energiasta saadaan muutettua sähköksi, mutta lämmön osuus CHP-laitoksen tuottamasta energiasta on silti 60 – 70 % (KUVIO 8). Laitos käyttää suuren osan tuottamastaan sähköstäkin reaktorin sekoittamiseen ja syötteiden pumppaamiseen. (Lampinen 2015, 124 – 129.) Laitoksen energiataseen tarkastelu tulisi tehdä aina laitospohjaisesti, sillä laitoksen tekniset ratkaisut, käyttöaste ja käytettävissä olevat syötteet määräävät kaasu- ja energiahävikin määrän. Nelles ja Scholwin esittelevät kaavion, jossa maatilamittakaavan CHP-laitoksessa käytettyjen syötteiden sisältämästä energiasta 22,8 % saadaan syötettyä sähköenergiaa verkkoon ja 18,8 % lämpöenergiaa edelleen kuluttajalle laitoksen ulkopuolella. Yhteensä tämä tekee 41,6 %, joka on 16 prosenttiyksikköä vähemmän kuin mitä energiapotentiaalista on jäljellä ennen CHP-yksikköä (57,6 %). Syötteiden sisältämästä energiasta siis 58,4 % kuluu hävikkeinä sekä laitoksen ylläpitoon ja laitoksen tuottamasta energiasta n. 28 % kuluu hävikkeinä ja laitoksen ylläpitoon. (Nelles & Scholwin 2013, 225.) Juvalla sijaitsevan Juvan Bioson Oy:n 1400 m³:n reaktorilla varustetun lähistön maatilojen jätteitä käsittelevän yhteiskäsittelylaitoksen ylläpito kuluttaa 35 – 41 % laitoksen tuottamasta energiasta. Laitoksen energiataseen tarkastelu oli osa Mikkelin ammattikorkeakoulussa tehtyä

opinnäytetyötä. (Arola 2012, 1.) 20 – 40 % on ruotsalaisten tutkimusten mukaan määrä, joka tuotetusta energiasta kuluu laitoksen ylläpitoon riippuen laitoksen koosta. Suuret laitokset ovat vertailussa energiatehokkaampia. (Motiva Oy 2009, 16.)



KUVIO 8. Esimerkki biokaasun hyödyntämisasteesta CHP-tekniikalla. Osa tuotetusta sähköstä ja lämmöstä kuluu laitoksen ylläpitoon.

Kaasu voidaan puhdistaa ja jalostaa sisältämään merkityksettömän pieniä kaasujäämiä lukuunottamatta yksinomaan metaania, jolloin sitä voidaan käyttää maakaasun tavoin esimerkiksi liikennepolttoaineena tai ruuanlaitossa. Metaani voidaan paineistaa tai nesteyttää säiliöihin, jolloin sitä voidaan kuljettaa kompaktisti syntypaikan ulkopuolelle ilman putkistoja. Maakaasuverkon alueella metaani voidaan syöttää maakaasuverkkoon. (Lampinen 2015, 126 – 127.)

2.3.5 Laitoksen mitoitus

Laitos mitoitetaan käytettävissä olevien syötteiden mukaan. Esimerkiksi kotieläintilan yhteydessä toimiva biokaasulaitos käyttää useimmiten perussyötteenään tilalla syntyvää lantaa, mutta joutuu usein lisäämään sen sekaan muita syötteitä, jotta laitoksen toiminta on kannattavaa. Kannattavan käytön kannalta on olennaista, että syötteen viipymäaika (Hydraulic Retention Time, HRT) reaktorisissa on riittävän pitkä ja laitoksen orgaaninen kuormitus (Organic Loading Rate, OLR) sopivalla tasolla, mikä edellyttää käytettyjen syötteiden tuntemusta ja analysointia. (Kymäläinen 2015, 71.)

OLR

Laitoksen orgaaninen kuormitus kertoo kuinka paljon laitokseen syötetään vuorokaudessa orgaanista ainetta. Pitämällä laitoksen orgaaninen kuormitus mahdollisimman korkealla saadaan reaktorin tilavuus hyödynnettyä mahdollisimman hyvin, mutta korkea kuormitus voi aiheuttaa myös mikrobitoiminnan keskeytymisen, kun laitoksen bakteerikanta ei ehdi hajottamaan kaikkea orgaanista ainetta. Laitoksen reaktoritilavuus saadaan laskettua OLR:n avulla, kun tiedetään käytetyn syöteseoksen VS ja laitokselta vaadittu syötteenkäsittelykapasiteetti. Reaktori kuitenkin mitoitetaan ainakin 15 % tätä suuremmaksi, jotta reaktorin yläosaan jää tilaa kaasulle ja vaahtoamiselle. Toisaalta OLR:ää voidaan käyttää laskennassa myös arvioitaessa kuinka paljon orgaanista ainetta tietyn kokoisella reaktorilla pystytään käsittelemään vuorokaudessa. (Kymäläinen 2015, 71 – 72.)

OLR lasketaan kaavalla

$$OLR = \frac{m \times \frac{c}{100}}{V_{reaktori}}$$

Jossa m on laitokselle päivässä syötetty massa [kg], c on massan VS-arvo [%] ja $V_{reaktori}$ on reaktorin tilavuus.

OLR:n yksikkönä käytetään $\text{kgVS}(\text{m}^3\text{vrk})^{-1}$ tai $\text{kgVS}/\text{m}^3\text{vrk}$. Suomalaisen maatilareaktoreiden OLR on yleensä $2\text{-}3 \text{ kgVS}(\text{m}^3\text{vrk})^{-1}$ ja suurten yhteiskäsittelylaitosten $4\text{-}5 \text{ kgVS}(\text{m}^3\text{vrk})^{-1}$ (Kymäläinen 2016, 71-72.)

HRT

Kun biokaasureaktoriin syötetään tuoretta syötettä, reaktorista poistuu vastaava määrä (ideaalitalanteessa) täysin hajonnutta mädätysjäännöstä. Hydraulic retention time (HRT), eli viipymäaika tarkoittaa aikaa, joka laskennallisesti kuluu reaktorin sisältämän syötemäärän korvautumiseen uudella syötteellä. Se lasketaan laskemalla reaktorin tilavuuden ja päivässä reaktoriin syötetyn syöteen määrän suhde. Viipymäaika on riippuvainen laitoksen orgaanisesta kuormituksesta ja toisinpäin. Mikrobitoiminnan ylläpitämiseksi suositellaan esimerkiksi täyssekoitteisessa märkämädätysreaktorissa vähintään 12 vrk viipymää. (Kymäläinen 2015, 73 – 75.)

Reaktorin viipymäaika lasketaan kaavalla

$$HRT = \frac{V_{reaktori}}{V_{syöttö}}$$

jossa $V_{reaktori}$ on reaktorin tilavuus [m^3] ja $V_{syöttö}$ on reaktoriin päivässä syötetyn syötteen määrä [m^3d^{-1}].

Suomalaisten maatilamittakaavan reaktoreiden viipymäaika on yleensä kolmesta neljään viikkoa, mutta esimerkiksi runsas nurmen tai oljen käyttö syötteenä lietalannan seassa voi pidentää vaadittua viipymäaika jopa yli viiteenkymmeneen päivään. (Motiva Oy 2013, 25.)

Esimerkki laitoksen mitoittamisesta

Maidontuotantotila päättää investoida biokaasureaktoriin, jolla tuotetaan kaasua tilalla syntyvästä lannasta. Tilan pihattonavetassa on jaloittelutarha ja katetulla säiliöllä varustettu lietalantajärjestelmä, jonne kaikki navetassa syntyvä lanta, pesuvedet ja hukkamaito johdetaan. Ajatuksena on rakentaa biokaasulaitos niin, että nykyinen lietesäiliö toimii mädätysjäännöksen säilytyspaikkana ja samalla jälkimädätysaltaana.

Tilan eläinmäärä on seuraava: lypsäviä lehmiä 30 kpl, hiehoja 15 kpl ja 6-12 kuukauden ikäisiä lehmävasikoita 10 kpl. Lypsylehmät tuottavat vuodessa lantaa $25,5 m^3/eläin$, hiehot $8,5 m^3/eläin$ ja vasikat $7,2 m^3/eläin$ (Maaseutuvirasto 2016, 26), joten tilalla vuodessa syntyvä lantamäärä on $30 \times 25,5 m^3 + 15 \times 8,5 m^3 + 10 \times 7,2 m^3 = 964,5 m^3$. Kuukaudessa tämä tekee n. $80,4 m^3$ ja päivässä n. $2,7 m^3$ lietalantaa.

Lietesäiliöstä otetun näytteen analyysi kertoo, että lietteen kuiva-ainepitoisuus (TS) on 7,5 %, josta 80 % on orgaanista materiaalia, eli lietteen VS on 6,0 %. Kun oletetaan, että $1 m^3$ lietettä painaa 1000 kg voidaan laskea, että reaktoriin vuorokaudessa syötetty orgaanisen aineen määrä on $2700 kg \times 0,06 VS = 162 kgVS$. OLR-arvoksi laitokseen pyritään saamaan muilla vastaavilla maatiloilla hyväksi havaittu 3, joten reaktorin tilavuus selviää seuraavasta kaavasta:

$$V_{reaktori} = (2700 kg \times 0,06 VS / 3 kgVS m^3 d^{-1}) = 54 m^3$$

Kaasutilaa reaktoriin suunnitellaan jätettävän 20 % reaktorin tilavuudesta, joten reaktorista rakennetaan $65 m^3$ suuruinen, jolloin laitoksen OLR pelkkää lantaa käytettäessä pienenee hiukan.

Viipymäajaksi reaktorille muodostuu $65 m^3 / 2,7 m^3/vrk = n. 24 vrk$, joka muihin suomalaisiin laitoksiin verrattuna kuulostaa järkevältä. Tilalla on kuitenkin todennäköisesti käytettävissä lietalannan lisäksi

muutakin syötteitä, kuten ylivuotisia rehupaaleja tai lähitilojen lantaa, joten laitos voidaan mitoittaa jonkin verran suuremmaksi.

Tilan lannasta vuodessa syntyvän metaanimäärän arvioidaan olevan ainakin $12 \text{ m}^3/\text{t}$ eli $964,5 \text{ t} \times 12 \text{ m}^3/\text{t} = 11574 \text{ m}^3$. Energiämäärältään tällainen metaanimäärä vastaa 115740 kWh tai $115,74 \text{ MWh}$. CHP-laitteistolla energiamäärästä n. 30 % eli $34,722 \text{ MWh}$ saadaan muutettua sähköksi ja loput 70 % eli $81,018 \text{ MWh}$ lämmöksi. Lämmöstä suurin osa (n.60 %, $48,61 \text{ MWh}$) kuluu reaktorin lämmittämiseen, mutta varsinkin kesäisin lämmitykselle voi olla vaikea löytää käyttökohteita.

3 BIOKAASUPOTENTIALIAALIN MÄÄRITYSKOE

Koe suoritettiin Oulun ammattikorkeakoulun Kotkantien kampuksen laboratoriossa 4.2.2015 – 30.3.2015. Koe toteutettiin ruotsalaisen Bioprocess Control AB:n AMPTS II –laitteella (automatic methane potential test system). Laite on suunniteltu mittaamaan kaasun virtausta jatkuvassa mätänemisprosessissa.

3.1 Kokeessa käytetyt syötteet

Työssä käytetyt syötteet valmisteltiin ja toimitettiin Oulun ammattikorkeakoululle 4.2.2015 työn tilaajan, Jahotec Oy:n toimesta. Syötteet toimitettiin kahdeksassa eri tunnuksella merkityssä muoviämpäriässä, joissa kussakin oli n. 5 litraa syötettä. Syötteet valmistettiin sekoittamalla biokaasureaktorin mädätysjäännöksestä ja yhdyskuntalietteestä (90:10) seos (myöhempänä pohjaseos), johon sekoitettiin eri määriä teurasjätettä, kalaa ja karjanlantaa. Syötteistä tehtiin märkäprosessiin sopivia lietteitä, ja jotta mätänemisprosessi saataisiin nopeasti käyntiin, koostuivat syötteet suurimmalta osin mädätysjäännöksestä Jahotec Oy:n omasta, toiminnassa olevasta biokaasulaitoksesta, jossa on mädättäjäbakteerikanta jo valmiina.

Syötteiden koostumukset:

A1 ja B1: Pohjasyöte eli reaktorin mädätysjäännöksen ja yhdyskuntalietteen seos (90:10)

A2 ja B2: Pohjasyötteen, karjanlannan ja teurasjätteen seos (90:5:5)

A3 ja B3: Pohjasyötteen, karjanlannan ja kalan seos (93:5:2)

A4 ja B4: Pohjasyötteen, teurasjätteen ja kalan seos (93:5:2)

Testin tarkoituksena oli kokeilla myös Jahotec Oy:n oman lisäaineen vaikutusta biokaasun muodostumiseen, mutta tämän opinnäytetyön julkisuuden ja yrityksen liikesalaisuuden varjelmisen vuoksi vain yrityksen edustajat tietävät lisäaineen määrän ja syötteen/syötteet, johon sitä lisättiin.

Syötteitä säilytettiin ämpäreissä laboratorion kylmiössä, josta ne siirrettiin 6.2.2015 kokeen ensimmäisen vaiheen käynnistämisen jälkeen pakastimeen niiden sisältämien orgaanisten yhdisteiden

hajoamisen minimoimiseksi. Ennen pakastamista syötteet pakattiin huuhdeltuihin maitopurkkeihin. B-sarjan syötteitä pakastettiin kaksi litraa kutakin (yhteensä 8 litraa) ja A-sarjan syötteitä myöhempiä tutkimuksia varten yksi litra kutakin (yhteensä 4 litraa). Toisen vaiheen testejä varten näytteet otettiin kylmiöön sulamaan 20.2.2015 ja kokeen toinen vaihe käynnistettiin 24.2.2015.

3.2 Syötteiden kuiva-ainemäärän ja niiden sisältämän poltettaessa haihtuvan orgaanisen aineen (Volatile Solids) määrän määrittäminen

Koe syötteiden sisältämien poltettaessa haihtuvien orgaanisten aineiden (Volatile Solids, VS) määrän määrittämiseksi tehtiin pakasteesta sulatetuista näytteistä 3.3.- 23.3.2015. Ensin näytteet kuivattiin uunissa, jonka jälkeen ne hehkutettiin polttouunissa.

Määrittystä varten tarvittiin kutakin syötettä varten kolme upokasta. Upokkaiden huonosta saataavuudesta ja polttouunin koosta johtuen määrittäminen tehtiin kahdessa osassa. Ensin kahdeksalla ja sen jälkeen 16 upokkaalla. Upokkaat numeroitiin lyijykynällä, jonka jälkeen niitä hehkutettiin 550 °C:ssa polttouunissa tunnin ajan. Hehkutuksessa upokkaista poistuu määritystarkkuutta mahdollisesti häiritseviä aineita, kuten kosteutta. Hehkutuksen jälkeen upokkaat asetettiin eksikaattoriin jäähtymään huoneenlämpöiseksi yön ajaksi (Kuvio 9).



KUVIO 9. 16 upokasta eksikaattorissa

Seuraavana päivänä upokkaat punnittiin ja painot kirjattiin ylös. Tämän jälkeen upokkaihin mitattiin näytteet niin, että yhteen upokkaaseen tuli vain yhtä syötettä n. 6 ml. Näytteiden ottamiseen käytettiin puhtaasta lääkeruiskusta leikattua lieriötä, joka on tilavuudeltaan 3 ml (KUVIO 10). Lieriö

upotettiin syötteeseen ja sen päät suljettiin sormin. Lieriö tyhjennettiin upokkaaseen ja sama toistettiin, jotta näytettä saatiin n. 6 ml. Tässä vaiheessa upokkaat punnittiin sisältöineen ja ne asetettiin esilämmitettyyn uuniin 105 °C:een 20 tunnin ajaksi.



KUVIO 10. Lääkeruiskusta leikatun lieriön kokeilua soijavedellä.

20 tunnin jälkeen näytteistä oli haihtunut vesi ja upokkaat asetettiin eksikaattoriin jäähtymään huoneenlämpöiseksi kahdeksi ja puoleksi tunniksi, jonka jälkeen upokkaat punnittiin ja painot kirjattiin ylös. Punnitsemisen jälkeen upokkaat asetettiin kahdeksi tunniksi 550 °C:een polttouuniin, josta ne siirrettiin eksikaattoriin jäähtymään huoneenlämpöön. Polttouunissa näytteistä poistui kaikki palavat aineet. Upokkaat jäähtyivät eksikaattorissa noin neljä tuntia, jonka jälkeen ne punnittiin. Upokkaat tyhjennettiin ja pestiin ja punnitusten tuloksista luotiin Excel-taulukko.

3.3 Syötteiden pH-arvon määrittäminen

Syötteiden pH-arvot määritettiin syötteistä 17 päivän mädätyksen jälkeen reaktorien tyhjennyksen yhteydessä sekä kuiva-ainepitoisuuden määrittämisen yhteydessä pakastimesta sulatetuista näytteistä. Näin saatiin kuva pH:n muuttumisesta kokeen aikana, sillä mädätyslaitteistossa ei ole anturia, joka tarkkailisi syötteen happamuutta reaktorissa. Syötteiden happamuuden määrittämiseen käytettiin digitaalista Schott handy lab 1 –mittaria (KUVIO 11). Lämpötilakorjatut pH-arvot kirjattiin Excel-taulukkoon.



KUVIO 11. Happamuuden mittaamista Schott Handylab 1 –laitteella.

3.4 Syötteiden mädättäminen AMPTS II – laitteella

3.4.1 Laitteiston kokoonpano

AMPTS II –laitteisto koostuu kolmesta pienemmästä kokonaisuudesta: mädätysyksiköstä, hiilidioksidinsidontayksiköstä sekä mittausyksiköstä.

Mädätysyksikköön kuuluvat tarvikkeet:

15 kpl 400 ml mittapulloja eli reaktoripulloja

15 kpl reaktoripullon kumitulppia, joissa kaksi läpivientiä letkuille, sekä sekoittaja

15 kpl kumitulpan kiristäjiä, joissa sekoittajan moottori ja sekoittajaa liikuttava varsi

1 kpl vesilämpöhaude lämpötilan säädöllä ja termostaatilla.

15 kpl letkuja (n. 15 cm à), joissa letkunsulkijat

15 kpl letkuja (erimittaisia), joissa numerokilvet

Hiilidioksidinsidontayksikköön kuuluvat tarvikkeet:

15 kpl 80 ml mittapulloja

15 kpl mittapullon kumitulppia, joissa kaksi läpivientiä letkuille

15 kpl kumitulppien kiristäjiä

NaOH-liuosta. Kokeen käynnistysvaihetta varten 80 ml per reaktoripullo, mielellään enemmän, sillä liuos voidaan joutua vaihtamaan uuteen kesken kokeen.

15 kpl letkuja

Mittausyksikkö koostuu tislatulla vedellä täytetystä kaukalosta, jossa mekaaniset varret liikkuvat kaasukuplien vaikutuksesta sekä tietokoneesta, joka kerää laitteen lähettämää data sitä varten suunniteltuun ohjelmistoon.

3.4.2 A-sarjan syötteen

Ennen kokeen käynnistämistä valmistettiin 1,4 l 3 M NaOH-liuosta, johon sekoitettiin indikaattoriväriksi tymoliftaleiinia. NaOH-Liuosta varten punnittiin 168 g NaOH-rakeita, jotka liuotettiin vähän kerrallaan keittopullossa 1 l:aan tislattua vettä magneettisekoittimen päällä. Kun kaikki rakeet olivat liuenneet veteen, keittopulloon lisättiin tislattua vettä 1,4 l:n merkkiin saakka.

Tymoliftaleiini-indikaattoriväriuos valmistettiin mittaamalla pieneen keittopulloon 0,4 mg tymoliftaleiinijauhetta ja 10 ml etanolia. Pulloa heiluteltiin kevyesti kunnes kaikki tymoliftaleiini oli liuenneet etanoliiin. Seos kaadettiin NaOH-liuoksen sekaan suurempaan keittopulloon, joka värjäytyi tymoliftaleiinin vaikutuksesta siniseksi. Sininen NaOH-liuos kaadettiin suppilon avulla ruskeaan korkilliseen säilöpulloon ja pullon sisältö, liuoksen valmistuspäivä ja valmistaja merkittiin teippiin pullon kylkeen.

Mädätyksen ensimmäistä vaihetta varten varattiin 12 kpl laitteiston reaktorina toimivaa 400 ml lasista säilöpulloa, jotta jokaisesta A-sarjan syöttestä (A1, A2, A3 ja A4) saatiin kolme rinnakkaisnäytettä. Pullot merkittiin teipillä ja tussilla niin, että A1-syötettä sisältävät kolme pulloa saivat tunnuksat A11, A12 ja A13, A2 syötettä sisältävät tunnuksat A21, A22 ja A23, A3 syötettä sisältävät tunnuksat A31, A32 ja A33 ja A4 syötettä sisältävät tunnuksat A41, A42 ja A43. Tyhjät pullot punnittiin ennen täyttöö ja painot kirjattiin ylös.

Ennen pullojen täyttämistä syöteämpäreiden sisältöä sekoitettiin muovisella elintarvikekauhalla voimakkaasti pohjia myöten muutamien minuuttien ajan, jotta näytteistä saatiin mahdollisimman homogeeniset. Säilöpullot täytettiin yksi kerrallaan 400 ml merkkiviivaan asti kauhomalla syötettä 1,5 litran PET-pullon kaulaosasta valmistettuun suppiloon, joka oli asetettu säilöpullon suulle. Täytetty

pullo punnittiin ja paino kirjattiin ylös. Suppilo ja kauha huuhdeltiin vedellä ja kuivattiin käsipyyhepaperiin eri syötteiden välillä. Täytetty pullo punnittiin ja paino kirjattiin ylös. Näytemäärät on ilmoitettu taulukossa 3.

TAULUKKO 3. A-sarjan reaktoripullojen näytemäärät

Syöte	Pullon tunnus	Näytemäärä [g]
A1	A11	393,7
	A12	386,3
	A13	382,7
A2	A21	407,7
	A22	396,7
	A23	417,5
A3	A31	380,5
	A32	403,2
	A33	395,1
A4	A41	412,8
	A42	382,2
	A43	392,1

Säilöpullon suulle asetettiin Korrek –silikonipuikolla voideltu kumitulppa, jossa on kaksi metallista läpivientä ja musta kuminen sekoittaja. Tämän jälkeen pullon suulle kierrettiin muovinen korkki, jossa on sekoittajan moottori ja sekoittajaa liikuttava metallinen varsi (KUVIO 12) ja pullo asetettiin lämpöhauteeseen. Pullon kumitulpan läpivienteihin asennettiin letkut, joista toisessa on punainen letkunsulkija (ilmausletku) ja toisessa pulloa vastaava keltainen numeromerkintä. Sama toistettiin vielä 11 kertaa, jotta kaikista syötteistä saatiin kolme rinnakkaista näytettä. Lämpöhauteesta pumppattiin hiukan vettä pois, jottei vedenpinta noussut liian korkealle, sillä hauteessa oli edellisen käyttäjän jäljiltä enemmän vettä kuin mitä tässä kokeessa tarvittiin.



KUVIO 12. Muovinen korkki, jossa sekoittajan moottori ja varsi (vas.) sekä kumitulppa, jossa sekoittaja ja kaksi läpivientä (oik.).

Kun kaikki 12 reaktorina toimivaa pulloa oli saatu lämpöhauteeseen, asetettiin 12 kpl 80 ml säilöpulloa hiilidioksidin sidontaa varten omaan telineeseensä lämpöhauteen viereen. Pullot täytettiin 80 ml merkkiviivaan asti aiemmin valmistetulla NaOH-liuoksella, jossa oli sininen indikaattoriväri (KUVIO 13). Säilöpullot suljettiin silikonilla voidelluilla, kahdella metallisella läpiviennillä varustetuilla kumitulpilla, jotka kiristettiin paikalleen vihreillä reiällisillä säilöpullon kierteisiin sopivilla korkeilla. NaOH-pullojen korkkien läpivienteihin liitettiin kumiletkut niin, että läpivienttiin, jossa on pullon sisäpuolella kiinni n.10 cm mittainen letku, liitettiin numeroitu letku, joka tuli reaktoripullolta ja toiseen läpivienttiin liitettiin irrallinen letku. Irrallisen letkun toinen pää liitettiin kaasunmittausyksikön paneeliin reaktoripullon numeroa vastaavaan liittimeen.



KUVIO 13. Natriumhydroksidia pulloissa sekä kumitulppa

Kun kaikki 12 letkua oli liitetty kaasunmittausyksikköön, lisättiin sen kaukaloon tislattua vettä tarvittava määrä merkkiviivaan asti. Tämän jälkeen koko systeemi ilmattiin tyypellä pullo kerrallaan, jotta reaktoripulloissa vallitsisi mahdollisimman hapettomat olosuhteet kokeen alusta asti. ilmauksen ajaksi reaktoripulloa vastaava letku irrotettiin kaasunmittausyksiköstä ja reaktoripullon ilmausletkun sulkija avattiin. Laboratorion tyypihana käännettiin auki-asentoon ja säätörullalla säädettiin letkuun kevyt virtaus. Tyypiletkua pidettiin kevyesti ilmausletkun suuta vasten ja typen kulkeutuminen systeemin läpi todettiin kuplintana NaOH-liuoksessa. Systeemiä ilmattiin n. 20 sekunnin ajan, jonka jälkeen ilmausletku suljettiin ja kaasunmittausyksiköstä irrotettu letku liitettiin takaisin yksikköön. Sama menetelmä toistettiin kaikille reaktoripulloille, jonka jälkeen lämpöhaude kytkettiin päälle ja se säädettiin 39,5 °C lämpötilaan.

Kun laitteiston fyysinen kokoonpano oli saatu valmiiksi, kirjattiin laitteistoon kuuluvalla kannettavalla tietokoneella näytteiden painot ja nimet Experiment-välilehdelle selainpohjaiseen ohjelmistoon, joka kerää laitteiston tuottamaa dataa. Kun kaikki tiedot oli kaikkien reaktorien osalta syötetty, käynnistettiin datan tallennus reaktorikohtaisesti Control-välilehdeltä painamalla kolmionmuotoista play-painiketta. Kokeen käynnistysajaksi kirjattiin 5.2.2015 klo 15.59.

Järjestelmän toimintaa valvottiin tarkastuskäynneillä kahden päivän välein. Tarkastuskäynneillä tarkastettiin lämpöhauteen veden pinnan taso sekä hiilidioksidinsidontayksikön pullojen nesteen väri. 16.2.2015 maanantaina tarkastuskäynnillä todettiin, että pullojen 4 (A21), 5 (A22) ja 7 (A31) NaOH-liuos oli viikonlopun aikana vaihtanut väriä selkeästi vaaleammaksi ja niiden liuokset päätettiin vaihtaa uusiin. Vaihto suoritettiin laittamalla reaktoripullolta tulevaan letkuun letkunkiristin let-

kun päähän liitoskohdan viereen, irrottamalla letkut, avaamalla pullo, vaihtamalla liuos ja sulke-
malla pullo uudestaan. Mittausyksikölle menevä letku kiinnitettiin pulloon ja järjestelmä ilmattiin ty-
pellä pullon vapaasta letkuliittimestä. Ilmauksen jälkeen reaktoripullon letku kiinnitettiin liittimeen ja
letkunkiristin irrotettiin. Sama toistettiin kaikille kolmelle pullolle.

A-sarjan osalta koe päättyi 23.2.2015 mädätyksen oltua käynnissä lähes 17 vuorokautta ja 18 tun-
tia. Mittaus pysäytettiin painamalla stop-nappia ohjelmiston Control-välilehdeltä, jonka jälkeen lait-
teistosta irrotettiin kaikki letkut ja vesihaude kytkettiin pois päältä. Hiilidioksidinsidontayksikön säi-
löpullot tyhjennettiin lavuaariin runsaan veden kera ja pullot korkkeineen pestiin pesukoneessa.
Reaktoripullojen sisällön pH mitattiin Schott Handylab 1-mittarilla ja pullot tyhjennettiin neljään au-
toklaavipussiin, jotka sijoitettiin autoklavoinnin jälkeen palavan jätteen keräysastiaan. Reaktoripul-
lot ja sekoittajat pestiin pesukoneessa. Mittausyksikköön ja vesihauteeseen jätettiin vesi seuraava-
vana päivänä alkavaa B-sarjan mädätyskoetta varten. Mittausohjelmiston tuottamat kuvaajat ja Ex-
cel-tiedostot tallennettiin USB-tikulle.

3.4.3 B-sarjan syötteet

B-sarjan syötteiden mädätystesti toteutettiin samalla tavalla kuin A-sarjankin, mutta B-sarjan testiä
varten syötteet sulatettiin pakastimesta ja NaOH-liuosta tehtiin vain 1 litra, sillä sitä jäi reilusti jäljelle
edellisestä testistä. Taulukosta 4 käyvät ilmi reaktoripullojen näytemäärät.

TAULUKKO 4. B-sarjan reaktoripullojen näytemäärät

Syöte	Pullon tunnus	Näytemäärä [g]
B1	B11	396,2
	B12	378,7
	B13	396,2
B2	B21	398,9
	B22	385,7
	B23	413,6
B3	B31	385,0
	B32	397,1
	B33	385,3
B4	B41	382,9
	B42	389,0
	B43	409,1

Lisäksi B-sarjan 12 reaktorista neljä jätettiin vielä 17 päivän mädätyksen jälkeen käyntiin, jotta saatiin arvio kaasunmuodostuksen kehittymisestä pidemmällä ajanjaksolla, sillä kuvaajista pystyttiin toteamaan, että kaasua syntyi kiivaasti useassa pullossa vielä 17 päivän mädätyksen jälkeen. Käyntiinjätettäväksi reaktoreiksi valittiin B1-, B2-, B3- ja B4-syötteistä ne pullot, jotka tuottivat kaasua keskimääräisimmin, sillä laitteistoa tarvittiin opetustarkoituksiin, eikä koetta voitu tästä johtuen jatkaa pidemmälle kaikkien reaktoripullojen osalta.

4 TULOKSET

4.1 Syötteiden kuiva-ainemäärän (TS) ja niiden sisältämien poltettaessa haihtuvien kiinteiden aineiden (VS) määrän määrittäminen

Taulukkoon 5 on laskettu kuiva-ainemääritystestien tulokset. Taulukon arvot ovat keskiarvoja kolmesta rinnakkaisesta näytteestä. Upokkaiden lämpötiloja ei mitattu punnitusten yhteydessä, mutta upokkaiden lämpötilan vaikutus niiden painoon arvioitiin merkityksettömän pieneksi. Syötteiden todettiin olevan kuiva-ainepitoisuuden perusteella märkäprosessiin sopivia kaikkien syötteiden kuiva-ainepitoisuuden oltua korkeimmillaan 12,7 %.

TAULUKKO 5. Syötteiden kuiva-aine- ja VS-pitoisuudet

Syöte	Näytemäärä [g]	Kuiva-aine [g]	Kuiva-aine %	VS % ka	VS % tuore
A1	6,293	0,350	5,6	77,2	4,3
A2	6,328	0,475	7,6	81,4	6,2
A3	6,692	0,479	7,2	79,7	5,7
A4	6,969	0,562	7,9	74,7	5,9
B1	6,265	0,372	5,9	70,0	4,1
B2	6,422	0,460	7,2	73,5	5,3
B3	6,940	0,474	6,8	72,0	4,9
B4	5,841	0,755	12,7	74,6	9,6

4.2 Syötteiden pH-arvon määrittäminen

Syötteiden pH-arvoissa ei tapahtunut suuria muutoksia mädätyksen aikana, mutta joidenkin näytteiden pH-arvon huomattiin nousseen hiukan, kun verrattiin arvoja ennen prosessia ja prosessin jälkeen. Reaktorissa vallitsevia pH-olosuhteita ei tarkasteltu kokeen aikana, sillä reaktoreiden haapettomat olosuhteet olisivat tästä kärsineet, koska mittausta varten olisi pullo pitänyt avata. Alla olevaan taulukkoon (TAULUKKO 6) merkityt arvot ovat lämpötilakorjattuja arvoja. Korjaus tehtiin Schott Handylab 1 -laitteen käyttöohjeen mukaan.

TAULUKKO 6. Syötteiden pH-arvot ennen ja jälkeen mädätyksen.

Syöte	pH ennen mädätystä	pH mädätyksen jälkeen
A1	7,5	7,5
A2	7,2	7,7
A3	7,2	7,8
A4	7,3	7,3
B1	7,5	7,6
B2	7,1	7,4
B3	7,3	7,3
B4	7,2	7,3

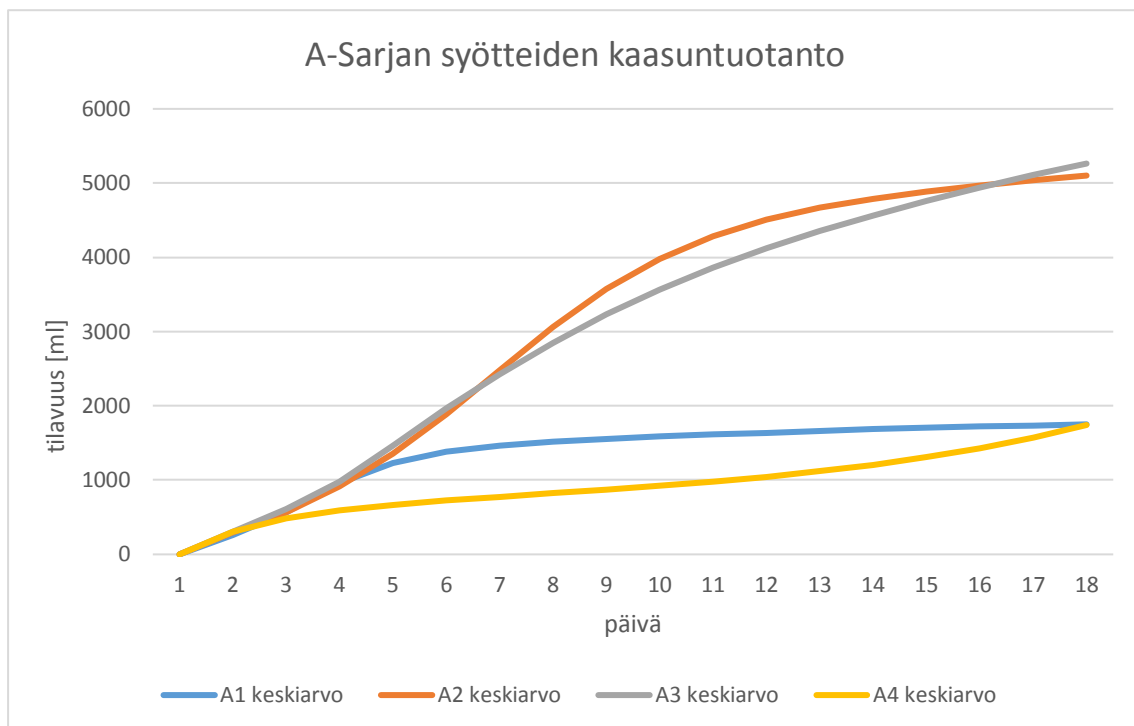
4.3 Syötteiden mädättäminen AMPTS II – laitteella

Kaikissa reaktoreissa tapahtui mätänemistä, mikä pystyttiin toteamaan kaasun muodostumisena. Ensimmäisinä tunteina kaasunmuodostumista kuvaava käyrä nousi mm. reaktoreiden ja mittausjärjestelmän sisältämän inertin kaasun (typpi) lämpölaajenemisen vuoksi, mutta mätänemisen tuotaman kaasun muodostumisen käynnistyminen pystyttiin havaitsemaan selkeästi ja siihen kulunut aika arvioimaan aikajanalta. Mittauslaitteisto toimi kummankin reilun 17 päivän jakson ajan keskeytyksettä ja häiriöttä. Neljän B-sarjan pullon osalta koetta päätettiin jatkaa 36 päivän ajan, jotta saa-

tiin arvio kaasunmuodostuksen kehittymisestä pidemmällä aikavälillä. Laitteistoon liitetyille kannettavalle tietokoneelle asennetun ohjelmiston muodostamat excel-taulukot kaasun muodostumisesta ovat tämän työn liitteinä (LIITE 1, LIITE 2 ja LIITE 3).

A-sarja

Kuviosta 14 pystytään toteamaan, että 17 päivän ja 16 tunnin yhtäjaksoisen mädätyksen jälkeen eri syötteiden mätänemisprosessit olivat eri vaiheissa ja että kaikissa reaktoripulloissa syntyi kaasua, mutta syötteet eivät ehtineet vapauttaa kaikkea metaanintuotantopotentiaaliaan.



KUVIO 14. A-sarjan syötteiden keskimääräinen kaasuntuotanto

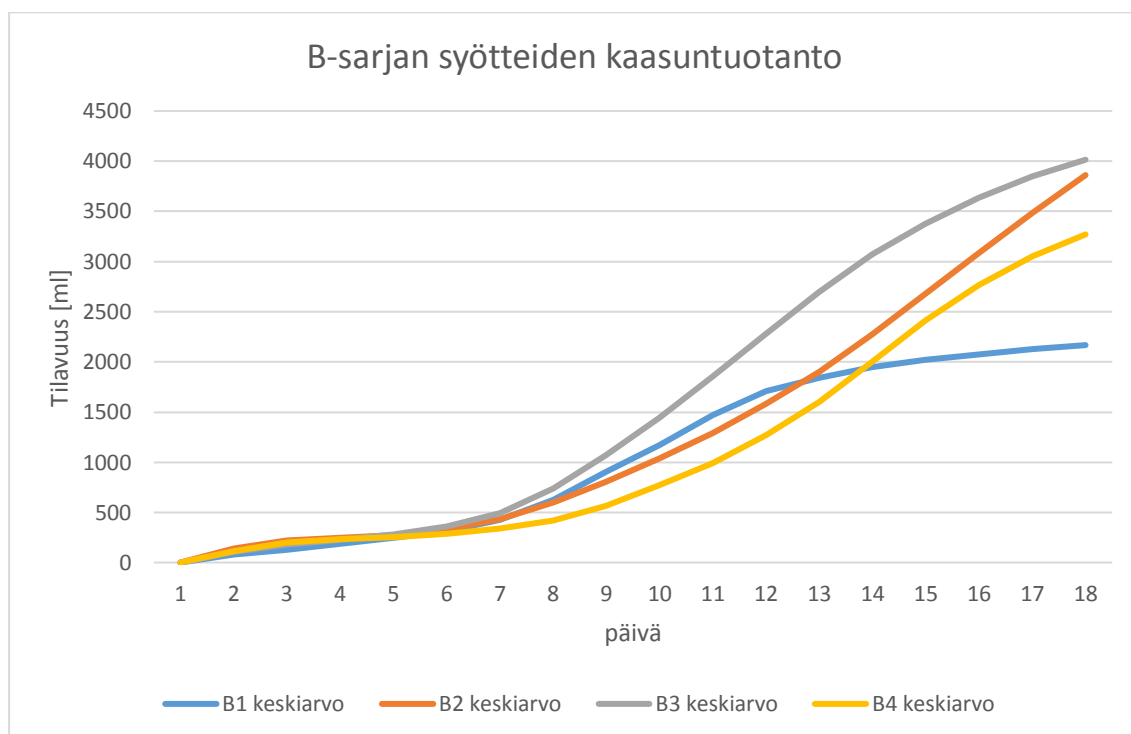
Taulukkoon 7 on koottu A-sarjan syötteistä kokeessa saatu keskimääräinen biokaasumäärä sekä keskimääräiset biokaasupotentiaalit.

TAULUKKO 7. A-sarjan syötteiden keskimääräinen biokaasupotentiaali 17 päivän ja 16 tunnin mädätystestin perusteella.

Syöte	Näytemäärä [g]	VS [%]	Kaasumäärä [ml]	kaasutuotos [m ³ /1000kg]	kaasutuotos [m ³ /kg VS]
A1	387,58	4,3	1749,1	4,51	0,10
A2	407,30	6,2	5133,0	12,60	0,20
A3	392,92	5,7	5361,5	13,65	0,24
A4	395,69	5,9	1878,6	4,75	0,08

B-sarja

Kuviosta 15 pystytään toteamaan, että 17 päivän ja 16 tunnin yhtäjaksoisen mädätyksen jälkeen eri syötteiden mätänemisprosessit olivat eri vaiheissa ja että kaikissa reaktoripulloissa syntyi kaasu.



KUVIO 15. B-sarjan syötteiden keskimääräinen kaasuntuotanto.

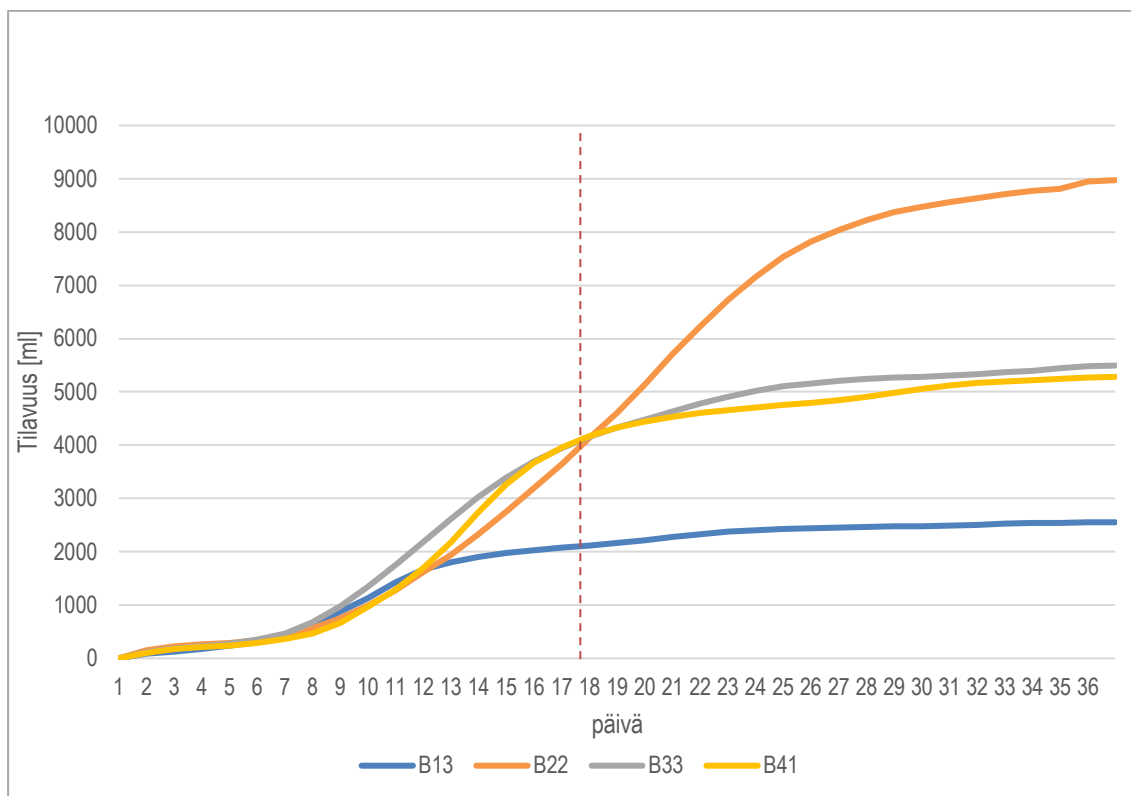
Taulukkoon 8 on koottu B-sarjan syötteistä kokeessa saatu keskimääräinen biokaasumäärä sekä keskimääräiset biokaasupotentiaalit.

TAULUKKO 8. B-sarjan syötteiden keskimääräinen biokaasupotentiaali 17 päivän ja 16 tunnin mädätystestin perusteella.

Syöte	Näytemäärä [g]	VS [%]	Kaasumäärä [ml]	kaasutuotos [m³/1000kg]	kaasutuotos [m³/kg VS]
B1	390,36	4,1	2168,1	5,55	0,14
B2	399,40	5,3	3862,9	9,67	0,18
B3	389,12	4,9	4014,5	10,32	0,21
B4	393,80	9,6	3268,1	8,30	0,09

36 päivän mädätyksen vaikutus kaasuntuotantoon

Kaasumäärän kehitys 36 päivän mädätystestin aikana B13-, B22-, B33- ja B41-pulloissa on kuvattu kuviossa 16.



KUVIO 16. B13-, B22-, B33- ja B41-pulloissa 36 päivän aikana syntynyt kaasumäärä.

Taulukkoon 9 on merkitty B13-, B22-, B33- ja B41-pullojen sisältämien syötteiden biokaasupotentiaali 36 päivän mädätystestin perusteella.

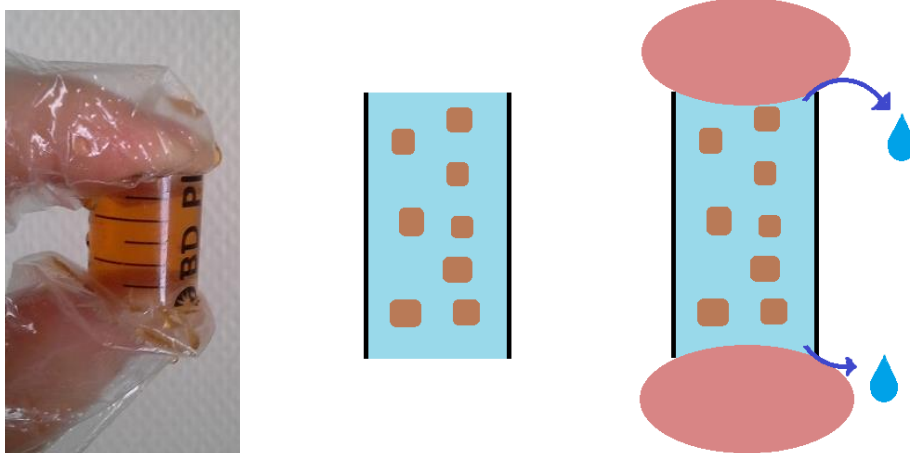
TAULUKKO 9. B13-, B22-, B33- ja B41-pullojen sisältämien syötteiden biokaasupotentiaali 36 päivän mädätystestin perusteella.

Pullo	Näytemäärä [g]	VS [%]	Kaasumäärä [ml]	kaasutuotos [m ³ /1000kg]	kaasutuotos [m ³ /kg VS]
B13	396,15	4,1	2555,2	6,45	0,16
B22	385,65	5,3	8971,7	23,26	0,44
B33	385,32	4,9	5499,6	14,27	0,29
B41	382,92	9,6	5281,6	13,79	0,14

5 TULOSTEN KÄSITTELY

5.1 Syötteiden kuiva-ainepitoisuus ja pH

Määrittämisen tuloksissa huomion arvoista on kalaa ja teurasjätteitä sisältävien A4 ja B4 syötteiden välinen ero (vrt. kuiva-aineprosentit 7,9 ja 12,7). Punnituspöytäkirjaa tarkasteltaessa havaittiin, että yhdessä B4-syötteen kolmesta rinnakkaisnäytteestä kuiva-ainetta oli 18,16 % sen ollessa kahdessa muussa 10,24 % ja 9,75 %. A4-syötteen kolmen rinnakkaisnäytteen kuiva-ainearvot olivat 6,15 %, 8,49 % ja 9,15 %. Syötteiden välillä ei havaittu silmämääräisesti tarkasteltaessa suurta eroa, joten eron todettiin johtuvan osittain määrittäytavasta, jossa pienestä näytemäärästä johtuen hiukankin suuremmat partikkelit syötteessä voivat muuttaa tulosta radikaalisti. Erot voivat johtua ruotojen ja muiden tukirangan osien tai luuston osien päätyemisestä näytteeseen. Lisäksi lääkeruiskusta muokattu näytteenottoväline luultavasti vääristää tuloksia korkeamman kuiva-ainepitoisuuden suuntaan, sillä lieriötä suljettaessa sormet syrjäyttävät sen sisältä vettä, joka tihkuu lieriön reunan ja sormien välistä pois. Kiintoaine siivilöityy lieriöön (KUVIO 17).



KUVIO 17. Havainnollistava kuva sormien syrjäyttämästä nesteestä näytteenottolieriössä.

Kokeen aikana happamuus säilyi kaikissa reaktoreissa metanogeneesin kannalta optimaalisella tasolla.

5.2 Syötteiden laskennalliset arvot

A1-syötettä sisältävissä pulloissa kaasunmuodostumisessa havaitaan selkeä hidastuminen viiden päivän mädätyksen jälkeen ja koko kokeen aikana pulloista vapautui keskimäärin 1749,1 ml kaasua, joka vastaa n. **4,51 m³ kaasua per 1000 kg syötettä**. Syötteen sisältäessä 4,3 % kiinteitä, palamisessa haihtuvia aineita (Volatile Solids, VS) syntyi kaasua **0,10 m³/kg VS**.

A2-syötettä sisältävissä pulloissa kaasua syntyi hiukan vielä mittauksen loppuessaakin, mutta kaasumäärän kasvu kääntyi hitaaseen laskuun vasta 9. mittauspäivän jälkeen. Kaasua syntyi kiivaimmin neljännen ja kahdeksannen mittauspäivän välisenä aikana. Mittauksen päättyessä kaasua oli pulloissa muodostunut keskimäärin 5133,0 ml, joka vastaa n. **12,60 m³ kaasua per 1000 kg syötettä**. Syötteen VS-arvon ollessa 6,2 % syntyi kaasua **0,20 m³/kg VS**.

A3-syöte tuotti kaikista syötteistä tasaisimmin kaasua ja mittauksen päättyessä sitä sisältävissä pulloissa oli ehtinyt syntyä eniten kaasua, keskimäärin 5361,5 ml. Kaasuntuotanto kääntyi laskuun jo kahdeksannen mittauspäivän kohdalla, mutta lasku oli hyvin loiva ja mittauksen päättyessä syötteessä oli kuvaajasta päätellen vielä reilusti kaasunmuodostuspotentiaalia jäljellä. Syöte tuotti kaasua n. **13,65 m³/1000 kg syötettä**, joka VS-arvon ollessa 5,7 % vastaa **0,24 m³/kg VS**.

A4-syötteen kaasunmuodostus oli neljästä syötteestä hitainta ja rupesi kiihtymään vasta 12 päivän mädätyksen jälkeen. Mittauksen päättyessä kaasua oli syntynyt 1878,6 ml, mutta kaasunmuodostumisen kuvaaja on selkeästi nousujohteinen. Keskimäärin syöte tuotti kaasua n. **4,75 m³/1000 kg syötettä**, joka VS-arvon ollessa 5,9 % vastaa **0,08 m³/kg VS**.

B1-syötettä sisältävissä pulloissa kaasuntuotanto alkoi kiihtymään kuuden päivän mädätyksen jälkeen ja se jatkui tasaisena 11. päivään asti, jolloin se alkoi hidastumaan. Kokeen loputtua kaasuntuotannon kuvaaja oli vielä lievästi nouseva, mutta suurin osa kaasuntuotantopotentiaalista oli jo käytetty, kun kaasua oli syntynyt keskimäärin 2168,1 ml. Syntynyt kaasumäärä vastaa **5,55 m³ kaasua/1000 kg syötettä**, joka VS-arvon ollessa 4,1 % vastaa **0,14 m³/kg VS**.

B2-syötettä sisältävissä pulloissa kaasuntuotanto alkoi kiihtymään kuuden päivän mädätyksen jälkeen ja se jatkoi kiihtymistään aivan kokeen viimeisille tunneille. 17. päivän kohdalla kuvaajassa pystytään havaitsemaan hyvin pieni hidastuminen kaasuntuotannossa, mutta syötteen kaasuntuotantopotentiaalia on vielä runsaasti jäljellä. Kokeen päättyessä reaktoripulloissa oli syntynyt kaasua

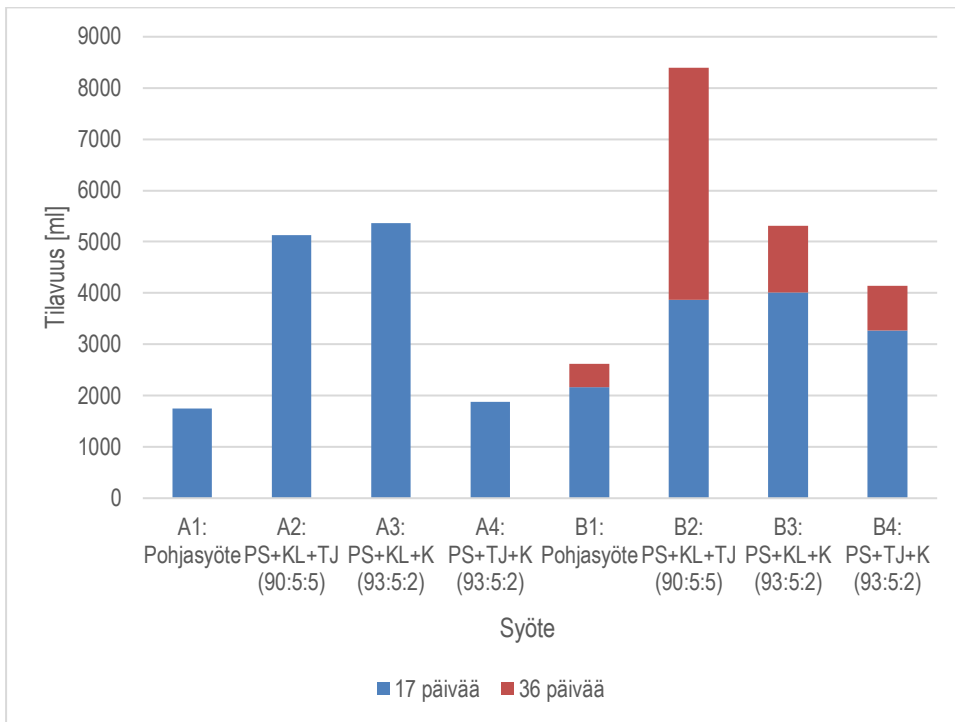
keskimäärin 3862,9 ml. Syntynyt kaasumäärä vastaa **9,67 m³ kaasua/1000 kg syötettä**, joka VS-arvon ollessa 5,3 % vastaa **0,18 m³/kg VS**.

B3-syötettä sisältävien pullojen kaasuntuotanto alkoi kiihtymään kuuden päivän mädätyksen jälkeen ja syötteen kaasuntuotanto oli B-sarjan syötteistä kiivainta. Kiivaimmillaan kaasuntuotanto oli kahdeksannen ja 14. päivän välillä, jonka jälkeen kaasuntuotanto kääntyi laskuun. Kokeen päättyessä reaktoripulloissa muodostui keskimäärin 4014,5 ml kaasua, joka vastaa **10,32 m³ kaasua/1000 kg syötettä**. Syötteen VS-arvon ollessa 4,9 % kaasua syntyi **0,21 m³/kg VS**.

B4-syötettä sisältävien reaktoripullojen kaasuntuotanto alkoi kuudennen päivän jälkeen, mutta kiihtyi hitaammin kuin muiden. Pullojen kaasuntuotanto saavutti huippunsa 13. päivän kohdalla ja alkoi laskemaan 15. päivän jälkeen. Kuvaajasta päätellen syötteessä oli vielä metaanintuotantopotentiaalia jäljellä kokeen päättyessä ja päättymishetkellä kaasua oli syntynyt keskimäärin 3268,1 ml, joka vastaa **8,30 m³ kaasua/1000 kg syötettä**, joka VS-arvon ollessa 9,6 % vastaa **0,09 m³/kg VS**.

Suurin vaikutus kaasun määrään mädätyksen jatkamisella yli 17 päivän oli pullon B22 kohdalla, jossa syntyneen kaasun määrä oli selkeässä kasvussa vielä 18 päivän mädätyksen jälkeen. Kyseisen pullon kaasumäärä kasvoi 18. ja 36. päivän välillä 4109,3 ml:sta 8971,7 ml:aan. Muissa kolmessa pullossa kaasumäärän lisääntyminen oli huomattavasti vähäisempää.

Reaktoripulloissa syntynyt kaasu kulkeutui hiilidioksidinsidontayksikön läpi, joten mittausyksikön rekisteröimän kaasun voidaan olettaa koostuneen lähes yksinomaan metaanista. Koska testissä ei tutkittu pelkän mädätysjäännöksen metaanintuotantopotentiaalia tai koostumusta, on vaikea arvioida syötteiden tuottamaa metaanimäärää, joten tuloksiin on suhtauduttava skeptisesti. Karjanlannasta, teurasjätteestä ja kalasta muodostettujen syöteseoesten metaanintuotantopotentiaalit on laskettu oheiseen taulukkoon (TAULUKKO 10) sillä oletuksella, ettei mädätysjäännöksessä ole lainkaan metaanintuotantopotentiaalia jäljellä. 36 päivää kestäneen mädätyksen vaikutus metaanintuotantoon on huomioitu B-sarjan syötteissä niin, että kunkin syöteseoksen reaktoripulloissa keskimäärin syntyneeseen metaanimäärään on lisätty suhteellisesti sama määrä, kuin minkä metaanimäärä kussakin 36 päivän mädätykseen osallistuneesta reaktoripullosta kasvoi 17. ja 36. testipäivän välillä. B1-syöteseoksen metaanimäärä kasvoi tällä aikavälillä 20,7 %, B2-syöteseoksen 117,2 %, B3-syöteseoksen 32,4 % ja B4-syöteseoksen 26,8 %. Syöteseoisien kokeen aikana tuotamat metaanimäärät on kuvattu kuviossa 17.



KUVIO 17. Kokeessa mitatut keskimääräiset kaasumäärät syötteittäin. PS: pohjasyöte, KL: karjanlanta, TJ: teurasjäte, K: Kala

TAULUKKO 10. Kokeessa käytettyjen syötteiden metaanintuotantopotentiaalit 17 päivän mädätystestin perusteella. Sulkeissa laskennallinen arvo (arvio) 36 päivän mädätyksen jälkeen.

Syö- teseos	Syötteen ja sekoitusuhde	Määrä [g]	Syöteseoksen tuottama metaani [ml]	Metaanintuotantopotentiaali [m ³ /tn]
A1	Yhdyskuntaliete (100)	38,76	1749,1	45,13
A2	Yhdyskuntaliete, karjanlanta + teurasjäte	77,39	5188,0	66,33
A3	Yhdyskuntaliete + karjanlanta + kala	64,05	5361,5	83,71
A4	Yhdyskuntaliete + teurasjäte + kala	64,50	1878,6	29,12
B1	Yhdyskuntaliete	39,04	2168,1 (2616,9)	55,54 (67,03)
B2	Yhdyskuntaliete + karjanlanta + teurasjäte	75,89	3862,9 (8390,2)	50,90 (110,56)
B3	Yhdyskuntaliete + karjanlanta + kala	63,43	4014,5 (5299,1)	63,29 (83,55)
B4	Yhdyskuntaliete + teurasjäte + kala	64,19	3268,1 (4143,9)	50,91 (64,56)

Tulokset ovat suurelta osin kirjallisuudesta saatujen arvojen mukaisia, mutta huomionarvoista on teurasjätteitä ja kalaa sisältävien A4- ja B4-syötteiden matala metaanintuotantopotentiaali. Teurasjätteen ja kalan korkea proteiini- ja rasvapitoisuus voivat aiheuttaa inhibitioita anaerobisessa hajotusprosessissa, sillä proteiinien hajoamistuotteena muodostuu inhiboivaa ammoniakkia, joka nostaa syöteseoksen pH-arvoa, mikä voi johtaa (pH yli 8) inhiboivien rasvahappojen hajoamisen estymiseen ja pitkäketjuisten rasvahappojen kertymiseen (LCFA-inhibitio). Tällaiset syötteen tarvitsevat hajotusprosessiin rinnalleen hiilihydraattipitoisia syötteitä, mikä osaltaan voi selittää suuret metaanimäärät syöteseoksista, joissa on karjanlantaa. Myös reaktoripullojen sekoituksen puute voi aiheuttaa syötteiden kerrostumista, joka estää tehokkaan hajoamisen. Happamuuksia mitattaessa ennen ja jälkeen anaerobisen hajotuksen pH ei ollut yhdessäkään pullossa yli 8, mikä viittaisi siihen, että matala kaasuntuotanto A4- ja B4-syötteillä johtui ennemmin rasvojen aiheuttamasta kerrostumisesta kuin liiallisen ammoniakin muodostumisesta.

Yksittäisten syötteiden tuottamia metaanimääriä ei kannata arvioida kokeen perusteella, sillä yhteismädätyksessä syötteet voivat nostaa tai laskea toistensa metaanintuottokykyä.

5.3 Syöteseokset yhteiskäsittelylaitoksen syötteenä

Tässä osiossa lasketaan kuinka paljon 1500 m³ reaktoritilavuudella varustetulla täyssekoitteisella yhteismädätyslaitoksella voidaan tuottaa käytetyistä syötteistä metaania.

Mikäli laitoksen viipymääjäksi sovitaan hiukan alle 36 päivää, voidaan laitokseen syöttää n. 42 m³ syötettä päivässä. OLR-arvoa laskettaessa sovitaan, että kaikki lietteet painavat 1000 kg/m³.

Syötteiden tuottamat energiamäärät on koottu taulukkoon 11.

42 m³ A1-syötettä sisältää $0,043 \times 42000 \text{ kg} = 1806 \text{ kg}$ orgaanista ainetta. OLR-arvoksi tulee tällöin $1806 \text{ kgVS} / \text{vrk} / 1500 \text{ m}^3 = 1,204 \text{ kgVS}(\text{m}^3\text{vrk})^{-1}$. 42 m³ A1-syötettä sisältää 4,2 m³ yhdyskuntalietettä. A1-syötteestä saadaan metaania 4,51 m³/tn, joten kuukaudessa laitos tuottaisi metaania n. 5682 m³, joka vuositasolla vastaa 68184 m³ metaania. Energiamäärältään tällainen metaanimäärä (10 kWh/m³) on 681,84 MWh.

42 m³ A2-syötettä sisältää $0,062 \times 42000 \text{ kg} = 2604 \text{ kg}$ orgaanista ainetta. OLR-arvoksi tulee tällöin $2604 \text{ kgVS} / \text{vrk} / 1500 \text{ m}^3 = 1,736 \text{ kgVS}(\text{m}^3\text{vrk})^{-1}$. 42 m³ A2-syötettä sisältää n. 2100 kg teurasjätettä, 2100 kg karjanlantaa ja 3780 kg yhdyskuntalietettä. A2 syötteestä saadaan metaania (17 päivän mädätystestin perusteella) ainakin 12,60 m³/tn, joten kuukaudessa laitos tuottaisi metaania ainakin 15876 m³, joka vuositasolla vastaa 190512 m³. Energiasisällöltään tällainen metaanimäärä on 1905,12 MWh.

42 m³ A3-syötettä sisältää $0,057 \times 42000 \text{ kg} = 2394 \text{ kg}$ orgaanista ainetta. OLR-arvoksi tulee tällöin $2394 \text{ kg VS} / \text{vrk} / 1500 \text{ m}^3 = 1,596 \text{ kgVS}(\text{m}^3\text{vrk})^{-1}$. 42 m³ A3-syötettä sisältää n. 840 kg kalaa, 2100 kg karjanlantaa ja 3906 kg yhdyskuntalietettä. A3-syötteestä saadaan metaania (17 päivän mädätystestin perusteella) ainakin 13,65 m³/tn, joten kuukaudessa laitos tuottaisi metaania ainakin 17199 m³, joka vuositasolla vastaa 206388 m³ metaania. Energiasisällöltään tällainen metaanimäärä on 2063,88 MWh.

42 m³ A4-syötettä sisältää $0,059 \times 42000 \text{ kg} = 2478 \text{ kg}$ orgaanista ainetta. OLR-arvoksi tulee tällöin $2478 \text{ kg VS/vrk}/1500 \text{ m}^3 = 1,652 \text{ kgVS}(\text{m}^3\text{vrk})^{-1}$. 42 m³ A4-syötettä sisältää n. 840 kg kalaa, 2100 kg teurasjätteitä ja 3906 kg yhdyskuntalietettä. A4-syötteestä saadaan metaania (17 päivän mädätystestin perusteella) ainakin 4,75 m³/tn, joten kuukaudessa laitos tuottaisi metaania ainakin 5985 m³, joka vuositasolla vastaa 71820 m³ metaania. Energiasisällöltään tällainen metaanimäärä on 718,20 MWh.

42 m³ B1-syötettä sisältää $0,041 \times 42000 \text{ kg} = 1722 \text{ kg}$ orgaanista ainetta. OLR-arvoksi tulee tällöin $1722 \text{ kg VS/vrk}/1500 \text{ m}^3 = 1,148 \text{ kgVS}(\text{m}^3\text{vrk})^{-1}$. 42 m³ B1-syötettä sisältää 4200 kg yhdyskuntalietettä. B1-syötteestä saadaan metaania 6,70 m³/tn, joten kuukaudessa laitos tuottaisi metaania 8442 m³, joka vuositasolla vastaa 101304 m³ metaania. Energiasisällöltään tällainen metaanimäärä on 1013,04 MWh.

42 m³ B2-syötettä sisältää $0,053 \times 42000 \text{ kg} = 2226 \text{ kg}$ orgaanista ainetta. OLR-arvoksi tulee tällöin $2226 \text{ kg VS/vrk}/1500 \text{ m}^3 = 1,484 \text{ kgVS}(\text{m}^3\text{vrk})^{-1}$. 42 m³ B2-syötettä sisältää n. 2100 kg teurasjätettä, 2100 kg karjanlantaa ja 3780 kg yhdyskuntalietettä. B2-syötteestä saadaan metaania 21,01 m³/tn, joten kuukaudessa laitos tuottaisi metaania 26473 m³, joka vuositasolla vastaa 317617 m³ metaania. Energiasisällöltään tällainen metaanimäärä on 3176,17 MWh.

42 m³ B3-syötettä sisältää $0,049 \times 42000 \text{ kg} = 2058 \text{ kg}$ orgaanista ainetta. OLR-arvoksi tulee tällöin $2058 \text{ kg VS/vrk}/1500 \text{ m}^3 = 1,372 \text{ kgVS}(\text{m}^3\text{vrk})^{-1}$. 42 m³ B3-syötettä sisältää n. 840 kg kalaa, 2100 kg karjanlantaa ja 3906 kg yhdyskuntalietettä. B3-syötteestä saadaan metaania 13,61 m³/tn, joten kuukaudessa laitos tuottaisi metaania ainakin 17149 m³, joka vuositasolla vastaa 205783 m³ metaania. Energiasisällöltään tällainen metaanimäärä on 2057,83 MWh.

42 m³ B4-syötettä sisältää $0,096 \times 42000 \text{ kg} = 4032 \text{ kg}$ orgaanista ainetta. OLR-arvoksi tulee tällöin $4032 \text{ kg VS/vrk}/1500 \text{ m}^3 = 2,688 \text{ kgVS}(\text{m}^3\text{vrk})^{-1}$. 42 m³ B4-syötettä sisältää n. 840 kg kalaa, 2100 kg teurasjätteitä ja 3906 kg yhdyskuntalietettä. B4-syötteestä saadaan metaania 10,52 m³/tn, joten kuukaudessa laitos tuottaisi metaania 13255 m³, joka vuositasolla vastaa 159062 m³ metaania. Energiasisällöltään tällainen metaanimäärä on 1590,62 MWh.

TAULUKKO 11. Kokeessa käytetyistä syötteistä vuodessa saatava energiamäärä biokaasulaitoksessa, jossa reaktoritilavuus on 1500 m³ ja viipymä n. 36 vuorokautta. Syötteitä syötetään laitokseen 42 m³/vrk.

Syöte	VS [%]	OLR	Metaanituotto [m ³ /vuosi]	Energiamäärä [MWh/vuosi]	CHP lämpö 70 % [MWh/vuosi]	CHP sähkö 30 % [MWh/vuosi]
A1	4,3	1,204	68184	681,84	477,29	204,55
A2	6,2	1,736	190512	1905,12	1333,58	571,54
A3	5,7	1,596	206388	2063,88	1444,72	619,16
A4	5,9	1,652	71820	718,20	502,74	215,46
B1	4,1	1,148	101304	1013,04	709,13	303,91
B2	5,3	1,484	317617	3176,17	2223,32	952,85
B3	4,9	1,372	205783	2057,83	1440,48	617,35
B4	9,6	2,688	159062	1590,62	1113,43	477,19

Laitoksen orgaaninen kuormitus nousee vain B4-syötteellä korkeammaksi kuin 2 kgVS(m³vrk)⁻¹, mikä osoittaa, että kyseisillä sekoitussuhteilla laitosta ei kuormiteta kovinkaan paljon, sillä yleensä suurien yhteiskäsittelylaitosten OLR-arvo on 4 – 5. Suurempia kaasumääriä laitoksesta voidaan saada nostamalla syöteseoksen kuiva-ainepitoisuutta tai lyhentämällä laitoksen viipymäaika. Kokeen perusteella n. 30 vuorokautta olisi sopiva viipymä hitaimmallekin syötteelle, jolloin syötettä reaktoriin lisättäisiin vuorokaudessa 50 m³ ja laitoksen orgaaninen kuormitus olisi syöteseoksesta riippuen 1,367 – 3,201 kgVS(m³vrk)⁻¹. Tällaisella kuormituksella saataisiin laitoksella tuotettua n. 19 % enemmän metaania. 30 vuorokauden viipymällä kuiva-aineen määrä voitaisiin syötteestä riippuen nostaa kaksinkertaiseksi.

Laitoksen ylläpitoon tarvittava energia on riippuvainen laitoksen kokoonpanosta. Tilanteessa, jossa laitoksen tuottamasta energiasta saadaan hyödynnettyä lämpönä 20 % ja sähköä 20 % laitoksen ulkopuolella, saadaan parhaiten metaania tuottavalla B2-syötteellä muualla hyödynnettävää lämpöä ja sähköä molempia tuotettua n. 635 MWh vuodessa eli yhteensä 1270 MWh. Vähiten metaania tuottavalla A1-syötteellä vastaavat luvut ovat 136 MWh lämpöä vuodessa, 136 MWh sähköä vuodessa, mikä tekee yhteensä 272 MWh.

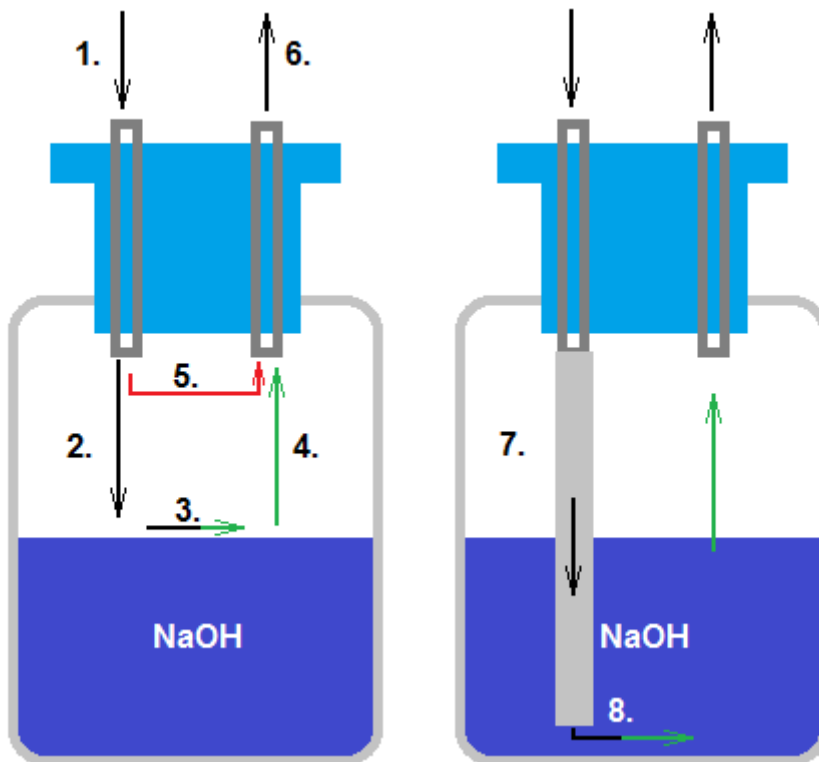
6 JOHTOPÄÄTÖKSET

Tuloksia tarkastellessa voidaan todeta, että 17 päivän anaerobisen hajotuksen jälkeen useassa syöteseoksessa oli vielä metaanintuotantopotentiaalia jäljellä. B-sarjan syötteiden kaasuntuotanto lähti A-sarjan syötteitä hitaammin käyntiin, mikä johtunee syötteiden pakastamisesta. Eniten kaasua tuottivat syötteet, jotka sisälsivät karjanlantaa ja huonoiten kaasua tuottivat syötteet, jotka sisälsivät teurasjätteitä ja kalaa ilman lisättyä karjanlantaa. Arvioitaessa syöteseoksien soveltuvuutta yhdyskuntalietettä hyödyntävän yhteiskäsittelylaitoksen syötteenä voidaan todeta, että teurasjätteillä ja kalalla voidaan tehostaa laitoksen toimintaa, mutta niiden käytössä kannattaa huomioida niiden mahdollinen inhiboiva vaikutus. Suuressa laitoksessa tämän ei luulisi muodostuvan ongelmaksi, sillä teurasjätteitä ja mädätykseen soveltuvaa kalaa on saatavilla Suomessa hyvin hajautevasti. Karjanlannan lisäyksellä syöteseokseen on äärimmäisen tärkeä rooli tehokkaan kaasuntuoton kannalta.

Koe olisi tullut suunnitella tarkemmin ja toteuttaa eri tavalla, jotta tuloksia olisi voitu vertailla paremmin aikaisempiin tutkimustuloksiin ja jotta yksittäisistä syötteistä olisi saatu enemmän tietoa. Tuloksia käsiteltäessä täytyi tehdä jyrkkiä oletuksia, johtuen muuttujien suuresta määrästä, mikä jättää paljon sijaa spekuloinnille. Toisaalta tämä koe antaa paljon aihetta jatkotutkimuksille laitteistolla.

Tutkimuksen laatua olisi voitu helposti parantaa pitämällä enemmän yhteyttä syötteiden toimittajaan Jahotec oy:hyn, jotta syötteiden koostumukset olisivat olleet tutkimuksen kannalta sopivampia, sillä syötteiden metaanintuotantopotentiaalin arvioimiseksi olisi ollut hyvä mädättää kokeessa käytettyjen syötteiden lisäksi pelkästään mädätysjäännöstä, jotta olisi saatu tietää kuinka paljon siinä tapahtui mätänemistä. Lisäksi tällä kertaa kokeessa käytettyjen syötteiden koostumukset olisivat voineet olla siltäkin osin paremmin vertailukelpoisia, että nyt karjanlantaa oli vain osassa syötteitä, joten on mahdotonta sanoa varmasti mikä aiheutti erot biokaasumäärässä eri syötteiden välillä. Tulevaisuutta ajatellen olisi hyvä toteuttaa myös koe, jossa kokeillaan kuinka mädätysjäännöksen ja syötteen suhde vaikuttaa kaasun määrään. Lisäksi A- ja B-sarjan syötteiden erilainen esikäsittely vaikutti tuloksiin, sillä pakastaminen on todennäköisesti vaikuttanut B-sarjan syötteiden käyttymiseen reaktorissa.

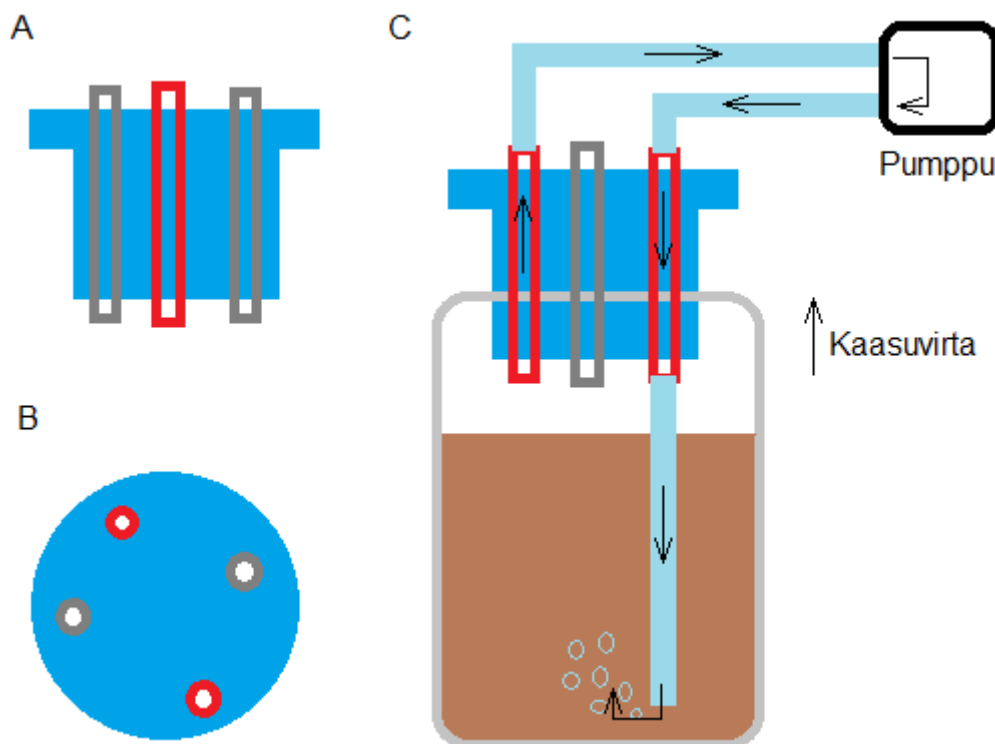
Laitteisto tuotti koko kokeen ajan dataa syntyneestä kaasumäärästä, mutta kokeessa syntyneen kaasun koostumuksesta voidaan esittää vain arvioita. Laitteiston hiilidioksidinsidontayksikön tehtävä on poistaa syntyneestä kaasusta hiilidioksidi ennen mittausta, mutta ilman kaasun koostumuksen mittausta ei voida olla varmoja kuinka tehokkaasti kyseinen prosessi toimii, sillä pulloissa esiintyy todennäköisesti jonkin verran kaasun oikovirtausta. Oikovirtauksen mahdollisuutta pienennettiin kokeessa tekemällä NaOH-pulloihin yksinkertainen kuplitusjärjestelmä letkusta, mutta senkään tehosta ei ole varmuutta ilman tarkempia mittauksia. (Kuvio 18). Tulevissa kokeissa olisi hyvä pystyä mittaamaan kaasun koostumus esimerkiksi kaasukromatografilla. Oulun ammattikorkeakoulun laboratoriossa on kaasujen koostumuksen mittaamiseen soveltuva kromatografi, mutta haasteena on kaasun määrää mittaavassa laitteessa syntyvän kaasun johtaminen kromatografille. Koe voitaisiin toteuttaa niin, että kahdella samanaikaisella systeemillä mitataan toisella tietystä syötteestä syntyvän kaasun määrää ja toisella syötteestä syntyvän kaasun koostumusta. Haasteena on saada molempiin testeihin samanlaiset reaktoriolosuhteet.



KUVIO 18. Vasemmalla hiilidioksidinsidontayksikön pullo ennen biokaasun kuplitusletkun asennusta ja oikealla kuplitusletkun asennuksen jälkeen. 1. reaktoripullolta tulevan metaanista ja hiilidioksidista koostuvan kaasuseoksen syöttö hiilidioksidinsidontapulloon 2. Kaasuseos täyttää pullon ilmatilan 3. Hiilidioksidi reagoi natriumhydroksidin kanssa kaasun ja nesteen rajapinnassa, jonka jälkeen kaasu koostuu vain metaanista (todellisuudessa myös hiukan muita kaasuja) 4. Metaani poistuu pullosta 5. Osa kaasuseoksesta poistuu pullosta reagoimatta lainkaan natriumhydroksidiliuoksen kanssa 6. Kaasuseos siirtyy mittausyksikölle 7. Kuplitusletkun avulla reaktoripullolta tuleva kaasuseos johdetaan natriumhydroksidiliuokseen 8. Kaasuseos reagoi natriumhydroksidin kanssa

jo letkun suulla ja matkatessaan kuplina nesteen läpi, minkä ansiosta pullosta poistuvassa kaasuseoksessa ei ole lainkaan hiilidioksidia.

Laitteiston tuottamaa dataa kaasumäärästä voidaan pitää luotettavana, sillä kokeessa syntyvät kaasumäärät ovat pieniä, eikä laitteiston sisäinen paine nouse niin suureksi, että kaasua pakenisi letkujen liitoskohdista. Jotta laitteistolla saataisiin monipuolisempaa dataa mätänemisprosessista, olisi siihen hyvä saada yhdistettyä anturi, joka mittaa syötteen happamuutta, sillä nykyisellään syötteen pH voidaan mitata vain ennen ja jälkeen kokeen. Lisäksi reaktoripullojen sekoituslaitteisto on tehoton ja sen voisi korvata esimerkiksi kaasusekoitusjärjestelmällä, joka sopisi lietemäisille syötteille nykyistä järjestelmää paremmin. yksinkertainen esimerkki tällaisesta sekoitusjärjestelmästä on esitetty kuviossa 19.



KUVIO 19. Reaktoripullon korkki kahdella ylimääräisellä läpiviennillä (punainen) ilmapumppua varten sivusta (A) ja yläpuolelta (B) sekä periaatekuva järjestelmästä, joka sekoittaa reaktoripullon syötettä kuplittamalla pullossa syntyvää kaasua syötteen läpi (C).

Tätä työtä varten tehdyn kokeen tuloksia voitaisiin hyödyntää paremmin, jos laitteistolla suoritettaisiin sarja kokeita, joissa tutkitaan yksittäisten syötteiden metaanintuotantopotentiaalia ja lisäksi niiden käyttäytymistä yhteismädätyksessä. Ensimmäisessä 15 reaktoripullolla tehtävässä kokeessa

mitattaisiin esimerkiksi kuinka paljon yhdyskuntalietteen ja teurasjätteen mädätyksessä syntyy kaasua ja kuinka sekoitussuhde vaikuttaa kaasumäärään. Tällainen koejärjestely on havainnollistettu kuviossa 20.

YKL	TJ	YKL+TJ 50:50	YKL+TJ 75:25	YKL+TJ 90:10
YKL	TJ	YKL+TJ 50:50	YKL+TJ 75:25	YKL+TJ 90:10
YKL	TJ	YKL+TJ 50:50	YKL+TJ 75:25	YKL+TJ 90:10

KUVIO 20. Koejärjestely yhdyskuntalietteen (YKL) ja teurasjätteen (TJ) ja niistä muodostettujen erivahvuisten seosten metaanintuotantopotentiaalin selvittämiseksi 15 reaktoripullolla.

Tällainen koe olisi helposti toistettavissa eri syötteillä ja usealla eri seoksella toistetut kokeet antaisivat hyvää tutkimustietoa yhteismädätyksestä. Koe on suunniteltava hyvin etukäteen, sillä esimerkiksi syötteiden pakastaminen ennen koetta voi vaikuttaa tulosten vertailukelpoisuuteen ja pidempiaikaisessa säilytyksessä syötteissä tapahtuu hajoamista alhaisissakin lämpötiloissa. Koe on siis päästävä aloittamaan heti syöteseosten valmistamisen jälkeen.

LÄHTEET

Aalto, S. 2010. Teurassivutuotteiden hyötykäytön tehostaminen, syötäväksi kelpaamattomat jakeet. Opinnäytetyö. Hämeen ammattikorkeakoulu. Hämeenlinna. Pdf: <https://publications.theseus.fi/bitstream/handle/10024/16628/SuviAalto.pdf?sequence=1>

Al Seadi, T., Drosch, B., Janssen, R. & Rutz, D. 2013. Biomass resources for biogas production. Teoksessa The biogas handbook. Toim. Wellinger, A., Murphy, J. & Baxter, D. Woodhead publishing limited. 2013. Iso-Britannia

Arola, J. 2012. Keskitetyn biokaasulaitoksen energiatase. Opinnäytetyö, ympäristötekniikka YAMK. Mikkelin ammattikorkeakoulu. Pdf: https://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/47995/Arola_Johanna.pdf?sequence=1

Bayr, S. 2014. Biogas production from meat and pulp and paper industry by-products. Jyväskylän yliopisto. Pdf: <https://jyx.jyu.fi/dspace/handle/123456789/43316>

Da Costa Gomez, C. 2013. Biogas as an energy option: an overview. Teoksessa The biogas handbook. Toim. Wellinger A., Murphy J. & Baxter D. Woodhead publishing limited. 2013. Iso-Britannia

Ek, A.E.W., Hallin, S., Karlsson, M., Vallin, L. & Schnürer, A. 2011. Slaughterhouse waste co-digestion – Experiences from 15 years of full scale operation. World Renewable Energy Congress 2011. Ruotsi. Pdf: <http://www.sgc.se/ckfinder/userfiles/files/LiU16.pdf>

Evira 2015. Sivutuotteiden luokittelu. Verkkosivut. <http://www.evira.fi/portal/fi/tietoa+evirasta/asia-kokonaisuudet/elaimista+saatavat+sivutuotteet/luokittelu/>

Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe e. V. (FNR.) 2010. Guide to biogas; from production to use Viitattu 22.4.2015 http://mediathek.fnr.de/media/downloadable/files/samples/g/u/guide_biogas_engl_2012.pdf

Huttunen, M. & Kuittinen, V. 2015. Suomen biokaasulaitosrekisteri n:o 18. University of Eastern Finland. Joensuu. http://epublications.uef.fi/pub/urn_isbn_978-952-61-1567-2/urn_isbn_978-952-61-1567-2.pdf

Kaparaju, P. 2003. Enhacing methane production in a farm-scale biogas production system. University of Jyväskylä. Jyväskylä 2003.

Kinnunen, V. & Rintala, J. 2015. Biokaasualan monet mahdollisuudet. Teoksessa Teoksessa Biokaasuteknologia: Raaka-aineet, prosessointi ja lopputuotteiden hyödyntäminen. Toim. Kymäläinen M. & Pakarinen O. Hämeen ammattikorkeakoulu 2015. Pdf-versio.

Kymäläinen, M. 2015. Biokaasutuotannon raaka-aineet. Teoksessa Biokaasuteknologia: Raaka-aineet, prosessointi ja lopputuotteiden hyödyntäminen. Toim. Kymäläinen M. & Pakarinen O. Hämeen ammattikorkeakoulu 2015. Pdf-versio.

Lampinen, A. 2004. Biokaasun tuotannon ja hyödyntämisen perusteet. Matemaattisten aineiden opettajien liitto MAOL ry:n Dimensio-lehti 3/3004. Viitattu 21.4.2015 http://www.kaapeli.fi/~tep/projektit/liikenteen_biopolttoaineet/Dimensio_Biokaasujuttu.pdf

Latvala, M. 2009. Biokaasun tuotanto suomalaisessa toimintaympäristössä, paras käytettävissä oleva tekniikka (BAT). Edita Prima Oy, Helsinki.

Luostarinen, S. 2015. Biokaasuprosessit ja laitostaseet. Teoksessa Biokaasuteknologia: Raaka-aineet, prosessointi ja lopputuotteiden hyödyntäminen. Toim. Kymäläinen M. & Pakarinen O. Hämeen ammattikorkeakoulu 2015. Pdf-versio.

Maaseutuvirasto 2016. Täydentävät ehdot 2016. Maaseutuviraston verkkosivut Viitattu 19.2.2016 <http://www.mavi.fi/fi/oppaat-ja-lomakkeet/viljelijä/Sivut/Taydentavien-ehdojen-oppaat.aspx>

Motiva Oy 2009. Biokaasulaitosten energiatase maatalojen biomassoja hyödyntävissä laitoksissa. Pdf. viitattu 19.3.2016 http://www.motiva.fi/files/4005/Biokaasulaitosten_energiatase_maatalojen_biomassoja_hyodyntavissa_laitoksissa.pdf

Motiva Oy 2013. Biokaasun tuotanto maatilalla. Viitattu 17.4.2015 [http://www.motiva.fi/files/6958/Biokaasun tuotanto maatilalla.pdf](http://www.motiva.fi/files/6958/Biokaasun_tuotanto_maatilalla.pdf)

Nelles, M. & Scholwin, F. 2013. Energy flows in biogas plants: analysis and implications for plant design. Teoksessa The biogas handbook. Toim. Wellinger A, Murphy J. & Baxter D. Woodhead publishing limited. 2013. Iso-Britannia

Nges, I. A., Mbatia, B. & Björnsson, L. 2012. Improved utilization of fish waste by anaerobic digestion following omega-3 fatty acids extraction. Lund University. Ruotsi. viitattu 9.3.2016 https://www.researchgate.net/publication/229074020_Improved_utilization_of_fish_waste_by_anaerobic_digestion_following_omega-3_fatty_acids_extraction

Oulun Jätehuolto Oy 2009. Kaatopaikkakaasun hyödyntäminen Oulussa. Powerpoint-esitys. viitattu 24.2.2015. <http://oulu.ouka.fi/jatehuolto/PDFT/Teknineninfo/nettiinbiokaasu.pdf>

Riista- ja kalatalouden tutkimuslaitos 2013. Vähäarvoisen kalamateriaalin jalostus lisäarvotuotteiksi – liiketoimintanäkymät. RKTL:n työraportteja 28/2013. Helsinki.

Sivutuoteasetus 2009. Euroopan parlamentin ja neuvoston asetus (EY) N:o 1069/2009. Viitattu 22.2.2014 <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/FI/TXT/HTML/?uri=CELEX:32009R1069&from=FI>

Suomen biokaasuyhdistys 2010. Biokaasu. Viitattu 30.3.2015, http://www.biokaasuyhdistys.net/index.php?option=com_content&view=section&layout=blog&id=6&Itemid=53

Twidell, J. & Weir, T. 2006. Renewable energy resources, second edition. Taylor & Francis. 2006 Yhdysvallat.

LIITTEET

LAITTEISTON TUOTTAMA DATA A-SARJAN SYÖTTEISTÄ

LIITE 1

Flow Cell nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
sample amount g	393,74	386,25	382,74	407,68	396,72	417,5	380,48	403,16	395,13	412,76	382,24	392,08
Name	A11	A12	A13	A21	A22	A23	A31	A32	A33	A41	A42	A43
Substrate VS/COD amount [g]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Inoculum VS/COD amount [g]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Type of unit [VS/COD]	COD	COD	COD	COD	COD	COD	COD	COD	COD	COD	COD	COD
Headspace volume [ml]	106,27	113,75	117,26	92,32	103,28	82,5	119,52	96,84	104,87	87,24	117,76	107,92
Assumed CH4 content [%]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	A11	A12	A13	A21	A22	A23	A31	A32	A33	A41	A42	A43
Day	Volume [Nml]	Volume [Nml]	Volume [Nml]	Volume [Nml]	Volume [Nml]	Volume [Nml]	Volume [Nml]	Volume [Nml]	Volume [Nml]	Volume [Nml]	Volume [Nml]	Volume [Nml]
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	254,8	266,8	252,3	293,9	294,5	287,9	301,7	300,6	310,1	298,2	298,5	300,5
2	563,5	584,1	550,4	564,7	564,6	568,4	597,3	607,7	612,2	467,9	482,2	484,2
3	960,8	987,3	921,2	905,4	908,6	930,1	954,5	996	988,3	555,3	600,3	624
4	1240,7	1255,9	1187,5	1330,5	1335	1396,3	1419,7	1496,3	1471,7	608,7	672,8	711,6
5	1400,9	1402,5	1333,4	1842,1	1854,1	1960,4	1931	1962,4	1988,2	652,5	732,2	776,8
6	1481,2	1483,6	1409,7	2418,8	2450,2	2566,2	2427,5	2376,4	2458,9	692	789,1	834,4
7	1538,3	1538,9	1462,5	3009,2	3059,1	3126,6	2887,4	2751	2900	725,1	847,1	892,7
8	1577,8	1578,2	1499,6	3549,8	3596,6	3582,8	3305,3	3060,6	3319,3	751,2	907,3	947,8
9	1611	1612,1	1531,2	4015,6	4042,3	3884,8	3681,4	3314,4	3709,1	775,3	972,6	1008,9
10	1636,8	1638,7	1555	4367,4	4394,9	4092	4011,5	3545,5	4033,9	797,5	1043,3	1072,7
11	1662,9	1666,5	1579,3	4624,1	4633,4	4255,1	4296,5	3771,4	4304	827,8	1133	1150,7
12	1688,1	1691,8	1603,5	4813,4	4793,4	4391,4	4535,6	3985,4	4540	865,2	1238,4	1243,8
13	1708,8	1713,4	1622,9	4952,9	4909,4	4502,7	4752,3	4183,6	4757,9	907,3	1357,8	1348,8
14	1728,5	1734,9	1641,7	5067,1	5004,2	4588,1	4955,6	4366,4	4962,7	959,3	1495,8	1470,7
15	1745,3	1753,2	1657,9	5166,6	5083,7	4661,2	5147,8	4520,3	5154,7	1023,1	1646,1	1615,5
16	1759,4	1768,3	1672	5242,2	5151,5	4724,3	5339,1	4650,2	5334,8	1102,7	1819,2	1789,1
17	1774	1782,7	1685,1	5304,9	5215,5	4781,9	5530,1	4766,9	5504,6	1204,2	2024,7	1997,7
18	1774,6	1787,7	1685,1	5336,5	5249,3	4813,3	5647,8	4834,8	5601,9	1287	2184,1	2164,6

LAITTEISTON TUOTTAMA DATA B-SARJAN SYÖTTEISTÄ

LIITE 2

Flow Cell nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Name	B11	B12	B13	B21	B22	B23	B31	B32	B33	B41	B42	B43
sample amount g	396,21	378,72	396,15	398,9	385,65	413,64	384,96	397,09	385,32	382,92	389,02	409,47
Substrate VS/COD amount [g]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Inoculum VS/COD amount [g]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Type of unit [VS/COD]	COD	COD	COD	COD	COD	COD	COD	COD	COD	COD	COD	COD
Headspace volume [ml]	103,79	121,28	103,85	101,1	114,35	86,36	115,04	102,91	114,68	117,08	110,98	90,53
Assumed CH4 content [%]	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	B11	B12	B13	B21	B22	B23	B31	B32	B33	B41	B42	B43
Day	Volume [Nml]	Volume [Nml]	Volume [Nml]	Volume [Nml]	Volume [Nml]	Volume [Nml]	Volume [Nml]	Volume [Nml]	Volume [Nml]	Volume [Nml]	Volume [Nml]	Volume [Nml]
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	84,4	89,1	79,3	134,7	146,7	138	105,3	114,2	105,7	92,2	95,5	167,9
2	130,4	140,4	125,6	228,6	225,5	202,7	176	195,3	181,5	171,3	179,4	251,7
3	185	196	176,3	253,1	253,1	237,9	230	238,7	223,7	205	209,9	285,7
4	246,2	260,1	232,4	272,8	279,7	279,7	284,8	289,2	270,2	237,4	235,4	298,8
5	314,4	328,7	295,8	301,1	328,9	366,4	356,2	376,8	345,2	287,2	279,4	307,1
6	433,7	444,1	407,2	348,8	426,7	536,8	492,8	527,4	463,9	356,3	353,3	319,7
7	632,5	646,8	605,2	415,1	562,3	820,6	752	797,2	673,2	461,1	467,4	342,6
8	910,2	935,9	874	495,2	747,5	1173	1069,2	1165,8	974,6	660,8	662,7	376,2
9	1180,2	1206,2	1125,4	595,8	983,3	1539	1412,2	1581,4	1339,8	959,6	936	415,7
10	1477,4	1522	1418,3	724	1275	1882,3	1794,5	2030,5	1746,8	1282,5	1242,9	456,4
11	1663,3	1802,6	1659,1	881,3	1605,5	2255	2170,6	2504	2176,6	1680,6	1627,8	499,1
12	1778,3	1959,6	1797,7	1078,1	1941,4	2693,4	2508,2	2980,9	2616,1	2173,3	2091,8	552,9
13	1866	2076	1901,9	1289,2	2321	3209	2766,5	3411,8	3028,8	2735,9	2647,7	624,5
14	1930,2	2159,9	1977	1524,4	2745,4	3774,6	2962,2	3781,5	3391,6	3266	3271,3	700,6
15	1978	2225,4	2031	1794,2	3185,2	4279,1	3112,1	4093	3696,5	3666,7	3841,6	796,9
16	2017,4	2284,1	2074,9	2119,9	3645	4682,4	3233,9	4356,1	3947,7	3954	4280,3	923,1
17	2046,9	2344,3	2113,1	2501,4	4109,3	4978	3333	4571,3	4139,2	4151,9	4578,4	1074

LAITTEISTON TUOTTAMA DATA 36 PÄIVÄÄ KESTÄNEESTÄ MÄDÄTYKSESTÄ

LIITE 3

Flow Cell nr.	3	5	9	10
Name	B13	B22	B33	B41
Substrate VS/COD amount [g]	0	0	0	0
Inoculum VS/COD amount [g]	0	0	0	0
Type of unit [VS/COD]	COD	COD	COD	COD
Headspace volume [ml]	103,85	114,35	114,68	117,08
Assumed CH4 content [%]	0	0	0	0
	B13	B22	B33	B41
Day	Volume [Nml]	Volume [Nml]	Volume [Nml]	Volume [Nml]
0	0	0	0	0
1	79,3	146,7	105,7	92,2
2	125,6	225,5	181,5	171,3
3	176,3	253,1	223,7	205
4	232,4	279,7	270,2	237,4
5	295,8	328,9	345,2	287,2
6	407,2	426,7	463,9	356,3
7	605,2	562,3	673,2	461,1
8	874	747,5	974,6	660,8
9	1125,4	983,3	1339,8	959,6
10	1418,3	1275	1746,8	1282,5
11	1659,1	1605,5	2176,6	1680,6
12	1797,7	1941,4	2616,1	2173,3
13	1901,9	2321	3028,8	2735,9
14	1977	2745,4	3391,6	3266
15	2031	3185,2	3696,5	3666,7
16	2074,9	3645	3947,7	3954
17	2116,2	4130,9	4153,6	4163,8
18	2157,3	4611	4328,8	4327,9
19	2208,8	5148,7	4484,5	4445,7
20	2270,2	5702,1	4636,5	4536,3
21	2325,4	6228	4781	4605,3
22	2370,5	6716,2	4906,5	4659,8
23	2406,4	7159	5018,6	4708,7
24	2423,3	7533,4	5105,5	4750,1
25	2435,1	7826	5159,8	4790,5
26	2446,8	8035,9	5202,6	4841,6
27	2463,2	8223,4	5242,5	4909,2
28	2473	8373,8	5270,5	4983,7
29	2480,8	8472,9	5287,4	5052,1
30	2491,7	8563,2	5307,6	5115,1
31	2507	8639,5	5333,5	5165,6
32	2522,9	8711,7	5364,4	5199
33	2533,8	8771,5	5398,8	5222,3
34	2543,8	8812,1	5438,7	5244,5
35	2552,4	8949,6	5476,9	5266,7
36	2555,2	8971,7	5499,6	5281,6