

BIOHIILEN ADSORPTIOKÄYTTÄYTYMINEN LIETELANNASSA



Ammattikorkeakoulututkinto

Bio- ja elintarviketekniikka, insinööri (AMK)

Kevät, 2023

Janne Ramstadius

Tämä opinnäytetyö on osa IP Innovaatiot Oy:n ja Hämeen ammattikorkeakoulun yhteistä Hygienisoitu lanta -hanketta. Hankkeen tavoitteena on edistää hygienisoitua kuivajakeen ja muiden hygienisoitujen lantalajien kehittämistä korkeamman lisäarvon tuotteeksi ja siten lisätä hevos- ja kotieläintilojen kannattavuutta ja parantaa kiertotalouden toteutumista.

Opinnäytetyön tavoitteena on selvittää biohiilen potentiaalia ravinteiden kierrätyksen tehostajana tutkimalla biohiilen kykyä sitoa typpeä naudan lietalannasta. Tutkimuksessa selvitettiin soveltuvin liotusmenetelmä ja biohiilen typen sidontakyky kahdella eri biohiilen partikkelikokoluokalla.

Työn teoriaosuus koostuu biohiilen, lannoitevalmisteiden, lannan, lietalannan ja kasvin ravinteiden tarkastelusta. Työssä käytettyihin menetelmiin kuuluivat biohiilen seulonta, kuivaus, vesiliotus- ja lietalantaliotustutkimus.

Vesiliotus toteutettiin kahdella eri liotustavalla (A ja B). Työn tilaajan toiveesta liotustapa B:n toteutusta ei käsitelty tässä työssä. Työn rajaamisen vuoksi liotustapaa A ja B vertailtiin pääosin vesiliotuksen avulla. Vesiliotustuloksien perusteella liotustapojen välillä ei ollut eroavaisuuksia pienten biohiilipartikkeleiden osalta. Liotustapa B:n isot partikkelit saivat muita näytteitä suuremman massamuutoskertoimen arvon 6,5 tunnin liotusajalla.

Lietalantaliotus keskittyi tutkimaan liotustapa A:n biohiilien massamäärien (1–3 massa-%) käyttäytymistä lietalannassa kahdella eri biohiilen partikkelikokoluokalla. Työssä verrattiin lietalannasta poistuneen, biohiileen adsorpoituneen ja haihtuneen typen määriä. Massamäärien vertailun perusteella biohiilen optimaalinen annostelu riippuu tarkastelunäkökulmasta. Tarkastelunäkökulmina olivat lietalannasta poistunut typpi, biohiileen adsorpoitunut typpi ja haihtunut typpi.

Tutkimus antaa viitteitä liotustapa B:n suuremmasta adsorptiokapasiteetista isoilla biohiilillä, minkä vuoksi lisätutkimukset liotustavalle B ovat perusteltuja. Tutkimus osoittaa pienten biohiilien typen sidontakyvyn olevan isoja biohiiliä parempi. Johtopäätelmänä biohiileen adsorpoituneen typen muodosta ja soveltuvuudesta kasvien ravinnoksi on, että adsorpoitunut typpi koostuu pääosin ammoniumtypestä, jonka kasvi voi hyödyntää ravintona nopeasti.

This thesis was a part of a joint hygienised manure project between IP Innovaatiot Oy and Häme University of Applied Sciences. The goal of the project was to promote the development of hygienised dry fractions and other hygienised manure species as a product of higher value thereby increasing the profitability of equine and livestock farms and enhancing nutrient recycling in terms of circular economy.

The goal of this thesis was to find out the potential of biochar as a booster of nutrient recycling by studying the ability of biochar to adsorb and bind nitrogen from slurry. The aim was also to find the most suitable soaking method and the nitrogen adsorbing capacity of biochar in two different biochar particle size classes.

The theoretical part of the thesis examined biochar, fertilising products, manure, slurry and plant nutrients. The methods used were drying, biochar screening, aqueous soaking and the slurry testing whereas the functional part of the thesis was carried out by examining the aqueous soaking implemented by two different methods. According to the commissioner's wishes, the soaking method B was not handled in this study. Due to the delimitation of the work, these two soaking methods were only compared with aqueous soaking. Based on the study, there were no significant differences between the soaking methods for small biochar particles. However, when using the method B, the large particles gave a higher mass change with a soaking time of 6.5 hours.

The slurry soaking focused on the behaviour of soaking method A's biochar mass amounts (1-3 % by mass) in slurry with two different biochar particle size classes. The comparison of the results was done by examining the nitrogen removed from the liquid manure and adsorbed and evaporated in biochar and by the correlation of volatile nitrogen. Based on the comparison of mass volumes, the optimal dosing of biochar depends on the perspectives. There perspectives were nitrogen removal from the slurry, adsorbed nitrogen in biochar adsorption and evaporated nitrogen.

As a result, this study provided indications of a higher adsorption capacity of the soaking method B with large biochars and therefore further studies for soaking method B are justified. In addition, small biochar particles seemed to have better nitrogen binding capacity than large particles. In conclusion, as regards the form and suitability of in biochar adsorbed nitrogen for plant nutrition, adsorption nitrogen is mainly composed of ammonium nitrogen, which the plant can quickly utilize.

Sisällys

1	Johdanto	1
2	Biohiili	2
2.1	Biohiilen rakenne ja käyttö maanparannusaineena	3
2.2	Biohiilen adsorptiomekanismi	5
2.3	Biohiilen kyky adsorpoida ravinteita.....	6
3	Lannoitevalmisteet, lanta ja ravinteet	7
3.1	Lanta lannoitteena	9
3.2	Typpi ja muut kasvien ravinneaineet	10
4	Työn toteutus	14
4.1	Biohiilen seulonta.....	14
4.2	Biohiilen kuivaus	16
4.3	Biohiilen vesiliotus	17
4.4	Biohiilen liotelantaliotus	19
4.4.1	Esivalmistelut	20
4.4.2	Typen määrittäminen.....	22
4.4.3	Lietelannan typpipitoisuus	24
4.4.4	Biohiilen typen sidontakyvyn esitystavat.....	25
5	Tulokset	27
5.1	Biohiilen seulonta.....	28
5.2	Biohiilen kuivaus	30
5.3	Biohiilen vesiliotus	32
5.4	Biohiilen liotelantaliotus	35
5.4.1	Lietelannasta poistunut typpi	35
5.4.2	Biohiileen adsorpoitunut typpi	38
5.4.3	Haihtuneen typen korrelaatiokerroin	40
5.4.4	Biohiilen typen sidontakyky	42
6	Johtopäätelmät ja pohdinnat	45
6.1	Soveltuvien biohiilen liotusmenetelmä	45
6.1.1	Biohiilen liotustavat A ja B	46
6.1.2	Biohiilen massaprosentti- ja kokoluokka	47

6.1.3	Yhteenveto	49
6.2	Biohiilen kyky sitoa typpeä liotelannasta.....	50
6.3	Biohiileen adsorpoituneen typen muoto ja soveltuvuus kasveille	52
6.4	Parannusehdotukset	54
	Lähteet.....	56

Kuvat, taulukot ja kaavat

Kuva 1.	Kasvien tarvitsemat ravinteet (Yara, n.d.-b).....	11
Kuva 2.	Muokattu. Ammoniakin ja ammoniumionien tasapainoyhtälö vesiliuoksessa (Paavola, 2015, s. 103).....	13
Kuva 3.	Typen kierto maaperässä (Luostarinen ym., 2011; Virtanen, 2017).	13
Kuva 4.	Työssä käytettyjä verkkoseuloja.	15
Kuva 5.	Seulatärytin MR-1 ja seulasarja.	16
Kuva 6.	Kuivausuuni.....	16
Kuva 7.	Rei'itetty 0,3 litran Pet-muovipullo.	18
Kuva 8.	Valutuslevy.....	18
Kuva 9.	Biohiilten vesiliotus liotustavalla A.	19
Kuva 10.	Forss Kjeltec 8400 -tyypin analysointilaitte.	20
Kuva 11.	Liotusastia, liotuspullo ja kansimuotti.	21
Kuva 12.	Typen märkäpolttolaitteisto.	23
Kuva 13.	Mortteli ja survin.	23
Kuva 14.	Biohiililajike A:n partikkeleiden suhteellinen frekvenssijakauma.	29
Kuva 15.	Pienten biohiilien massamuutoskerroin liotusajan funktiona.	33
Kuva 16.	Isojen biohiilien massamuutoskerroin liotusajan funktiona.	34
Kuva 17.	Poistuneen typen ja liotelannan typpipitoisuuden muutos.	37
Kuva 18.	Adsorpoitunut ja poistunut typpi biohiilen eri massaprosenteilla.....	39
Kuva 19.	Haihtuvan typen korrelaatiokerroin.	41
Kuva 20.	Lietelannan sisältämiä partikkeleita.	54

Kaava 1. Kosteuspitoisuus.	17
Kaava 2. Kuiva-ainepitoisuus.	17
Kaava 3. Massamuutoskerroin	17
Kaava 4. Poistunut typpi.	23
Kaava 5. Biohiileen adsorpoitunut typpi.	24
Kaava 6. Korrelaatiokerroin.	24
Kaava 7. Lietelannan typpipitoisuuden haihtumisnopeus.	25
Kaava 8. Biohiilen typen sidontakyvyn suhdeluku.	26
Kaava 9. Biohiilen typen sidontakyky kuivagrammaa kohden.	26
Kaava 10. Biohiilen sisältämän kosteuden suhdeluku.	27

Taulukko 1. Naudan liotelannan ravinneainepitoisuuksia eri lähteistä - A (Karhunen & Leppävuori, 2017); B (Virtanen, 2017); C (Valtioneuvoston asetus eräiden maa- ja puutarhataloudesta peräisin olevien päästöjen rajoittamisesta 1250/2014 Liite 2).	20
Taulukko 2. Biohiilen seulonnan tulokset.	29
Taulukko 3. Biohiililajike A:n koontitaulukko.	30
Taulukko 4. Biohiililajike A:n kosteus- ja kuiva-ainepitoisuudet.	31
Taulukko 5. Biohiilen liotusajat vesiliotuksessa.	32
Taulukko 6. Vesiliotustutkimuksen koontitaulukko.	35
Taulukko 7. Poistuneen typen ja liotelannan typpipitoisuuden muutos.	37
Taulukko 8. Adsorpoitunut ja poistunut typpi.	39
Taulukko 9. Haihtuneen typen korrelaatiokerroin.	41
Taulukko 10. Kuivattujen ja kosteiden biohiilien typensidontakyvyt.	44
Taulukko 11. Kuivattujen biohiilien tiheydet.	44
Taulukko 12. Tarvittavat biohiilitilavuudet 1 m ³ :n liotelannan typpimäärälle.	45

Liitteet

Liite 1. Vesiliotus, liotustapa A (T=16 °C)

Liite 2. Vesiliotus, liotustapa A (T=9 °C)

Liite 3. Vesiliotus, liotustapa B, 1. liotus

Liite 4. Vesiliotus, liotustapa B, 2. liotus

Liite 5. Lietelantaliotuksen vaihe 1, punnitukset

Liite 6. Lietelantaliotuksen vaihe 1, typpianalyysit

Liite 7. Lietelantaliotuksen vaihe 2, punnitukset

Liite 8. Lietelantaliotuksen vaihe 2, typpianalyysit

1 Johdanto

Energian ja ruoan hintojen nousu ja sen myötä kuluttajien ostovoiman heikentyminen ovat viime aikaisia globaaleja haasteita. Ruoan hinnan nousun taustalla vaikuttavat ruoan kysynnän ja tarjonnan lisäksi muun muassa energian ja lannoitteiden hintojen rajut muutokset. Maataloudessa yleistyneiden synteettisten lannoitteiden sisältämien liukoisten ravinteiden käytössä piilee vaarana muun muassa vesistöjen rehevöityminen. Orgaaniset lannoitteet luovuttavat ravinteensa hitaammin ja ravinteiden huuhtoutumiselle vesistöön ei ole niin suurta vaaraa kuin synteettisillä lannoitteilla.

Naudan lietelanta sisältää kasveille tärkeitä ravinteita kuten typpi, fosfori ja kalium (Virtanen, 2017; Yara, n.d.-b). Maatiloilla syntyvän lietelannan käyttöä lisälannoitteena heikentää separoinnissa tapahtuva ravinnejako, jossa suuri osa typestä jää nestejakeeseen ja suuri osa fosforista kiintojakeeseen. Lisäksi naudan lannan käyttöä lisälannoitteena rajoittaa Valtioneuvoston asetus eräiden maa- ja puutarhataloudesta peräisin olevien päästöjen rajoittamisesta eli niin sanottu nitraattiasetus (Valtioneuvoston asetus eräiden maa- ja puutarhataloudesta peräisin olevien päästöjen rajoittamisesta 1250/2014).

Opinnäytetyön aihe sivuaa ympäristöministeriön ravinteiden kierrätyksen ohjelman tavoitteita, joista yksi on kotimaisen ruoantuotannon turvaaminen (Ympäristöministeriö, n.d.). Tässä työssä tutkitaan biohiilen potentiaalia toimia typen sitojana lietelannan nestejakeessa. Biohiilen toimiessa toivotulla tavalla, sitä voidaan hyödyntää fosforipitoisen kiintojakeen kanssa. Typellä rikastetun biohiilen avulla voidaan tehostaa paikallista ravinnekiertoa, vähentää ostettavien lannoitevalmisteiden määrää ja parantaa maatilojen taloudellista toimintaa. Käyttämällä kiintojaetta nestejakeen sijasta on myös mahdollista pienentää vesistöön huuhtoutuvien ravinteiden määrää.

Opinnäytetyön tavoitteena on selvittää biohiilen potentiaali ravinnekierron tehostajana, mitä tutkitaan biohiilen kyvyllä sitoa typpeä separoidun lietelannan nestejakeesta. Työn kokeellisessa osassa selvitetään biohiilelle soveltuvien liotusmenetelmä ja biohiilen typen sidontakyky lietelannasta. Lisäksi biohiileen adsorpoituneen typen muotoa ja soveltuvuutta

kasveille pohditaan kirjallisuuden, tutkimuksesta saatujen tuloksien ja tutkimushavaintojen avulla.

2 Biohiili

Biohiili tunnetaan kiinteänä, hiilirikkaana ja suuren pinta-alan omaavana tuotteena, jota voidaan valmistaa kaikenlaisista biomassoista. Hiilipitoisuus voi vaihdella 70–98 prosentin välillä riippuen biohiilen valmistuksessa käytetyistä raaka-aineista ja valmistusprosessista. Biohiilen valmistusprosessia kutsutaan pyrolyysiksi tai hiilettämiseksi. Pyrolyysi ja hiilettäminen tarkoittavat samaa ja niiden merkitys tulee prosessissa vallitsevista olosuhteista, jotka ovat yli 250 °C:een lämpötila ja rajoitettu happi. Korkeassa lämpötilassa ja rajatussa hapessa oleva biomassa ei pala, vaan hiiltyy. (Lehmann & Joseph, 2015, ss. i, 2; ks. myös Starck, 2010, s. 7)

Biohiilen ja aktiivihiihen kaupallistamisessa on tärkeää luoda biohiilelle mahdollisimman suuri pinta-ala ja huokostiheys. Aktiivihieksi sanotaan hiiltä, jonka rakennetta muokataan esimerkiksi höyryn avulla. Biohiilen ja aktiivihiihen rakenne muodostuu pyrolyysiprosessista. Pinta-alaan ja huokostiheyteen vaikuttaa pyrolyysilämpötila ja niitä voidaan kasvattaa pyrolyysilämpötilalla ja hiilen altistamisella höyrylle tai hiilidioksidikaasulle korkeammassa lämpötilassa. Höyrylle tai hiilidioksidikaasulle altistaminen edesauttaa uusien huokosten muodostumista ja jo olemassa olevien huokosten laajentumista. Höyry nopeuttaa haihtuvien yhdisteiden katoamista biohiilen rakenteesta samalla parantaen huokosten muodostumista. Höyryä käytettäessä on kiinnitettävä huomiota sen laatuun ja vaikutusaikaan. Biohiilen huokoisuusastetta voidaan nostaa erittäin suureksi hyödyntämällä erilaisia kemiallisia reagensseja kuten kaliumia, sinkkisuoloja, metallihydroksideja ja fosforihappoa. (Lehmann & Joseph, 2015, s. 94)

Biohiilen hiilipitoisuudesta on hyvä huomioida minkälaista hiiltä biohiili sisältää, sillä hiili voi olla joko orgaanisessa tai epäorgaanisessa muodossa. Epäorgaanisessa muodossa olevalla hiilellä tarkoitetaan ainesta, joka ei ole olennainen osa biohiilen rakennetta. Näin ollen hiilipitoisuuden analysoinnissa on tarpeen erottaa orgaaninen ja epäorgaaninen hiili, sillä

muuten hiilipitoisuustulokset voivat johtaa vääränlaiseen tulkintaan esimerkiksi biohiilen aromaattisuuden (H/C), stabiilisuuden (O/C) ja mahdollisen typpi-immobilisaation (C/N) arvioinnissa. (Ok ym., 2015, s. 70)

2.1 Biohiilen rakenne ja käyttö maanparannusaineena

Hiiltymisen aikana biohiilelle ominainen rakenne muodostuu toisiinsa yhdistyneistä hiilen aromaattisista rengasmaisista rakenteista. Biohiili soveltuu maanparannusaineeksi näiden aromaattisten rengasmaisten rakenteiden vuoksi, sillä ne edistävät biohiilen adsorptio- ja mineralisaatiokykyä. (Lehmann & Joseph, 2015, ss. i, 1)

Biohiilen rakenteissa olevat huokokset voidaan jakaa halkaisijan pituuden mukaisesti makro-, meso- ja mikrohuokosiin. Makro- ja mikrohuokosten halkaisijan pituuksista ei ole yhtenevää linjaa, vaan ne vaihtelevat kirjoittajan mukaan. Mikrohuokokset ovat biohiilen pinta-alan suuruuden kannalta tärkeimmät, sillä mitä enemmän niitä on, sitä enemmän on biohiilessä seinärakennetta eli pinta-alaa. Biohiilen adsorptiokyky kaasulle ja liuottimelle kasvaa mikrohuokosten määrän lisääntyessä, sillä mikrohuokosten pieni halkaisija parantaa kaasujen ja liuottimien loukkuun jäämistä huokosiin. (Lehmann & Joseph, 2015, s. 95)

Biohiilen rakenteista löytyvät makrohuokokset ovat tärkeitä biohiilelle, kun biohiiltä käytetään maanparannusaineena. Makrohuokokset mahdollistavat kasvien hiusjuurien kasvun biohiilessä ja tarjoavat samalla ravinteikkaan asuinpaikan mikrobeille. Käytettäessä biohiiltä maaperän ominaisuuksien muovaamisessa makrohuokokset edesauttavat muun muassa maaperän ilmastusta ja kosteudenhallintaa. (Lehmann & Joseph, 2015, s. 100)

Riikonen (2019) luokittelee maan ja maanparannusaineiden huokokset karkea-, keski- ja hienohuokosiin. Karkeahuokosten halkaisijoiden pituus on yli 10 mikrometriä, keskihuokosten 0,2–10 mikrometriä ja hienohuokosten alle 0,2 mikrometriä. Hänen mukaan hienohuokosten yksi tärkeimmistä ominaisuuksista on niiden kemialliset prosessit. Keskihuokokset sen sijaan soveltuvat veden sidontaan ja karkeahuokokset maaperän kaasujen vaihtoon. (Riikonen, 2019, s. 10)

Käytettäessä lietelannassa liotettua biohiiltä maanparannusaineena on hyvä huomioida erilaiset tekijät, kuten maan tiiveys, maanparannusaineen hiilityppisuhde ja biohiilen annostelumäärät. Käyttämällä kierrätyslannoitetta, jonka hiilen ja typen suhde (C/N) on yli 25, voi ilman lisälannoituksen käyttämistä aiheuttaa viljelykasville typen puutetta. Tämä johtuu siitä, että aine, johon typpi on sitoutunut, tarvitsee lisää typpeä hajotukseen. Tällöin mikrobit ottavat aineen hajottamiseen tarvittavan typen maaperästä ja vähentävät kasvin saatavilla olevan typen määrää. Tuote toimii kasvin typpilannoitteena, jos sillä on alhainen hiilityppisuhde. (Yara, n.d.-a)

Riikonen (2019) on esittänyt raportissaan monipuolisesti tietoa biohiilen käyttäytymisestä maaperässä. Raportissa mielenkiintoista on, että biohiili vaikuttaisi positiivisesti orgaanisten ravinteiden mineralisaationopeuteen ja toisaalta heikentäisi typen mineralisaationopeutta peltomaissa. Biohiilen vaikutusta orgaanisten ravinteiden mineralisaation nopeutumiseen hän on perustellut biohiilen mikrobitoimintaa nopeuttavalla vaikutuksella. Mikrobitoiminnan nopeutumisen taustalla on biohiilen rakenne ja huokokset, jotka tarjoavat mikrobeille suojaa saalistajia ja kuivuutta vastaan. Osa biohiilen huokosrakenteen ominaisuuksista periytyy biohiilen valmistuksessa käytettävien raaka-aineiden solukkorakenteista. Riikonen perustelee biohiilen heikentävää vaikutusta typen mineralisaationopeuteen peltomaissa sillä, että biohiilessä on helposti hajoavia hiiliyhdisteitä, jotka syntyvät tyypillisesti matalissa pyrolyysilämpötiloissa. Helposti hajoavat hiiliyhdisteet tarjoavat ravintoa mikrobeille ja ravinteita saadessaan mikrobit alkavat lisääntymään ja sitomaan lisää typpeä kasvavaan biomassaansa. Helposti hajoavien hiiliyhdisteiden loppuessa typpi vapautuu mikrobien biomassasta ja typpi-immobilisaatiota ei enää esiinny. Tämän vuoksi typen immobilisaatiovaikutusta olisi kannattavampi esittää raaka-aineiden ja pyrolyysiprosessin lämpötilan avulla kuin hiilityppisuhteella (C/N). (Riikonen, 2019, ss. 12, 21–25)

Riikosen mukaan korkean vedenpidätyskyvyn omaavien biohiilien käyttö maanparannusaineena ei aina lisää maaperän vedenpidätyskykyä. Tämän hän kertoo johtuvan biohiilen huokosten tukkeutumisesta. Tukkeutuminen voi johtua biohiilen puristumisesta maan paineen seurauksena ja hienojakoisten maahiukkasten ja eliöiden tukkiessa biohiilen huokosia. (Riikonen, 2019, s. 26)

2.2 Biohiilen adsorptiomekanismi

Deng ym. (2017) ovat tutkineet biohiilen adsorptiomekanismien toimintaa orgaanisilla haitta-aineilla. He määrittelevät biohiilen adsorptiomekanismien toimivan fysikaalisesti ja kemiallisesti. Fysikaalisen adsorptio-*n* tehokkuuteen vaikuttavat ensisijaisesti elektrostaattinen voima ja molekyylien väliset vetovoimat. Kemiallisen adsorptio-*n* on oletettu johtuvan pääosin vety-, pii- ja muista yhteensopivista sidoksista. Tutkimuksessaan he ovat pohtineet biohiilen adsorptiomekanismien toimintaan vaikuttavia tekijöitä neljästä näkökulmasta, joita ovat biohiilen orgaaninen rakenne, pinnan funktionaaliset ryhmät, pintavaraukset ja mineraalikoostumus. (Deng ym., 2017)

Biohiilen orgaaninen rakenne vaikuttaa biohiilen fysikaaliseen adsorptiokykyyn. Orgaanisella rakenteella tarkoitetaan biohiilen kaksikerroksista rakennetta, jossa on pinottuina grafeenikerroksia ja joihin yhdistyy aromaattisia rakenteita. Biohiilen huokosten pinta-ala vaikuttaa adsorptiokapasiteettiin ja huokosten koko samankokoisten molekyylien adsorptioon. (Deng ym., 2017)

Biohiilen funktionaaliset ryhmät vaikuttavat biohiilen kemialliseen adsorptiokykyyn. Esimerkiksi hydroksyyli- ja karboksyyli-ryhmien merkitys biohiilen pinnalla näkyy elektrostaattisessa vetovoimassa, kompleksoinnissa ja pintasaostumisessa. Biohiilen funktionaalisten ryhmien muodostumiseen voidaan vaikuttaa muun muassa pyrolyysilämpötilalla. Nostamalla pyrolyysilämpötilaa yli 500 °C:seen voidaan kasvattaa biohiilen spesifistä pinta-ala, mutta samalla funktionaalisten ryhmien määrä pienenee. Funktio-*n*aalisten ryhmien on oletettu olevan avainroolissa biohiilen adsorptiossa raskasmetalleja. (Deng ym., 2017)

Biohiilen pintajännitys on osa fysikaalista adsorptiota. Pintajännitys on sähköstaattista vetovoimaa, joka perustuu ionien negatiivisiin ja positiivisiin varauksiin. Biohiilen negatiivinen pintajännitys vetää puoleensa positiivisesti varautuneita ioneja. Yleisesti tunnettuja positiivisesti varautuneita ioneja ovat esimerkiksi ammoniakki ja raskasmetallit. (Deng ym., 2017)

Biohiili voi myös hylkiä vettä adsorpoimisen sijasta. Hylkimistä voi aiheuttaa biohiilen tuoreus ja pyrolyysilämpötila. Tämä vettä hylkivä ominaisuus, eli hydrofobisuus pienenee biohiilen vanhetessa. Hydrofobisuuden lisäksi biohiilen vedensidontakykyyn vaikuttaa biohiilen huokosto. Biohiilen vedensidontakyvyn kannalta optimaalisena pyrolyysilämpötilana on pidetty 550–650 °C:tta, jolloin sen on oletettu vaikuttavan enemmän biohiilen hydrofobista ominaisuutta alentavasti kuin huokosten kokojakaamaa suurentavasti. (Riikonen, 2019, s. 26)

2.3 Biohiilen kyky adsorpoida ravinteita

Fang ym. (2014) ovat tutkineet fosforin adsorpoitumista sikojen jätevedestä modifioiduilla biohiilillä. Tutkimuksessaan he ovat todenneet jätevedessä olevien ionien haittaavan fosforin imeytymistä hiileen. Modifioidut biohiilet, eli aktiivihielet oli valmistettu maissista ja ne oli liotettu deionisoidussa vedessä tai magnesiumkloridiliuoksessa ennen pyrolyysiä. Mielenkiintoista on, että aktiivihielet toimivat noin 750 minuuttia kestävässä tutkimuksessa eri adsorptionopeuksilla jaa magnesiumkloridilla käsitelty aktiivihielet saavuttaa ennen 30 minuuttia yli 90 prosenttia koko fosforin adsorpointimäärästään. Samaisessa tutkimuksessa kerrotaan myös lämpötilan ja jäteveden pH:n vaikutuksesta adsorptiomäärään. (Fang ym., 2014, ss. 9218–9219, 9223–9225)

Fangin ym. (2014) tekemä tutkimus antaa viitteitä opinnäytetyön tutkimusosaan, jossa tutkitaan biohiilen adsorptiokapasiteettia. Vaikka Fangin ym. tutkimuksessa on tutkittu aktiivihieletin kykyä sitoa fosforia, antaa heidän saamat tulokset viitteitä liotustutkimuksen kestosta ja adsorpoitavan liuoksen happamuuden ja lämpötilan vaikutuksesta biohiilen adsorptiokäyttäytymiseen.

Riikosen (2019) työ puolestaan antaa hyvän pohjan biohiilen käytölle ravinteiden kierrätyksen tehostajana ja maanparannusaineena, mutta huomioitavaa hänen raportissaan on, että hän käsittelee biohiiltä, mitä ei ole ladattu. Tässä työssä tutkittava biohiili on ladattu lietelannalla, joka kirjallisuustietojen mukaan sisältää kasvien pääravinteita kuten fosforia, typpeä ja kaliumia. Maaperässä mahdollisesti tapahtuvan immobilisaatiovaikutuksen

voidaan olettaa olevan pienempi tai olematon biohiilen sisältämän liotelannan takia. Tämän voidaan olettaa johtuvan ladatun biohiilen tilasta, jossa sen maksimaalinen adsorptiokapasiteetti on täynnä, eikä biohiili pysty adsorpoimaan enempää ennen kuin se on luovuttanut jotain adsorpoimastaan aineesta.

3 Lannoitevalmisteet, lanta ja ravinteet

Ruokavirasto määrittelee lainsäädännön mukaisiksi lannoitevalmisteiksi epäorgaaniset ja orgaaniset lannoitteet, kalkitusaineet, orgaaniset ja epäorgaaniset maanparannusaineet, kasvualustat, biostimulantit ja lannoitevalmisteiden seokset. Lannoitteet Ruokavirasto puolestaan määrittelee seuraavanlaisesti ”Lannoitteilla tarkoitetaan aineita tai valmisteita, jotka on tarkoitettu edistämään kasvien kasvua tai parantamaan sadon laatua ja joiden vaikutus perustuu ensisijaisesti kasviraivinteisiin.”. (Ruokavirasto, 2023a)

Orgaanisten lannoitteiden valmistuksessa voidaan hyödyntää lannoitteen rakeistamisen ja stabiloinnin vaatimia aineita, elintarvikekäyttöön hyväksytyjä väriaineita ja kasvinsuojeluaineeksi hyväksytyjä orgaanisia ja epäorgaanisia aineita. Orgaaniset lannoitteet voivat sisältää orgaanisia aineita ja valmisteita, jotka ovat eläin-, kasvi- tai mikrobiperäisiä, mutta ne eivät saa sisältää yhdyskuntien ja teollisuuden jätevesilietteitä. (Ruokavirasto, 2023a)

Epäorgaaniset lannoitteet sisältävät kasvien ravintoaineiden synteettisiä ja keinotekoisia muotoja sekä luonnosta louhittuja mineraaleja. Keskeinen piirre epäorgaanisille lannoitteille on ravintoaineiden liukoinen muoto, minkä vuoksi kasvit saavat niistä ravinteita nopeammin kuin orgaanisista ravinteista. Epäorgaanisissa lannoitteissa on enemmän ravinteita, jolloin epäorgaanisten lannoitteiden voidaan sanoa olevan konsentroidummassa muodossa kuin orgaaniset lannoitteet. Epäorgaanisten lannoitteiden valikoimassa on myös kemiallisia lannoitteita, joiden vaikutus on nopeaa tai hidasta. (Ecofertis, n.d.-a; Ecofertis, n.d.-b)

Kalkitusaineiden ja -valmisteiden käytön tarkoituksena on korjata maaperän happamuutta. Happamuuden korjaaminen perustuu kalkitusaineiden ja -valmisteiden kalsium- ja

magnesiumoksideihin, hydroksideihin, karbonaatteihin ja silikaatteihin.

Maanparannusaineilla ja -valmisteilla parannetaan maan ja kasvualustojen fysikaalisia ja kemiallisia ominaisuuksia, rakennetta ja biologista aktiivisuutta. Kasvualustoilla tarkoitetaan nesteen tai kiinteän olomuodon omaavia aineita ja valmisteita, jotka on tarkoitettu kasvien ja sienten kasvatukseen. Kasvualustat voivat sisältää myös muita lannoitevalmisteita, minkä edellytyksenä on, että se ei ole paikan päällä olevaa maa-ainesta. Biostimulanttien käytön tarkoituksena on tehostaa kasvien tai kasvin juuriston välittömässä vaikutuspiirissä olevan maaperän yhtä tai useampaa ominaisuutta, joka kiihdyttää kasvin ravinteidenottoa. Lannoitevalmisteiden seoksilla tarkoitetaan kahdesta tai useammasta lannoitevalmisteesta valmistettua seosta. (Ruokavirasto, 2023a)

Lannoitevalmisteiden turvallisuutta ja koostumusta tutkitaan kemiallisia, ekotoksikologisia ja mikrobiologisia menetelmiä hyödyntämällä. Kemiallisten menetelmien avulla lannoitevalmisteille saadaan määriteltyä niiden ravinnepitoisuudet ja ominaisuudet. Ravinnepitoisuuden arvot jaetaan pääravinteisiin, sivuravinteisiin ja hivenravinteisiin. Lannoitevalmisteen ominaisuuksia ovat esimerkiksi kalkitusaineiden neutralointikyky, hienousaste, happamuus, orgaaninen aines ja tilavuuspaino. Analysoitaessa ravinnepitoisuuksia ja ominaisuuksia saadaan samalla selvitettyä haitallisten metallien esiintymismäärät. Analysoitavia haitallisia metalleja ovat arseeni, elohopea, kadmium, kromi, kupari, lyijy, nikkeli ja sinkki. Ekotoksikologisilla menetelmillä tutkitaan muun muassa orgaanisten lannoitevalmisteiden fyto- ja ekotoksisuutta ja maanparannusaineiden kypsyyttä ja stabiilisuutta. Mikrobiologisten menetelmien avulla saadaan selvyys maanparannusaineiden hygieenisyydestä, jota voidaan mitata esimerkiksi salmonellan esiintymisenä ja *Escherichia coli* -pitoisuudella. (Ruokavirasto, 2019a; Ruokavirasto, 2022b; Ruokavirasto, 2023b; Ruokavirasto, 2023c)

Opinnäytetyössä tutkittava lietelannassa liotettu biohiili kuuluu lannoitevalmisteiden orgaanisten maanparannusaineiden luokkaan, joka sisältää eläinperäistä lietettä. Käytettäessä lietelannalla ladattua biohiiltä esimerkiksi maanparannusaineena, on varmistettava biohiilituotteen turvallisuudesta Ruokaviraston ohjeiden mukaisesti ja noudatettava nitraattiasetusta. Lisäksi talouden kannalta on hyvä huomioida

ympäristökorvaus, jonka tarkoitus on tasata kustannuksia ja mahdollisia tulomenetyksiä, jotka aiheutuvat ympäristökuormitusta vähentävien ehtojen ja toimenpiteiden noudattamisesta. (Valtioneuvoston asetus eräiden maa- ja puutarhataloudesta peräisin olevien päästöjen rajoittamisesta 1250/2014; Ruokavirasto, 2023d)

3.1 Lanta lannoitteena

Maanviljelijöiden kiinnostus orgaanisia lannoitteita kohtaan on lisääntynyt, koska sadosta saatavien tuotteiden tuotto ei välttämättä enää kohtaa mineraalilannoitteiden kustannuseriä. Käyttämällä omien eläinten lantaa lannoitteena voidaan tehostaa maatalouden ravinnekiertoa. Lisäksi orgaanisia lannoitteita tarvitaan luomuviljelyyn. Ennen lannan käyttöä lannoitteena sen fysikaalisia ja kemiallisia ominaisuuksia voidaan käsitellä lannoitteeksi soveltuvampaan muotoon. Lannan käsittelyllä tarkoitetaan esimerkiksi separointia, saostusta ja mädätystä. Käsittelyn tarkoituksena on parantaa lannoitetehokkuutta ja vähentää negatiivisia vaikutuksia ympäristöön. Lannan sisältämä typpi ja fosfori saadaan pääosin eroteltua toisistaan kiinto- ja nestejakeeseen separoinnin avulla. Tällöin typen ja fosforin annostusmääriä voidaan hallita paremmin. Saostamalla lietelanta kipsin avulla saadaan fosfori muutettua kalsiumfosfaatiksi ja ammoniummagnesiumfosfaatiksi. Saostuksella saadaan muodostettua jakeita, jotka sisältävät eri ravinteita. Mädätyskäsittelyllä puolestaan saadaan ravinteet muunnettua liukoiseen tai kiinteään muotoon riippuen prosessista. (Arkima, 2015, ss. 11–12, 19–20, 26)

Fysikaaliset ominaisuudet vaikuttavat esimerkiksi separointiin ja lannan imeytymiseen maahan. Fysikaalisilla ominaisuuksilla tarkoitetaan lannan partikkelikokoa, kuiva-aine- ja kosteuspitoisuutta, tilavuutta ja viskositeettia. (Arkima, 2015, ss. 12–13) Kemialliset ominaisuudet määrittävät lannan ravinnesisällöllä. Ravinnesisältö voi vaihdella eri maatilojen ja eläinten välillä. Ravinnesisältöön vaikuttavat eläinlaji, ravinto ja lannan keräysmenetelmä, joista ravinnolla on suurin vaikutus ravinnesisältöön. (Luostarinen ym., 2011, ss. 15–16; Arkima, 2015, s. 13)

Maataloudessa syntyvä lanta jaotellaan eri luokkiin sen sisältämän sonnan, virtsan, kuivikkeiden ja kosteuspitoisuuden avulla. Kosteuspitoisuudeltaan alle 80 prosenttiset lannat luokitellaan kuivalannaksi. Kuivalanta sisältää kuivikkeita ja sontaa, mutta ei virtsaa. Yli 88 kosteusprosenttiset lannat luokitellaan lietelannaksi, joka sisältää sontaa, virtsaa ja pesuvesiä. Kuivalannan ja lietelannan lisäksi on kuivikelanta ja kuivikepohjalanta. Kuivikelannassa on sonnan ja kuivikkeiden lisäksi myös kuivikkeisiin imeytetty virtsa. Kuivikepohjalannalla tarkoitetaan kerran vuodessa tyhjennettävää lantapatjaa. Lantapatja kasvaa vuoden aikana kuivikkeita lisäämällä ja lantapatja voi sijaita esimerkiksi pihatossa. (RE-maatila, n.d.-a; Cocolo, 2013, s. 6; ks. myös Arkima, 2015, s. 10) Kuivikkeiden tarkoitus on pitää eläimet puhtaina ja terveinä ja parantaa elintarvikehygieniaa. Karjoille soveltuvia kuivikkeita ovat muun muassa turve, kutteri, sahanpuru, puupelletti, olki, ruokohelppi, paperi, hiekka, naudan tai hevosen kuivikelanta ja lietelannan separointijäte. (Alasuutari & Palva, 2014, ss. 1, 4)

Lietelanta syntyy eläinten sonnan, ruoan tähteiden, virtsan, pesuvesien ja kuivikkeiden yhdistyessä maatilojen lietekuiluissa (Lehtinen, 2011, s. 44). Laiho ja Niemi (2011) tuovat työssään esille mielenkiintoisen piirteen typen osalta. Heidän mukaansa lannan sisältämästä tyypestä noin neljäsosa haihtuu lannan eri käsittelyvaiheissa. Käsittelyvaiheita ovat varastointi, levitys ja levityksen jälkeinen haihtuminen maassa. Lietelannan osalta suurin haihtuminen tapahtuu levityksen aikana. (Laiho & Niemi, 2011, s. 72) Luomuviljely edellyttää käytettävien lannoitevalmisteiden ja maanparannusaineiden olevan luonnonmukaiseen tuotantoon soveltuvien lannoitevalmisteiden toimeenpanoasetuksen mukaisia (Ruokavirasto, 2022c). Hyödynnettäessä orgaanisena lannoitteena pidettävää lantaa viljelyssä on huomioitava lannan olomuoto, sen vaatima käsittelymenetelmä ja varastointi (Arkima, 2015, ss. 10–11).

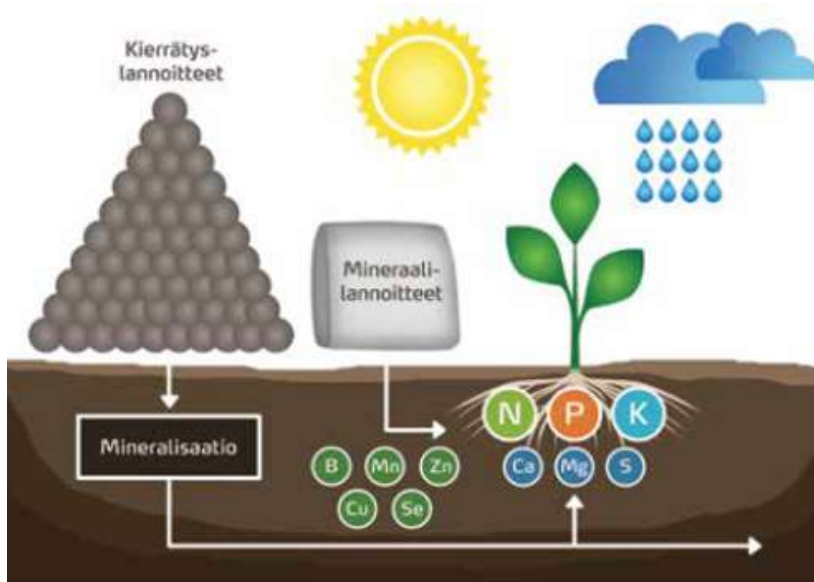
3.2 Typpi ja muut kasvien ravinneaineet

Kasvin kasvamiseen ja yhteyttämiseen tarvitaan kuusitoista eri alkuainetta, jotka voidaan jakaa kolmeen luokkaan kasvin tarvitsemien alkuainemäärien mukaisesti. Pääravinteet, joita kasvi tarvitsee määrällisesti eniten ovat typpi (N), fosfori (P) ja kalium (K). Sivuravinteet, joita

kasvi tarvitsee vähemmän kuin pääravinteita ovat rikki (S), kalsium (Ca) ja magnesium (Mg). Lisäksi hivenravinneaineet, joita kasvi tarvitsee määrällisesti vähiten ovat mangaani (Mn), sinkki (Zn), kupari (Cu), boori (B), rauta (Fe), kloori (Cl) ja molybdeeni (Mo). Kasvit saavat nämä välttämättömät ravinneaineet lannoitteista ja maaperästä. Lisäksi kasvi saa ilmasta hapen (O) ja hiilen (C) ja vedestä vedyn (H) (Kuva 1). (Yara, n.d.-b) Kasvit saavat ilmasta typen esimerkiksi *Rhizobium*-bakteerien avulla, sillä ne pystyvät pelkistämään ilmassa olevan typpikaasun (N₂) nitrogeenaasientsyymin avulla kasvin valkuaisaineenavaihduntaan soveltuvavaksi ammoniumiksi (NH₃) (Kurki, 2016).

Jokaisella ravinneaineesta on tietty tehtävä kasvissa ja mitään ravinneainetta ei voi korvata toisella. Maasta saatavien ravinneaineiden on oltava epäorgaanisessa muodossa, jotta kasvi voi hyödyntää ne. Hyödyntääkseen orgaanisessa muodossa olevan ravinneaineen kasvi tarvitsee mikrobitoimintaa muuntamaan orgaanisessa muodossa olevan ravinneaineen epäorgaaniseen muotoon. Mikrobitoimintaa varten tarvitaan energiaa, jota saadaan esimerkiksi lämmön ja maakosteuden avulla. (Yara, n.d.-b)

Kuva 1. Kasvien tarvitsemat ravinteet (Yara, n.d.-b).

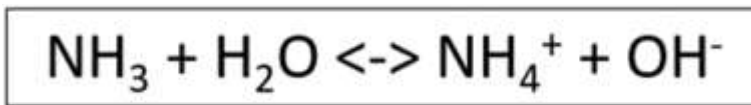


Typpi (N) voidaan jakaa kokonaistypeksi ja liukoiseksi typeksi. Kekäläinen (2016) on määritellyt kokonaistypen orgaanisista lannoitevalmisteista, sivujakeista ja lannasta määritetyksi typeksi, joka on orgaanisen ja epäorgaanisen typen summa. Lisäksi Kekäläinen on määritellyt liukoisen typen olevan ammonium-, nitraatti- ja liukoinen orgaaninen typpi, joka liukenee veteen tai laimeaan suolaliuokseen. (Kekäläinen, 2016, s. 26)

Typpi (N) on tärkein ravinne kasveille ja kasvit käyttävät suurimman osan tarvitsemastaan tyypestä valkuaisaineiden muodostamiseen. Typen puutos voi rajoittaa viljeltävän kasvin kasvua tai sadontuotantoa. Opinnäytetyössä käytetty lietelanta koostui karjalannasta, joka sisältää pääosin ammoniumtyypeä tai orgaaniseen aineeseen sitoutunutta tyypeä. Orgaaniseen aineeseen sitoutunut typpi on hidasliukoista, joka hidastaa kasvien typen saantia. Typen tarvitsee olla joko ammonium- (NH_4^+) tai nitraatti-ionina (NO_3^-), jotta kasvi voi hyödyntää sitä nopeasti. (Yara, n.d.-c; Yara, n.d.-d) Yhteisnimitys näille ioneille on mineraalityppi, joka tulee orgaanisen typen mineralisoitumisesta ammonium- tai nitraatti-ioni-muotoon (Paasonen-Kivekäs & Yli-Halla, 2005, s. 58).

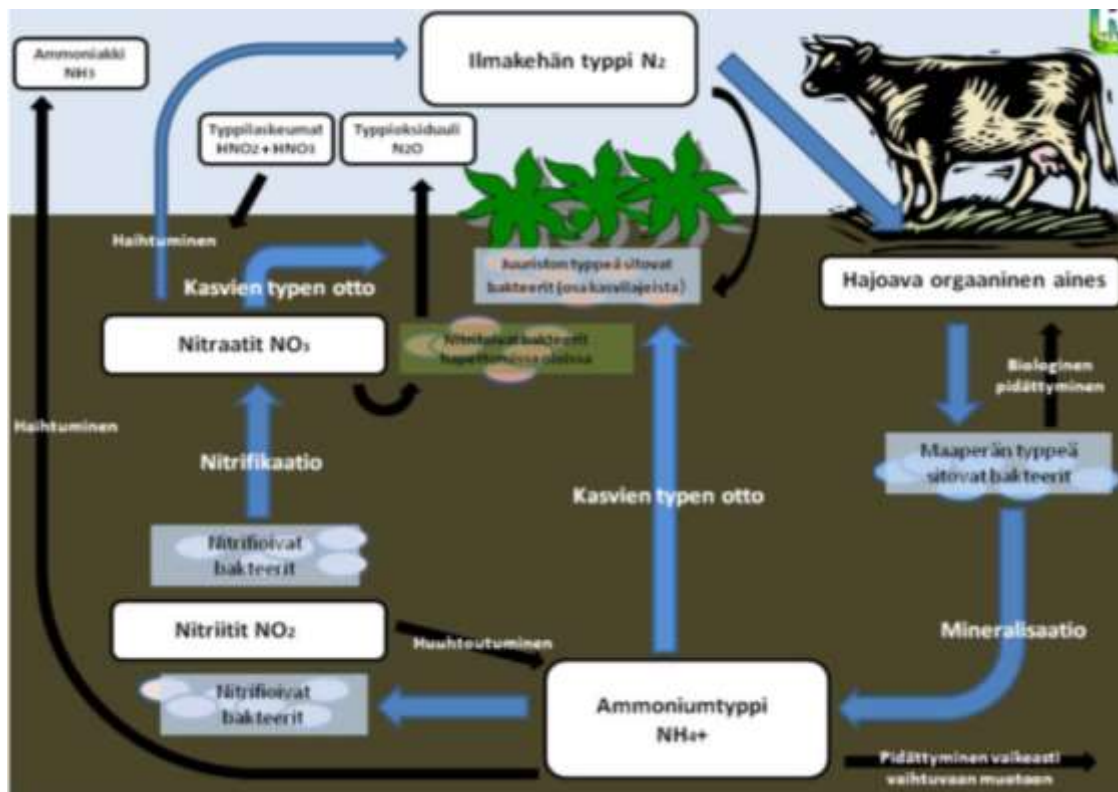
Ammoniumtyypelle ominainen piirre on sen haihtuminen ilmakehään ammoniakkin muodossa. Paavola (2015) on kertonut artikkelissaan mädätysjäännöksestä erotetun nestejakeen käsittelystä. Yhtenä nestejakeen käsittelyvaihtoehtona hän on esittänyt strippauksen, jossa nestejakeesta erotetaan ammoniumtyppi ammoniakkin muodossa. Strippauksessa typen erottamistehokkuuteen voidaan vaikuttaa pH:n ja lämpötilan avulla. Tämän hän kertoo johtuvan ammoniakkin ja ammoniumionien välisestä tasapainotilasta (Kuva 2, s. 13). Ammoniumionit menettävät varaustilansa lämpötilan tai pH:n noustessa ja tasapainotilan siirtyessä ammoniakkin puolelle typen haihtuminen kasvaa vesiliuoksessa. Lisäksi ilmalla voidaan vaikuttaa ammoniakkin haihtumiseen nesteestä, koska ammoniakkin neste- ja kaasufaasien osapaineet pyrkivät tasapainotilaan. Lisäämällä ilmaa saadaan alennettua ammoniakkin pitoisuutta ja samalla kaasufaasin osapainetta, joka johtaa ammoniakkin lisääntyvään haihtumiseen osapaineiden tasapainotilapyrkimyksen vuoksi. (Paavola, 2015, ss. 102–104)

Kuva 2. Muokattu. Ammoniakin ja ammoniumionien tasapainoyhtälö vesiliuoksessa (Paavola, 2015, s. 103).



Kasvien ravinnoksi ammoniumtyppi kelpaa sellaisenaan tai se voi muuttua nitraatiksi maaperässä olevien bakteerien avulla. Maaperässä ensin *Nitrosomonas*, *Nitrosococcus* ja *Nitrosospira* -bakteerit muuntavat ammoniumtyypen nitriitiksi (NO_2^-), minkä jälkeen nitriitti muuntuu kasvien ravinnoksi kelpaavaan nitraattimuotoon (NO_3^-) *Nitrobacter*, *Nitrospina*, *Nitrococcus* ja *Nitrospira* -bakteerien avulla. Ammoniumtyypen muuntumista nitraattimuotoon kutsutaan nitrifikaatioksi. (United States Environmental Protection Agency, 2002, s. 3; Ravinnerenki, n.d.) Orgaanisen aineksen sisältämän typen kiertokulkua maaperässä on havainnollistettu kuvassa 3 (Luostarinen ym., 2011; Virtanen, 2017).

Kuva 3. Typen kierto maaperässä (Luostarinen ym., 2011; Virtanen, 2017).



4 Työn toteutus

Työn tutkimuksellinen osuus toteutettiin Hämeen ammattikorkeakoulun Visamäen ja Mustialan toimipisteillä. Tutkimuksellinen osuus koostuu neljästä päävaiheesta, jotka ovat biohiilien seulonta, kuivaus, vesiliotus ja lietelantaliotus. Tutkimuksen ensimmäinen vaihe on biohiilipakkausten sisältämien biohiilipartikkeleiden seulonta, joka suoritettiin Visamäen HAMK Techin -tutkimuslaboratoriossa. Seulonnan jälkeen kaksi seuraavaa työvaihetta toteutettiin Mustialan toimipisteen luokkalaboratoriossa, jossa biohiilet kuivattiin ja selvitettiin biohiilien vedensidontakapasiteetti. Viimeinen tutkimusvaihe suoritettiin HAMK Bion laboratoriossa, jossa biohiilille tehtiin lietelantaliotustutkimus.

Biohiilien seulonnasta saatujen tuloksien perusteella valikoitiin kaksi biohiilipartikkelikokoluokkaa. Näistä biohiilipartikkelikokoluokista käytetään jatkossa nimityksiä pienet ja isot biohiilet. Biohiilien kosteuspitoisuuden selvittämisen jälkeen biohiilille suoritettiin vesiliotustutkimus, josta saatiin viitteitä liotusajasta, biohiilen massan muutoksesta sekä lämpötilan ja liotustavan soveltuvuudesta lietelantaliotukseen. Lietelantaliotuksessa selvitettiin kokonaistyyppipitoisuus lietelanta- ja biohiilinäytteille erilaisten tyyppimäärityksien avulla. Lietelantaliotuksessa käytettiin kolmea eri biohiilen massaosuutta, jotka olivat yksi, kaksi ja kolme massaprosenttia lietelannan massasta.

4.1 Biohiilen seulonta

Opinnäytetyötä varten saatiin neljä eri biohiilipakkausta, joiden sisällöt erosivat toisistaan biohiililajikkeen, partikkelikokojen ja massan puolesta. Biohiilten seulonnan tarkoituksena oli löytää eri biohiililajikkeiden pakkauksista ne partikkelikokoluokat, joiden massamäärät riittävät tutkimustöille. Lisäksi partikkelikokoluokkien valinnassa huomioitiin liotustutkimuksissa käytettävien välineiden reikäkoot ja valittujen biohiililuokkien sisältämien partikkeleiden keskihalkaisijat ja luokkavälit.

Maksimoimalla partikkeliluokkien keskihalkaisijoiden etäisyydet ja minimoimalla luokkavälipituudet saatiin poissuljettua niin sanotun liukumavirheen olemassaolo.

Liukumavirheellä tarkoitetaan kahta peräkkäistä partikkelikokoluokkaa, jonka ensimmäisessä luokassa partikkeleiden halkaisijakoot ovat lähellä kokoluokan yläpään arvoa ja seuraavan partikkelikokoluokan halkaisijat ovat lähellä kokoluokan alapään arvoa. Liian lähellä toisiaan olevat kokoluokkien halkaisijat voivat johtaa vääränlaiseen tulkintaan kokoluokkien välillä. Liukumavirhe saatiin poistettua jättämällä väliin vähintään yksi partikkelikokoluokka.

Seulonnassa käytettiin Scantekin MR-1 seulatärytintä sekä seulasarjaa (Kuva 4). Seulasarja koostui seitsemästä seulasta, kannesta ja pohjasta. Seulat olivat reikäkooltaan 1.00, 2.00, 4.00, 5.60, 8.00, 11.20 ja 16.00 millimetriä ja seulottavia biohiililajikkeita oli yhteensä neljä. Tutkimuksessa biohiiliä ei kuivattu ennen seulontaa.

Muukari (2020) on esittänyt hyvin standardin SFS-EN 933-2:1996 mukaista seulasarjan koostumusta ja seulojen ominaisuuksia. Standardi määrittää muun muassa millaisia eri reikäkoon seulojen tulee olla, esimerkiksi pohjatyypin (verkkoseula tai reikäseula), reikien muotojen ja seulan materiaalin osalta. (Muukari, 2020, s. 20; SFS-EN 933-2:1996)

Kuva 4. Työssä käytettyjä verkkoseuloja.



Seulatärytin on malliltaan MR-1 (Kuva 5, s. 16) ja se on suomalaisen Scanteknik Ab -yrityksen valmistama. Erikokoiset seulat asetettiin suuruusjärjestykseen siten, että suurin reikäkoko oli ylimpänä ja pienin reikäkoko alimpana. Seulatäryttimen avulla biohiilet siirtyivät seulojen läpi ylimmästä alimpaan siten, että lopputuloksena kuhunkin seulaan jäi kulloistakin seulan reikäkoko suuremmat biohiilet. Seulatärytintä käytettiin ajastimen kanssa, jolloin seulojen saman kestoinen ja riittävä tärytys saatiin toistettua eri tärytyskerroilla.

Kuva 5. Seulatärytin MR-1 ja seulasarja.



4.2 Biohiilen kuivaus

Biohiilen kuivaus suoritettiin Heraus-uunilla (Kuva 6) 105 °C:ssa noin vuorokauden ajan. Suoritettu kuivaus vastaa biomassan kosteuspitoisuuden määrittystä SFS-EN ISO 18134-2:2017 -standardin mukaisesti (SFS-EN ISO 18134-2:2017).

Kuva 6. Kuivausuuni.



Kosteus- ja kuiva-ainepitoisuus saatiin selville hyödyntämällä kaavoja 1 ja 2 (s. 17). Kaavassa 1 määrän näytteen massasta vähennetään kuivatun näytteen massa ja saatu erotus jaetaan määrän näytteen massalla. Saatu osamäärä saadaan muutettua prosentuaaliseksi kosteuspitoisuudeksi kertomalla saatu osamäärä sadalla.

Kaava 1. Kosteuspitoisuus.

$$\frac{m_{Märkä} - m_{Kuiva}}{m_{Märkä}} * 100 = Kosteuspitoisuus_{Näyte}(\%)$$

Prosentuaalinen kuiva-ainepitoisuus saadaan selville, kun tiedetty kosteuspitoisuusprosentti vähennetään sadasta prosentista. Kuiva-aineen määrä näytteessä saadaan selville, kun tiedetty prosentuaalinen kuiva-ainepitoisuus kerrotaan märän näytteen massalla.

Kaava 2. Kuiva-ainepitoisuus.

$$(100 \% - Kosteuspitoisuus_{Näyte}) = Kuiva - ainepitoisuus_{Näyte} (\%)$$

Massamuutoskerroin kuvaa kosteutta sisältävän näytteen massan suhdetta kuivatun näytteen massaan (Kaava 3). Massamuutoskerrointa käytetään kuvaamaan myös kuivan biohiilinäytteen massan muutosta liotuksen aikana. Kertoimen arvo kertoo millä luvulla näytteen kuivapaino kerrotaan, jotta saadaan näytteen märkäpaino.

Kaava 3. Massamuutoskerroin

$$\frac{m_{Märkä}}{m_{Kuiva}} = Massamuutoskerroin$$

4.3 Biohiilen vesiliotus

Biohiilen vedensidontakapasiteetin esivalmisteluihin kuuluivat pullojen rei'itys ja valutuslevyjen valmistus. Pullot rei'itettiin pohjasta, kyljestä ja korkista 1,5 millimetrin poranterällä tasaisin välein (Kuva 7, s. 18). Tasaiset välit saatiin tehtyä pulloihin käyttämällä muottia, joka oli valmistettu pullojen rei'ittämistä varten. Valutuslevy tehtiin vanerilevystä,

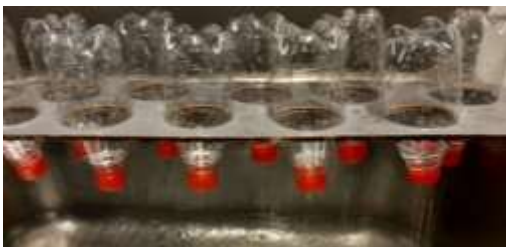
johon tehtiin reikäterällä lähes pullon halkaisijan kokoisia reikiä, jotta pullot pysyivät rei'issä pystyssä kaulansa avulla.

Kuva 7. Rei'itetty 0,3 litran Pet-muovipullo.



Biohiilten vesiliotustutkimus koostui kahdesta eri liotustavasta, kahdesta eri biohiilipartikkelikokoluokasta ja kahdesta eri lämpötilasta. Biohiilten liotusajat vaihtelivat 0,5 tunnin ja 23 tunnin välillä. Vesiliotustutkimus alkoi biohiilipartikkeleiden kuivauksella ja kuivattujen biohiilien annostelulla 0,3 litran PET-muovipulloihin, jotka laitettiin isoihin vesiasioidiin likoamaan. Liotusajan umpeuduttua biohiiliä sisältäviä pulloja valutettiin yhden tunnin ajan ylösalaisin valutuslevyn avulla (Kuva 8). Valutettujen biohiilinäytteiden massan muutos määriteltiin vaa'an avulla, kun tiedettiin kuivattujen ja liotettujen biohiilinäytteiden massat sekä valutuspullon massa kuivana ja liotettuna. Biohiilipartikkelikokoluokista käytetään nimityksiä pienet ja isot -biohiilet. Pienet biohiilet koostuivat halkaisijaltaan 2,01–4,00 millimetriä olevista biohiilipartikkeleista ja isot biohiilet halkaisijaltaan 8,01–11,20 millimetriä olevista biohiilipartikkeleista.

Kuva 8. Valutuslevy.



Liotustapa A:ssa kuivatut biohiilet annosteltiin 0,3 litran Pet-muovipulloihin ja pullot annettiin olla vapaasti vesiasiassa (Kuva 9, s. 19). Työn tilaajan pyynnöstä liotustapa B:tä ei

julkaista tässä opinnäytetyössä. Vesiliotuksessa käytettävät lämpötilat olivat 16 °C (huoneen lämpötila) ja 9 °C (jääkaapin lämpötila).

Kuva 9. Biohiilten vesiliotus liotustavalla A.



Biohiilen vedensidontakapasiteettia esitetään massamuutoskertoimen avulla (Kaava 3, s. 17). Vedensidontakapasiteetti kertoo, kuinka paljon vettä yksi kuivattu biohiiligramma voi adsoroida itseensä. Vesiliotustutkimuksesta saatujen arvojen avulla päätettiin liotusajat ja liotustavat liotelantaliotustutkimukseen.

4.4 Biohiilen liotelantaliotus

Biohiilen liotelantaliotus jakautui kahteen osaan. Ensimmäisessä osassa tutkittiin biohiililuokkia, joiden massaosuus oli yksi prosentti liotelannasta. Tästä saatuja tuloksia käytettiin hyväksi tutkimustyön toisessa osassa.

Liotustyön suorittaminen jaettiin kahdelle viikolle työvaiheiden keston vuoksi.

Liotustutkimuksen työvaiheisiin kuuluivat biohiilten kuivaus, biohiilten liotus liotelannassa kuuden ja puolen tunnin ajan, valutus, typen märkäpoltto ja analysointi Foss Kjelttec 8400 -laitteistolla. Foss Kjelttec 8400 -laitteistoon kuuluu typen analysointilaitte (Kuva 10, s. 20) ja typen märkäpolttolaitteisto (Kuva 12, s. 23).

Kuva 10. Forss Kjeltec 8400 -tyypin analysointilaitte.



4.4.1 Esivalmistelut

Työssä käytetylle lietalannalle tehtiin vain kokonaistyyppimääritys lietalantaliotustutkimuksen yhteydessä, joten sen kuiva-aine- ja ravinneainepitoisuuksia ei tiedetä. Taulukkoon 1 on kerätty internetistä löytyviä lietalantojen ravinne- ja kuiva-ainepitoisuuksia. Taulukkoarvot antavat viitteitä työssä käytetyn lietalannan typpipitoisuudesta ja liukoisen typen suhteellisesta määrästä. Lietalannan viitteellistä typpipitoisuutta tarvittiin Kjeldahl-kokonaistyyppimäärityksessä, koska Forss Kjeltec 8400 -tyypin analysointilaitteen näytteestä analysoitavan typpipitoisuuden rajat ovat 0,1–200 mgN. Näytteen typpipitoisuuden ollessa laitteen typpipitoisuusraja-arvojen ulkopuolella, näytteen massaa pitää lisätä tai vähentää riippuen ylittääkö vai alittaako näytteen arvot laitteen raja-arvot.

Taulukko 1. Naudan lietalannan ravinneainepitoisuuksia eri lähteistä - A (Karhunen & Leppävuori, 2017); B (Virtanen, 2017); C (Valtioneuvoston asetus eräiden maa- ja puutarhataloudesta peräisin olevien päästöjen rajoittamisesta 1250/2014 Liite 2).

Ravinteet ja kuiva-ainepitoisuus		A (kg/t)	B (kg/t)	C (kg/m ³)
Kasvin Pääravinteet	Kuiva-ainepitoisuus (%)	8,1	6,3	-
	Kokonaistyyppi (N)	3,3	3,5	2,9
	Liukoinen typpi (Nliukoinen)	1,8	2,1	1,7
	Kokonaisfosfori (P)	0,5	0,6	0,5
	Kalium (K)	2,9	3,8	2,9

Tutkimustyötä varten toimitettu liotelanta oli liotelannan nestejaetta, joka on saatu separoimalla liotelantaa Eko-Erotus-separaattorilla (Eko-Erotus Oy, n.d.). Separoitu liotelanta sisälsi esitietojen mukaan halkaisijaltaan noin kolmen millimetrin kokoisia partikkeleita. Tämän vuoksi liotelanta suodatettiin 1,981 millimetrisellä käsiseulalla. Saadun suodoksen määrä (16 l) ei ollut riittävä, joten sitä jouduttiin jatkamaan noin 14 litralla vettä. Jatketun ja suodatetun liotelannan kokonaistilavuus oli noin 30 litraa, mikä tarkoitti sitä, että sen tyyppipitoisuus lähes puoliintui alkuperäiseen suodokseen verrattuna. Suodatetun liotelannan sisältämät partikkelit ($\leq 1,981$ mm) johtivat siihen, että liotuspulloissa olevien reikien kokoa piti suurentaa ja pienet biohiilipartikkelikokoluokan partikkelikoot vaihtaa suuremmiksi, jotta välttyttiin pullojen tukkeutumiselta ja biohiilien karkaamiselta liotuspulloista.

Liotuspullot rei'itettiin 2,00 millimetrisellä poranterällä ja työhön valikoidut pienet biohiilet (2,01–4,00 mm) seulottiin 2,30 mm käsiseulalla. Käsiseulonnasta saadut biohiilipartikkelit (2,31–4,00 mm) lisättiin 4,01–5,60 millimetriä halkaisijaltaan olevien biohiilipartikkelien joukkoon, jolloin uusi pienet biohiilet -kokoluokka koostui biohiilipartikkeleista, joiden halkaisija oli 2,31–5,60 millimetrin välillä.

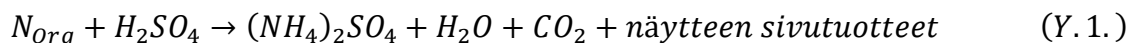
Työssä käytetyn liotelannan rajallinen määrä johti liotelannan nestepinnan alhaiseen korkeuteen liotusastiassa. Alhainen nestepinnan korkeus puolestaan tarkoitti pullojen liotusasennon muuttamista pystyasennosta vaaka-asentoon. Vaaka-asento aiheutti pullojen kellumisen, jonka ehkäisemiseksi liotusastioiden kansiin rakennettiin muotti (Kuva 11), joka pakotti pullot liotelannan nestepinnan alle.

Kuva 11. Liotusastia, liotuspullo ja kansimuotti.

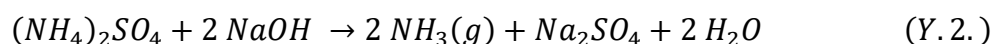


4.4.2 Typen määrittäminen

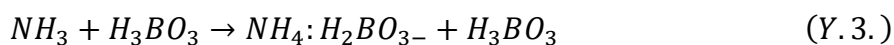
Biohiili- ja lietalantänäytteiden kokonaistypen määrittäminen tapahtui Kjeldahl-menetelmällä, joka voidaan jakaa kolmeen osaan – märkäpolttoon, tislaukseen ja titraukseen. Märkäpoltossa orgaaninen näyte poltetaan vahvassa rikkihapossa, minkä reaktiotuotteena syntyy ammoniumioneja (Yhtälö 1). (Levina, 2022, s. 4)



Ammoniumioneista muodostuu ammoniakkaasu natriumhydroksidilla tislattaessa (Yhtälö 2) (Levina, 2022, s. 5). Ammoniakkaasu sitoutuu vastaanottohappoon, joka tässä työssä oli 1-prosenttinen boorihappo.



Ammoniakkaasun ja boorihapon reaktiotuotteina on ammoniumboraattikompleksi ja boorihappo (Yhtälö 3) (Levina, 2022, ss. 5–6). Titrauksessa käytettiin hyödyksi bromikresolivihreä-liuos ja metyyliipunaluos -indikaattoreita.



Typen märkäpolttolaitteistoon (Kuva 12, s. 23) kuuluu polttolaite ja natriumhydroksidin ja käänteisosmoosiveden (RO-vesi) annostelulaite. Näytettä poltetaan 370 °C:ssä 1,5 tunnin ajan.

Kuva 12. Typen märkäpolttolaitteisto.



Analysoitaessa typpipitoisuutta biohiilinäytteet homogenisoitiin morttelin ja survimen avulla (Kuva 13). Typpipitoisuudet homogenisoiduille biohiilille otettiin näytteestä, johon oli yhdistetty kaikki rinnakkaisnäytteet.

Kuva 13. Mortteli ja survin.



Lietelantaliotuksen osalta laskettiin lietelannasta poistunut typpi, biohiileen adsorpoitunut typpi ja haihtuneen typen korrelaatiokerroin. Lietelannasta poistunut typpi (myöhemmin poistunut typpi) on typen massan muutos lietelantanäytteessä liotuksen alku- ja loppuajankohdan välillä (Kaava 4).

Kaava 4. Poistunut typpi.

$$c(N)_{\text{Alkunäyte}} * m_{\text{Alkunäyte}} - c(N)_{\text{Loppunäyte}} * m_{\text{Loppunäyte}} = m(N)_{\text{Poistunut}}$$

missä $c(N)$ on typpipitoisuus [mgN/g] ja m on näytteen massa [g].

Biohiileen adsorpoitunut typpi (myöhemmin adsorpoitunut typpi) analysoitiin homogenisoiduista biohiilinäytteestä. Adsorpoitunut typpi määritettiin kaavan 5 avulla. Kaavassa typpianalyysistä saatu typpipitoisuus biohiilelle kerrotaan liotetun biohiilen massalla. Saadusta tulosta vähennetään lopuksi biohiilen rakenteissa oleva biohiilen oma typpi, joka on esitietojen mukaan 5,5 gN/kg.

Kaava 5. Biohiileen adsorpoitunut typpi.

$$(c(N)_{Liot.Bioh.} * m_{Liot.Bioh.}) - (0,55/100 * m_{Kuiv.Bioh.}) = m(N)_{Adsorpoitunut}$$

Haihtuneen typen ja biohiilen kuivapainon välille muodostettiin korrelaatiokerroin, jolla kuvattiin haihtuneen typen suhteen muutosta biohiilen eri massaprosenttien kuivagrammaa kohden. Korrelaatiokerroin voi antaa viitteitä biohiilen annostelusta, jossa ei esiinny haihtunutta typpeä. Tällöin kaikki poistunut typpi on adsorpoituneena biohiileen. Korrelaatiokerroin saadaan laskettua kaavan 6 avulla, jossa poistuneen ja adsorpoituneen typen erotus jaetaan biohiilen kuivapainolla.

Kaava 6. Korrelaatiokerroin.

$$\frac{m(N_{Poistunut}) - m(N_{Adsorpoitunut})}{m_{Kuiv.Bioh.}} = \frac{m(N_{Haihtunut})}{g_{Kuiv.Bioh.}} = \text{Haihtuneen typen korrelaatiokerroin}$$

4.4.3 Lietelannan typpipitoisuus

Lietelantaliotuksen molemmissa vaiheissa käytettiin samaa lietelantaa. Tämä tarkoittaa, että tutkimuksen toisessa vaiheessa lietelanta oli vanhempaa kuin tutkimuksen ensimmäisessä vaiheessa. Tällöin vaiheiden välissä lietelannasta on voinut haihtua typpeä ja tämä on voinut johtaa typpipitoisuuden alentumiseen verrattuna ensimmäisen tutkimusvaiheen lietelannan typpipitoisuuteen. Typpipitoisuuden muuttuessa lietelannan typpipitoisuuden muutokselle voidaan laskea haihtumisnopeus.

Typpipitoisuuden viitteellinen haihtumisnopeus saadaan, kun tiedetään lietelannasta tehtyjen typpianalyysien välinen aika ja typpipitoisuudet. Viitteellinen haihtumisnopeus saadaan kaavalla 7, jossa lietelannan ensimmäisen analyysin typpipitoisuudesta vähennetään lietelannan toisen analyysin typpipitoisuus ja saatu erotus jaetaan analyysien välisellä ajalla. Saatu arvo on typpipitoisuuden muutos tiettyä ajan yksikköä kohden, esimerkiksi mgN/g per tunti.

Kaava 7. Lietelannan typpipitoisuuden haihtumisnopeus.

$$\frac{c_{T_0} - c_{T_1}}{t} = \Delta c$$

4.4.4 Biohiilen typen sidontakyvyn esitystavat

Työssä tutkittiin biohiilen typen adsorptiokykyä lietelannasta kahdesta eri näkökulmasta. Vaikka biohiilen adsorptiokykyä voidaan mitata liotetun biohiilen typpipitoisuudella ja massamuutoskerroimella, voidaan sitä mitata myös liotetun biohiilen typpipitoisuuden suhteella adsorptivain nesteen typpipitoisuuteen. Näiden kahden näkökulman laskemiseen tarvitaan lietelannasta poistunutta typpeä, biohiileen adsorptivain typpeä ja haihtuneen typen korrelaatiokerrointa.

Ensimmäisessä esitystavassa tarkastellaan biohiilen typpipitoisuuden suhdetta adsorptivain nesteen typpipitoisuuteen (Kaava 8, s. 26). Tämän tarkastelun avulla voidaan vertailla eri typpipitoisten lietelantojen vaikutusta biohiilen adsorptiokykyyn. Toisessa esitystavassa huomioidaan liotettujen biohiilien typpipitoisuus, massamuutoskerroin ja näytteen kuivapaino (Kaava 9, s. 26). Tämä esitystapa kertoo, kuinka paljon biohiili adsorptivain typpeä yhtä kuivagrammaa kohden.

Kaavassa 8 (s. 26) biohiilen typen sidontakyky antaa viitteitä biohiilen adsorptiomekanismin toiminnasta lietelannassa. Lukema osoittaa missä suhteessa biohiili adsorptivain typpeä lietelannan typpipitoisuuteen nähden. Teoriassa, jos lietelannan typpipitoisuus on ollut 2,59

mgN/g ja biohiilen typpipitoisuus 2,59 mgN/g, on tämä suhdeluku 1. Tämä tarkoittaa, että biohiileen adsorpoituneen lietelannan typpipitoisuus pysyy samana kuin ennen adsorpoitumista. Suhdeluvun ollessa alle yhden biohiileen adsorpoituneen lietelannan typpipitoisuus on pienempi kuin ennen adsorpoitumista, eli biohiili suosii adsorpoitumisessa lietelannan muita ainesosia. Suhdeluvun ollessa yli yhden, tarkoittaa se, että biohiili suosii typpeä adsorpoitumisessaan lietelantaa itseensä. Huomioitavaa kuitenkin on, että biohiilen rakenne, sen sisältämä typpi ja adsorpoituneen lietelannan massa vaikuttavat suhdeluvun todelliseen arvoon.

Kaava 8. Biohiilen typen sidontakyvyn suhdeluku.

$$\frac{c(N_{\text{biohiili}})}{c(N_{\text{lietelanta}})} = \text{Biohiilen typen sidontakyvyn suhdeluku}$$

Kaavan 9 avulla saadaan havainnollistettua typen adsorpoitumista biohiilen kuivagrammaa kohden. Kaavassa liotetun biohiilen typpipitoisuus kerrotaan liotetun biohiilen massalla ja saatu tulo jaetaan kuivan biohiilen massalla. Saatu tulos kertoo sitoutuneen typen määrän yhtä biohiilen kuivagrammaa kohden.

Kaava 9. Biohiilen typen sidontakyky kuivagrammaa kohden.

$$\frac{c(N_{\text{Biohiili}}) * m_{\text{Liot.Bioh.}}}{m_{\text{Kuiv.Bioh.}}} = \text{mgN/g}_{\text{Kuiv.Bioh.}}$$

Biohiilen kyvystä sitoa typpeä lietelannasta voidaan johtaa teoreettinen arvo biohiilipakkauksessa oleville kosteutta sisältäville biohiilille. Tämä tapahtuu laskemalla kosteutta sisältävien biohiilien massamuutoskertoimen (Kaava 3, s. 17) suhde vesiliotuksesta saatuun massamuutoskertoimeen (Kaava 10, s. 27). Vesiliotuksen massamuutoskertoimena käytetään 6,5 tunnin liotusajan arvoa. Saadun suhdeluvun voidaan olettaa kertovan kuinka paljon biohiili menettää kapasiteetistaan adsorpoitua vettä ja lietelantaa sisältäessään

kosteutta. Hyödyntämällä lietelantaliotuksesta saatuja typpituloksia voidaan laskea teoreettinen arvo, jolla kuvataan kosteiden biohiilien adsorpoimaa typpimäärää.

Kaavassa 10 käytettävät Kerroin -termit tarkoittavat massamuutoskertoimia. Kaavalla saatava negatiivinen suhdeluku saadaan, kun vesiliotuksesta saadusta massamuutoskerroimesta (6,5 h) vähennetään kosteutta sisältävien biohiilien massamuutoskerroin. Massamuutoskerroimien erotus jaetaan vesiliotuksen massamuutoskerroimella ja saadusta osamäärästä vähennetään luku 1 ja lopuksi negatiivinen arvo kerrotaan sadalla. Saatu negatiivinen prosentuaalinen arvo kertoo, kuinka monta prosenttia biohiilen vedensidontakapasiteetista häviää biohiilen sisältäessä kosteutta.

Kaava 10. Biohiilen sisältämän kosteuden suhdeluku.

$$\left(\frac{\text{Kerroin}_{\text{vesiliotus}} - \text{Kerroin}_{\text{kosteuspitoisuus}}}{\text{Kerroin}_{\text{vesiliotus}}} - 1 \right) * 100 = -\text{Suhdeluku} (\%)$$

5 Tulokset

Tulokset koostuvat biohiilen seulonnasta, kosteuspitoisuuden määrittämisestä, vesiliotuksesta ja lietelantaliotuksesta saaduista arvoista. Seulonnan, kuivauksen ja vesiliotuksen yhteydessä pienet biohiilet -termillä tarkoitetaan halkaisijaltaan 2,01–4,00 millimetrin kokoisia biohiilipartikkeleita, kun taas lietelantaliotuksen yhteydessä sillä tarkoitetaan halkaisijaltaan 2,31–5,60 millimetrin kokoisia biohiilipartikkeleita. Isot biohiilet -termillä tarkoitetaan jokaisessa osiossa halkaisijaltaan 8,01–11,20 millimetrin kokoisia biohiilipartikkeleita.

Tuloksissa on huomioitu *-merkillä ennakkotietojen mukainen tyyppi, joka on ominaista biohiilen rakenteelle. Tutkimukseen valikoidun biohiilipakkauksen tuoteselosteen mukaan biohiilen rakenteessa valmiina olevan tyypin määrä on 5,5 g/kg.

Lietelantaliotustutkimus jakaantui kahteen osaan, jonka ensimmäisessä osassa lietelannan typpipitoisuus oli 2,59 mgN/g ja toisessa osassa (seitsemän päivää myöhemmin) 2,45 mgN/g.

Tällöin kaavan 7 (s. 25) avulla saadaan lietelannan typpipitoisuuden haihtumisnopeudeksi päivää kohden 0,02 mgN/g. Lietelannan typpipitoisuuden muutoksen varsinaista vaikutusta mitattujen typpien määriin ei selvitetty, koska työssä ei tutkittu saman näytteen käyttäytymistä eri typpipitoisilla lietelannoilla. Työtä suoritettaessa oli oletuksena, että typpipitoisuus pysyisi samana tai sen ero olisi marginaalinen. Lisäksi lietelannan typpipitoisuudet saatiin selville vasta työn suorituksen jälkeen, jolloin typpi analysoitiin kaikista näytteistä, eli tyypen pitoisuus lietelannan alku- ja loppunäytteissä sekä homogenisoiduissa biohiilissä.

5.1 Biohiilen seulonta

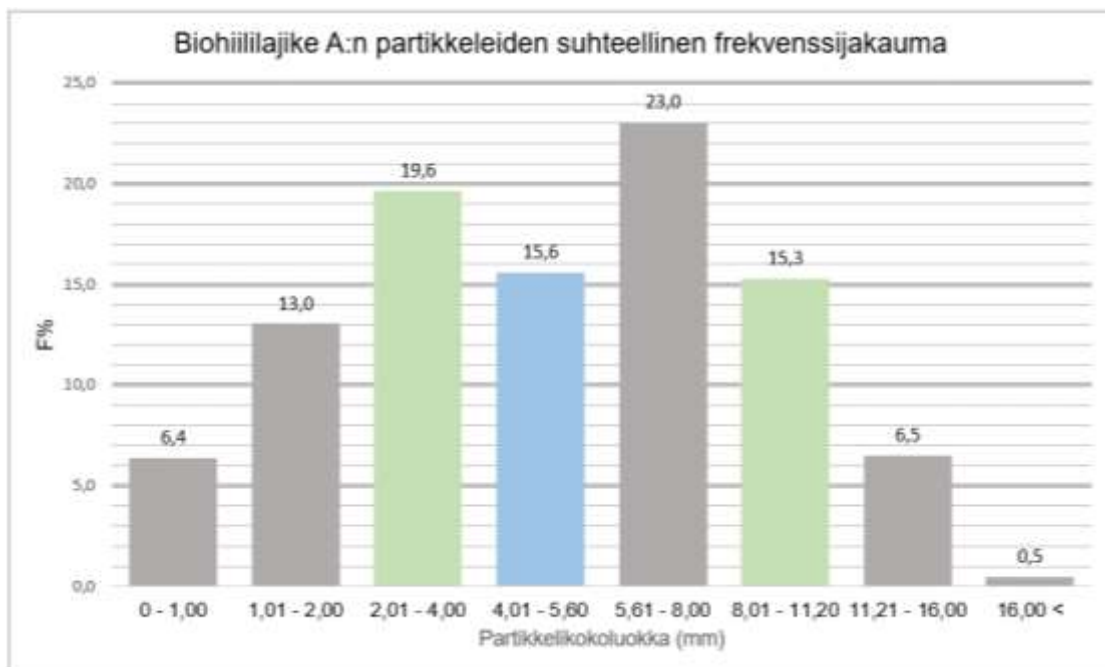
Seulonnassa oli käytössä seitsemän erikokoista seulaa, joilla saatiin kahdeksan biohiilipartikkelikokoluokkaa. Seulonta suoritettiin neljälle eri biohiililajikkeelle, joista yksi valikoitui jatkotutkimuksiin. Seulonnasta saatuja tuloksia on havainnollistettu taulukossa 2 (s. 29). Taulukossa vihreällä värillä on esitetty biohiililajike A:ta, joka otettiin jatkotutkimuksiin. Biohiililajike A valikoitui jatkotutkimuksiin sen suurien massaosuusjakaumien vuoksi. Harmaalla värillä on esitetty biohiilipartikkelikokoluokat, jotka valikoituivat jatkotutkimuksiin. Kokoluokkien valinnan perusteena oli luokkien sisältämien partikkeleiden keskihalkaisijoiden etäisyys toisistaan. Liotuspullojen reikien halkaisijoiden suuruuden maksimoinnin vuoksi halkaisijaltaan 1,01–2,00 mm partikkelikokoluokkaa ei valittu. Halkaisijaltaan 11,21–16,00 mm partikkelikokoluokkaa ei valittu sen käytettävissä olevan massamäärän vuoksi. Jatkotutkimuksiin oli aluksi tarkoitus valita toinen vertailulajike, mutta se jäi pois työn rajaamisen vuoksi.

Taulukko 2. Biohiilen seulonnan tulokset.

Seulakoko (mm)	Partikkelikoko (mm)	Biohiililajike A, Massa (g)	Biohiililajike B, Massa (g)	Biohiililajike C, Massa (g)	Biohiililajike D, Massa (g)
-	≤ 1,00	522,36	905,74	182,9	145,01
1	1,01–2,00	1064,15	1379,36	1151,59	615,32
2	2,01–4,00	1601	1130,23	553,9	238,98
4	4,01–5,60	1273,44	293,1	23,2	235,68
5,6	5,61–8,00	1878,86	131,36	3,14	539,7
8	8,01–11,20	1248,55	21,56	-	972,61
11,2	11,21–16,00	530,46	-	-	1015,92
16	> 16,00	38,89	-	-	284,61
Yhteensä	8	8157,71	3861,35	1914,73	3902,6

Kuvassa 14 havainnollistetaan biohiilipartikkelikokoluokkien suhteellista jakaumaa saadun biohiilipakkauksen sisällä lajike A:n osalta. Jatkotutkimuksiin valitut partikkelikokoluokat edustavat noin 35 prosenttia pakkauksen biohiilien massasta. Lisäksi taulukossa on havainnollistettu sinisellä värillä lietelantaliotuksessa käytetyn biohiilipartikkelikokoluokan jakaumaa.

Kuva 14. Biohiililajike A:n partikkeleiden suhteellinen frekvenssijakauma.



Biohiililajike A:n koontitaulukossa (Taulukko 3) on havainnollistettu biohiilipartikkeleiden tilastotieteellisiä käsitteitä. Huomioitavaa on, että vesiliotustutkimuksessa käytettyjen pienten ja isojen biohiilten luokkavälinpituuden erotus on 1,20 mm. Tämä tarkoittaa, että biohiilipartikkeleiden halkaisijan suuruuden vaihtelu on ollut suurempaa isojen biohiilien keskuudessa kuin pienten biohiilien. Lietelantaliotuksessa pienten ja isojen biohiilien välinen luokkavälinpituuden erotus saatiin pienemmäksi muuttamalla pienten biohiilien partikkelikokojen halkaisijat 2,31–5,60 millimetrin välille. Uusi luokkavälin pituus pienille biohiilille on 2,29 millimetriä, joka on 0,10 millimetrin vaihteluetäisyydellä isojen biohiilien luokkavälin pituudesta.

Taulukko 3. Biohiililajike A:n koontitaulukko.

Partikkeli- koko (mm)	Luokkavälin pituus (mm)	Luokka- keskus (mm)	Frekvenssi (g)	Suhteellinen frekvenssi (F%)	Summa frekvenssi (g)	Suhteellinen summa frekvenssi (%)
≤ 1,00	1	0,50	522,36	6,40	522,36	6,40
1,01–2,00	0,99	1,51	1064,15	13,04	1586,51	19,45
2,01–4,00	1,99	3,01	1601,00	19,63	3187,51	39,07
4,01–5,60	1,59	4,81	1273,44	15,61	4460,95	54,68
5,61–8,00	2,39	6,81	1878,86	23,03	6339,81	77,72
8,01–11,20	3,19	9,61	1248,55	15,31	7588,36	93,02
11,21–16,00	4,79	13,61	530,46	6,50	8118,82	99,52
16,00 <	-	-	38,89	0,48	8157,71	100,00
Yhteensä	-	-	8157,71	100	-	-

5.2 Biohiilen kuivaus

Biohiililajike A:n kosteus- ja kuiva-ainepitoisuutta on esitetty taulukossa 4 (s. 31). Taulukosta on nähtävissä, että pienet biohiilet sisältävät yli 10 prosenttiyksikköä enemmän kuiva-ainetta kuin isot biohiilet. Vastaavasti isot biohiilet sisältävät yli 10 prosenttiyksikköä enemmän kosteutta kuin pienet biohiilet.

Taulukko 4. Biohiililajike A:n kosteus- ja kuiva-ainepitoisuudet.

Näyte (kokoluokka, lajike ja rinnakkais-nro.)	Näytteen märkäpaino (g)	Näytteen kuivapaino (g)	Näytteen kosteuspitoisuus (%)	Näytteen kuiva-ainepitoisuus (%)
Pieni, A1	4,680	2,085	55,450	45,550
Pieni, A2	4,938	2,201	55,430	45,570
Pieni, A3	4,793	2,166	54,810	45,190
Keskiarvo	4,804	2,151	55,230	45,440
Keskihajonta	0,129	0,060	0,360	0,210
Iso, A1	6,208	1,849	70,220	29,780
Iso, A2	5,520	1,889	65,780	34,220
Iso, A3	5,463	1,690	69,070	30,940
Keskiarvo	5,730	1,809	68,360	31,650
Keskihajonta	0,415	0,105	2,300	2,300

Biohiilipartikkeleiden keskiarvolliset kosteuspitoisuudet voidaan muuntaa kaavan 3 (s. 17) avulla massamuutoskertoimeksi. Biohiilipakkauksen sisältämien kosteiden pienten biohiilien keskiarvolliseksi massamuutoskertoimeksi saadaan noin 1,8 yhtälöllä 4.

$$\frac{4,804 \text{ g}}{2,653 \text{ g}} = 1,811 \sim 1,8 \quad (\text{Y. 4.})$$

Isojen biohiilien keskiarvolliseksi massamuutoskertoimeksi saadaan noin 1,5 (Yhtälö 5).

Biohiilipakkauksissa olevien isojen biohiilipartikkeleiden massamuutoskerroin on pienempi kuin pienten biohiilipartikkeleiden.

$$\frac{5,730 \text{ g}}{3,921 \text{ g}} = 1,461 \sim 1,5 \quad (\text{Y. 5.})$$

5.3 Biohiilen vesiliotus

Vesiliotuksessa käytetään pienet biohiilet ja isot biohiilet -termejä. Pienet biohiilet koostuvat halkaisijaltaan 2,01–4,00 millimetrisistä biohiilipartikkeleista ja isot halkaisijaltaan 8,01–11,20 millimetrisistä biohiilipartikkeleista. Biohiiliä liotetaan 9 °C:n ja 16 °C:n lämpöisessä vedessä.

Tutkittaessa biohiilen vedensidontakapasiteettia näytemääriä jouduttiin rajaamaan työn laajuuden vuoksi. Tutkimukseen valikoidut liotusajat esitetään taulukossa 5. Liotustapa A:lle valittiin useampi liotusaika, koska liotustapa A:ta pidettiin verrannollisena biohiilen riippumattomalle käytökselle vedessä. Liotustapa B:tä verrattiin liotustapa A:n arvoihin. Työn aikataulutuksen vuoksi liotustapa B:n viimeinen liotusaika oli kolme tuntia enemmän kuin liotustapa A:lla. Vesiliotustutkimus tehtiin liotustapa B:lle uudestaan (punaisella värillä) kuuden ja puolen tunnin liotusaikaan asti, jotta menetelmien välisiä eroja voitiin verrata toisiinsa paremmin. Huomioitavaa liotustapa B:n ensimmäisen liotuksen (Liite 3) osalta on puolen tunnin arvon ero 23 tunnin arvoon, mikä antaa viitteitä liotustapa B:n toisen liotuksen (Liite 4) 6,5 tunnin kohdalla olevan arvon kasvavan vielä liotusta jatkettaessa.

Taulukko 5. Biohiilen liotusajat vesiliotuksessa.

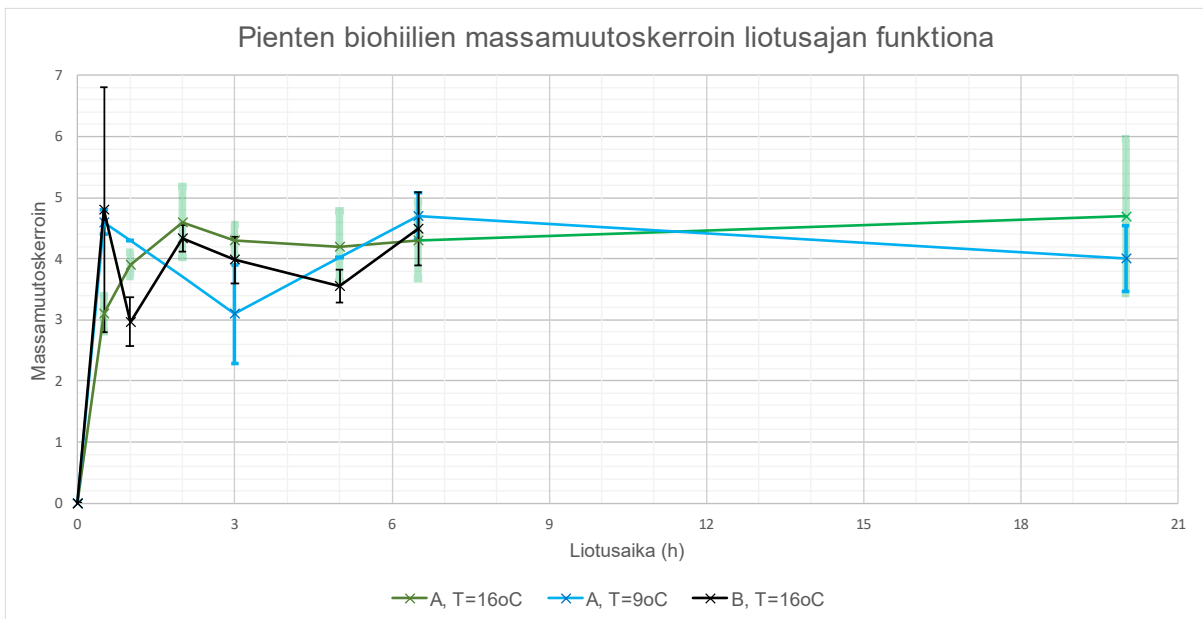
Liotustapa (A / B)	Partikkelikokoluokka (Pienet / Isot)	0,5 h	1 h	2 h	3 h	5 h	6,5 h	20 h	23 h
A	Pienet	x	x	x	x	x	x	x	-
A	Iso	x	x	x	x	x	x	x	-
B (2. testi)	Pienet	x (x)	(x)	(x)	x (x)	(x)	(x)	-	x
B (2. testi)	Isot	x (x)	(x)	(x)	x (x)	(x)	(x)	-	x

Kuvassa 15 (s. 33) on esitetty pienten biohiilien massan muuttumista liotusajan funktiona liotustavoilla A ja B. Massan muutosta on esitetty massamuutoskertoimen avulla (Kaava 3, s. 17). Kuvassa vihreä viivakuvaaja havainnollistaa biohiilen käyttäytymisen huoneen lämpötilassa (16 °C) liotustavalla A, sininen viivakuvaaja esittää jääkaappilämpötilassa (9 °C) liotettua biohiiltä liotustavalla A ja musta kuvaaja biohiiltä huoneen lämpötilassa liotustapa B:llä. Huomioitavaa kaikilla kuvaajilla on niiden massamuutoskertoimen jyrkkä kasvu

ensimmäisen puolen tunnin aikana. Vihreä kuvaaja on saavuttanut puolen tunnin kohdalla pienimmän arvon ja musta kuvaaja suurimman. Tämän ajankohdan jälkeen kaikki kuvaajat toteuttavat melko satunnaista käyttäytymistä.

Satunnaisen käyttäytymisen lisäksi kuvaajien arvopisteiden hajonnat ovat suurehkoja, mikä kuvastaa rinnakkaisten näytteiden erilaista käyttäytymistä. Kuuden ja puolen tunnin kohdalla on havaittavissa arvojen samankaltaisuutta puolen tunnin ajankohtaan verrattuna, mikä antaa viitteitä biohiilinäytteiden maksimaalisesta vedensidontakapasiteetista tutkimuksen liotusajankohdtien puitteissa. Vesiliotustutkimuksen avulla ei voida tehdä johtopäätelmiä liotustapa A:n ja B:n eroavaisuuksista pienten biohiilien osalta.

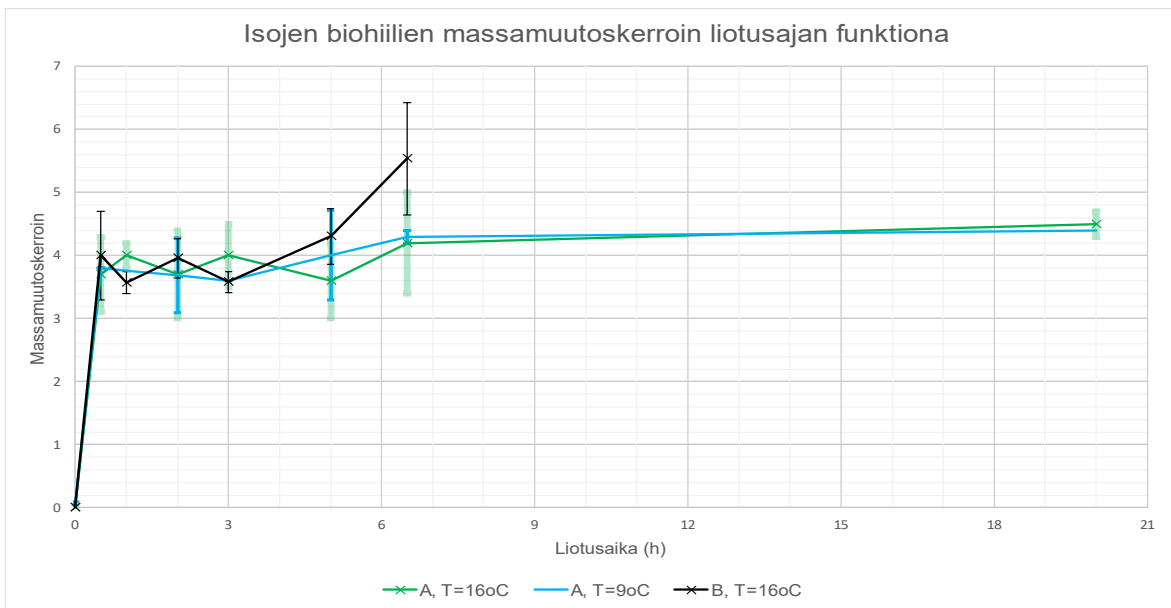
Kuva 15. Pienten biohiilien massamuutoskerroin liotusajan funktiona.



Kuvassa 16 (s. 34) on havainnollistettu isojen biohiilien massan muutosta eri liotusajan funktiona liotustavoille A ja B. Kuvaajien värit, lämpötilat ja liotustavat ovat vastaavat kuin Kuvassa 15 isojen biohiilien satunnainen käytös ja puolen tunnin liotusajankohdassa oleva jyrkkä kasvu on vastaavanlaista kuin pienillä biohiilillä. Tarkasteltaessa massamuutoskerrointa kuuden ja puolen tunnin liotusaikaan asti voidaan huomata kaikkien tutkittavien näytteiden saavan suurimman arvonsa tässä kohtaa. Lisäksi liotustapa B:n

massamuutoskerroimen arvo kuuden ja puolen tunnin liotusajalla on huomattavasti suurempi kuin liotustapa A:n arvot. Liotustapa B:n 6,5 tunnin arvo on keskihajonnan alimmalla arvolla suurempi kuin liotustapa A:n näytteiden arvot. Liotustapa B:n arvo on myös suurempi kuin kummankaan liotustapa A:n massamuutoskerroimen arvo keskihajonnan suurimmalla arvolla.

Kuva 16. Isojen biohiilien massamuutoskerroin liotusajan funktiona.



Liotustapojen ja partikkelikokojen vertailussa ainoastaan isojen biohiilien liotustapa B nousee esiin kuuden ja puolen tunnin liotusajalla. Ilman tätä havaintoa vesiliotustutkimuksen tuloksista ei löydetä toisistaan poikkeavia arvoja. Vesiliotustutkimukselle tyypillinen ominaisuus on arvojen satunnaisuus ja massamuutoskerroimen hajontojen suuruus. Vesiliotustutkimus antaa viitteitä siitä, että biohiilen vedensidontakapasiteetti on 3–4,5 kertainen biohiilen omaan kuivapainoon verrattuna liotusajan ollessa korkeintaan 6,5 tuntia. Biohiilen massan ollessa yhden gramman ja massamuutoskerroimen neljä, tarkoittaisi liotetun biohiilen massan olevan neljä grammaa.

Taulukossa 6 on esitetty vesiliotustutkimuksesta saatuja tuloksia. Lietelantaliotuksen kestoksi valittiin 6,5 tunnin liotusaika, koska tällä liotusajalla saatiin korkeimmat tai lähellä korkeinta olevat arvot vesiliotuksesta.

Taulukko 6. Vesiliotustutkimuksen koontitaulukko.

Näyte (Kokoluokka, menetelmä, lämpötila)	Massamuutoskerroin ja (hajonta)						
	0,5 h	1 h	2 h	3 h	5 h	6,5 h	20 h
Pienet, A, 16°C	3,1 (±0,3)	3,9 (±0,2)	4,6 (±0,6)	4,3 (±0,3)	4,2 (±0,6)	4,3 (±0,6)	4,7 (±1,3)
Pienet, A, 9°C	4,6 (±0,2)	-	-	3,1 (±0,8)	-	4,7 (±0,4)	4,0 (±0,5)
Pienet, B, 16°C	4,8 (±2,0)	3,0 (±0,4)	4,3 (±0,2)	4,0 (±0,4)	3,5 (±0,3)	4,5 (±0,6)	-
Isot, A, 16°C	3,7 (±0,6)	4,0 (±0,2)	3,7 (±0,7)	4,0 (±0,5)	3,6 (±0,6)	4,2 (±0,8)	4,5 (±0,2)
Isot, A, 9°C	3,8 (±0,1)	-	-	3,6 (±0,6)	-	4,3 (±0,7)	4,4 (±0,1)
Isot, B, 16°C	4,0 (±0,7)	3,6 (±0,2)	4,0 (±0,3)	3,6 (±0,2)	4,3 (±0,4)	5,5 (±0,9)	-

5.4 Biohiilen liotelantaliotus

Biohiilen liotelantaliotuksessa tutkittiin liotustapa A:n kahta biohiilipartikkelikokoluokkaa ja biohiilen eri massaosuuksia liotelannan massaan nähden. Liotustapa B:n osalta tutkittiin vain pienten biohiilien yhden massaprocentin luokkaa poistuneen typen, liotelannan typpipitoisuuden ja massamuutuskertoimen avulla.

Lietelantaliotuksen tulokset koostuvat poistuneesta ja adsorpoituneesta tyypestä sekä haihtuneen typen korrelaatiokertoimesta. Tuloksista saadaan viitteitä soveltuvimmasta liotusmenetelmästä ja biohiilen typen sidontakyvystä. Lietelantaliotustutkimuksesta saatuja punnitus-, typpianalyysi- ja laskenta-arvoja on esitetty liitteissä 5–8.

5.4.1 Lietelannasta poistunut tyyppi

Kuvassa 17 (s. 37) on havainnollistettu poistunutta typpimäärää ja typpipitoisuuden muutosta liotelannassa biohiilen eri massaprocenteilla. Kuvan pylväskuvaajat esittävät liotuksen aikana liotelannasta poistuneen typen määrää ja pylväskuvaajat on ryhmitelty massaprocenteittain. Viivakuvaaja esittää typpipitoisuuden muutosta liotelannassa liotuksen

aikana negatiivisena arvona. Lisäksi pylväskuvaajissa olevat prosentuaaliset arvot kertovat poistuneen typen suhteen lietelannan kokonaistypen määrään. Taulukossa esiintyvät arvot ovat keskiarvoja.

Merkille pantavaa on tutkimuksessa käytettävän lietelannan typpipitoisuuden muutos ensimmäistä ja toista lietelantaliotuksen tutkimusosaa suoritettaessa. Ensimmäisessä vaiheessa lietelannan keskiarvollinen typpipitoisuus on ollut noin 2,59 mgN/g ja toisessa vaiheessa noin 2,45 mgN/g. Ensimmäisessä vaiheessa tutkittiin yhden massaprocentin näytteitä ja seitsemän päivää myöhemmin suoritettuna toisessa vaiheessa tutkittiin kahden ja kolmen massaprocentin näytteitä.

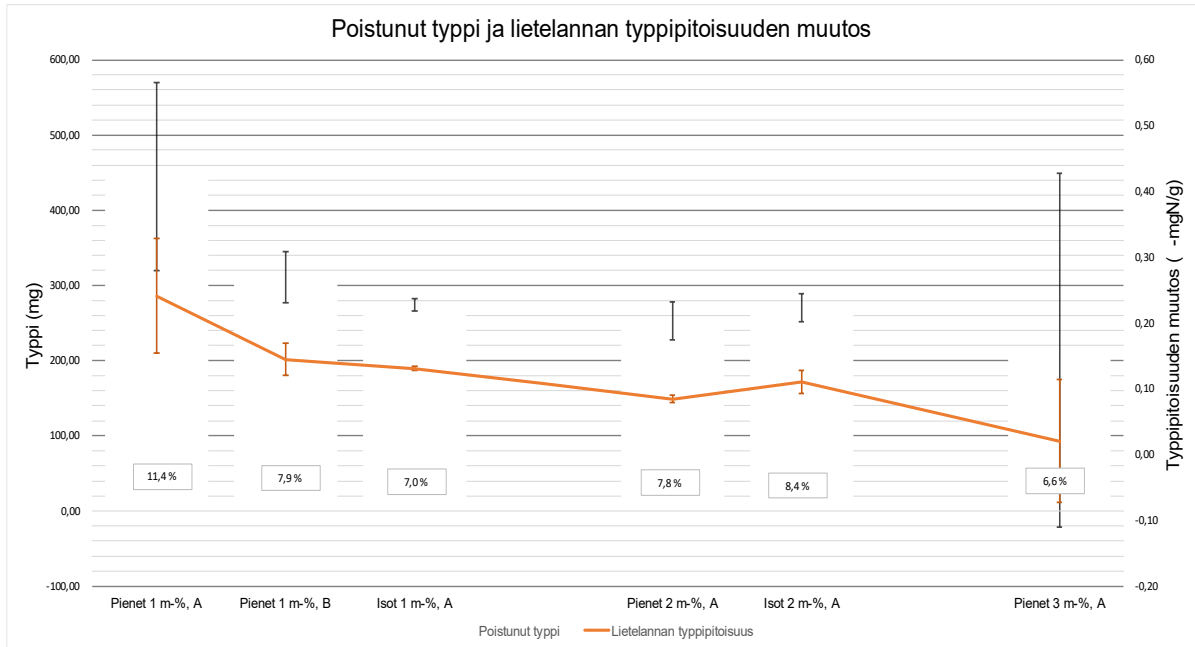
Poistuneen typen ja lietelannan typpipitoisuuden muutosta havainnollistavassa kuvassa ja taulukossa (Kuva 17 & Taulukko 7, s. 37) havaitaan keskihajontojen olevan suurimmillaan pienten biohiilien yhdellä ja kolmella massaprocentilla. Huomattavaa on pienten biohiilien poistuneen typen keskihajonta kolmen massaprocentin luokassa, jossa rinnakkaisnäytteissä on esiintynyt typen lisääntymistä, mikä näkyy kuvaajassa negatiivisena arvona.

Poistunut typpi on ollut suurimmillaan pienten biohiilien yhden massaprocentin luokassa. Verrattaessa massaprocenttiluokkia toisiinsa voidaan havaita poistuneen typen vähentyvän massaprocentin kasvaessa. Lisäksi poistuneen typen suhteellinen osuus lietelannan sisältämästä typen kokonaismäärästä vaihtelee 6,6 ja 11,4 prosentin välillä. Mielenkiintoista on, että pienten biohiilien liotustapa A:lla poistuneen typen suhteellinen osuus pienenee massaprocentin kasvaessa ja isoilla biohiilillä tämä on päinvastainen. Verrattaessa keskenään pienten biohiilien yhden massaprocentin liotustapa A:ta ja B:tä havaitaan selkeä ero poistuneen typen määrässä.

Lietelannan typpipitoisuutta esittävässä viivakuvaajassa on nähtävissä laskeva trendi massaprocenttien kasvaessa. Pienten biohiilien kolmen massaprocentin luokassa lietelannassa ei ole havaittavissa muutosta typpipitoisuudessa, kun taas pienten biohiilien yhden massaprocentin lietelannassa typpipitoisuus on muuttunut noin -0,25 mgN/g. Tämä

antaa viitteitä siitä, että yhden massaprocentin luokilla lietelannasta on poistunut enemmän typpeä kuin yli yhden massaprocentin luokilla.

Kuva 17. Poistuneen typen ja lietelannan typpipitoisuuden muutos.



Taulukossa 7 on esitetty työstä saatuja tuloksia poistuneen typen ja lietelannan typpipitoisuuden muutokselle. Violetilla sävyllä on esitetty lietelantaliotuksen ensimmäistä vaihetta, jossa lietelannan keskiarvollinen typpipitoisuus oli noin 2,59 mgN/g ja oranssilla sävyllä lietelantaliotuksen toista vaihetta, jossa lietelannan keskiarvollinen typpipitoisuus oli noin 2,45 mgN/g.

Taulukko 7. Poistuneen typen ja lietelannan typpipitoisuuden muutos.

Näyte (Kokoluokka, m-%, liotustapa)	*Lietelannan typpipitoisuus (mgN/g) ja [k.hajonta]	Biohiilen massamuutoskerroin ja [k.hajonta]	Poistunut typpi (mg) ja [k.hajonta]	Poistuneen typen osuus kokonaistypestä (%)	Typpipitoisuuden muutos (mgN/g) ja [k.hajonta]
Lietelannan typpipitoisuuden keskiarvo noin 2,59 mgN/g					
Pienet, 1-m%, A	2.35 [±0.09]	3.30 [±0.13]	444.78 [±125.24]	11,41	-0,24 [±0.09]
Pienet, 1-m%, B	2.45 [±0.02]	3.49 [±0.09]	310.77 [±34.30]	7,92	-0,14 [±0.02]
Isot, 1-m%, A	2.46 [±0.00]	3.07 [±0.03]	274.18 [±8.53]	7,00	-0,13 [±0.00]
Lietelannan typpipitoisuuden keskiarvo noin 2,45 mgN/g					
Pienet, 2-m%, A	2.37 [±0.01]	3.28 [±0.31]	252.98 [±25.62]	7,84	-0,08 [±0.01]
Isot, 2-m%, A	2.34 [±0.02]	3.21 [±0.06]	270.34 [±18.28]	8,43	-0,11 [±0.02]
Pienet, 3-m%, A	2.43 [±0.09]	3.09 [±1.36]	213.73 [±235.65]	6,55	-0,02 [±0.09]

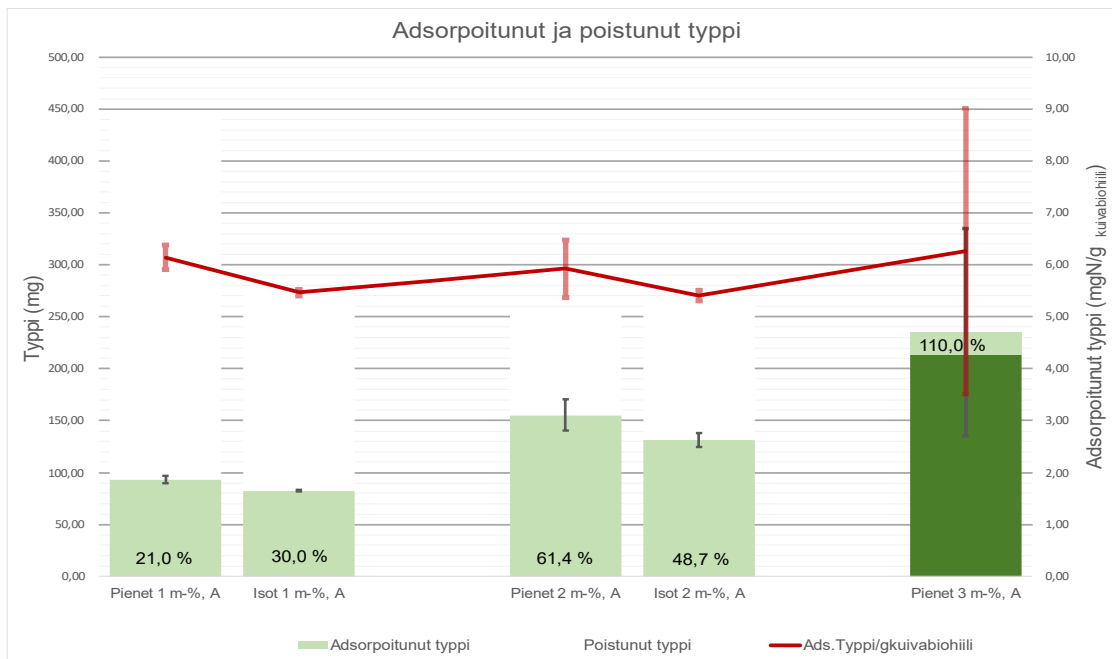
5.4.2 Biohiileen adsorpoitunut typpi

Kuvassa 18 (s. 39) on esitetty adsorpoitunutta ja poistunutta typpeä biohiilen eri massaprosenttiluokilla. Pylväskuvaajien harmaa väri esittää poistunutta typpeä ja vihreä väri adsorpoitunutta typpeä. Prosentuaaliset arvot pylväskuvaajissa kertovat adsorpoituneen typen suhdetta poistuneeseen typeen. Lisäksi punainen viivakuvaaja esittää adsorpoituneen typen määrää yhtä kuivattua biohiiligrammaa kohden. Huomioitavaa tuloksissa on, että lietelantaliotuksen ensimmäisessä vaiheessa lietelannan keskiarvoinen typpipitoisuus oli noin 2,59 mgN/g, kun taas toisessa vaiheessa se oli noin 2,45 mgN/g. Tähti-merkintä (*) tarkoittaa, että arvoissa on huomioitu biohiilen rakenteen sisältämä ominaistyyppi, joka on esitetöjen mukaan 5,5 gN/kg.

Kuvasta 18 (s. 39) havaitaan adsorpoituneen typen osuuden kasvu biohiilen massaprosentin kasvaessa. Biohiilinäytteiden yhden massaprosentin luokan suhteellisen adsorpoituneen typen osuus vaihtelee noin 20 ja 30 prosentin välillä riippuen biohiilipartikkelin kokoluokasta. Adsorpoitunut typpi on pienten biohiilien kolmella massaprosentin luokalla ylittänyt poistuneen typen määrän noin 20 milligrammalla, joka vastaa noin kymmentä prosenttia poistuneen typen määrästä, minkä vuoksi suhteellisen adsorpoituneen typen osuus on yli 100 prosenttia. Adsorpoituneen typen keskihajonta on suurimmillaan pienten biohiilien kolmen massaprosentin luokalla, muutoin keskihajonnat ovat kohtuullisia adsorpoituneen typen osalta.

Adsorpoituneen typen suhdetta yhtä kuivattua biohiiligrammaa kohden esittävästä viivakuvaajasta havaitaan pienten biohiilien adsorpoituneen noin kuusi milligrammaa typpeä. Isoilla biohiilillä arvo on noin 5,5 milligrammaa typpeä per kuivattu biohiiligramma. Suurin keskihajonta adsorpoituneen typen suhteesta kuivattuun biohiiligrammaan on pienten biohiilien kolmella massaprosenttiluokalla.

Kuva 18. Adsorpoitunut ja poistunut typpi biohiilen eri massaprosenteilla.



Adsorpoituneen ja poistuneen typen koontitaulukossa (Taulukko 8) on esitetty adsorpoituneen typen määrää ja pitoisuutta biohiilen eri massaprosenttiluokilla ja biohiilipartikkelikokoluokilla. Violetilla sävyllä on esitetty lietalantaliotustutkimuksen ensimmäistä vaihetta, jossa lietalannan typpipitoisuus oli keskiarvillisesti noin 2,59 mgN/g. Oranssilla sävyllä on esitetty tutkimuksen toista osaa, jossa lietalannan typpipitoisuus oli keskiarvillisesti noin 2,45 mgN/g. Taulukosta havaitaan biohiileen adsorpoituneen typen määrän yhtä kuivattua biohiiligrammaa kohden olevan pienillä biohiilillä 5,92–6,27 milligramman välillä ja isoilla biohiilillä 5,41–5,46 milligramman välillä.

Taulukko 8. Adsorpoitunut ja poistunut typpi.

Näyte (Kokoluokka, m-%, liotustapa)	*Biohiilen typpipitoisuus (mgN/g)	Adsorpoitunut typpi (mg) ja [k.hajonta]	Adsorpoituneen typen osuus poistuneesta tyypestä (%)	mgN/g _{kuivaBioh.} ja [k.hajonta]
Lietelannan typpipitoisuuden keskiarvo noin 2,59 mgN/g				
Pienet, 1-m%, A	1,85 [±0,02]	93,32 [±3,61]	20,98	6,14 [±0,24]
Isot, 1-m%, A	1,77 [±0,02]	82,31 [±0,82]	30,02	5,46 [±0,06]
Lietelannan typpipitoisuuden keskiarvo noin 2,45 mgN/g				
Pienet, 2-m%, A	1,81 [±0,02]	155,37 [±14,94]	61,42	5,92 [±0,56]
Isot, 2-m%, A	1,69 [±0,12]	131,58 [±6,61]	48,67	5,41 [±0,11]
Pienet, 3-m%, A	2,04 [±0,01]	235,17 [±99,62]	110,03	6,27 [±2,75]

5.4.3 Haihtuneen typen korrelaatiokerroin

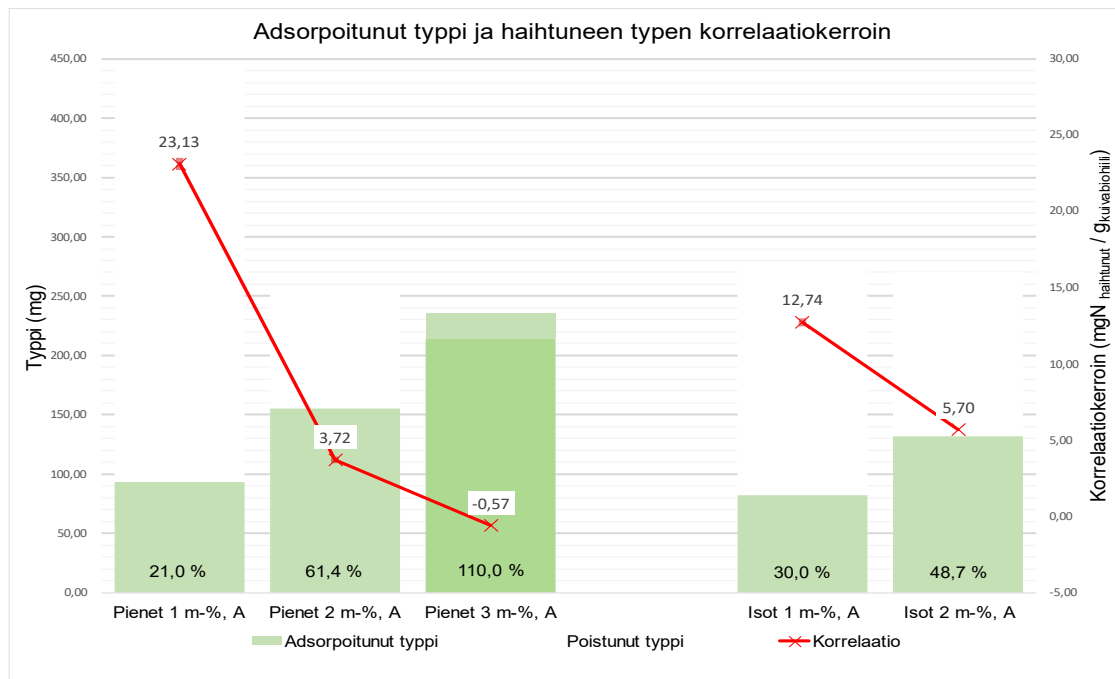
Haihtuneen typen korrelaatiokerrointa esittävässä kuvassa (Kuva 19, s. 41)

havainnollistetaan lietelannasta haihtuneen typen suhdetta biohiilen kuivapainoon biohiilen eri massaprosenttiluokilla. Haihtuneen typen korrelaatiokerroin lasketaan kaavan 6 avulla (s. 24). Korrelaatiokertoimen avulla saadaan viitteitä optimaalisesta biohiilen annostelusta, kun haihtunut typi halutaan minimoida.

Kuvassa 19 (s. 41) biohiilet on ryhmitelty pylväskuvaajien avulla pieniin ja isoihin biohiiliin. Korrelaatiokerrointa esittävään viivakuvaajaan ei ole lisätty keskihajontoja, laskuissa käytettävien keskiarvojen ja kuvaajan luettavuuden vuoksi. Lisäksi huomioitavaa on, että yhden massaprosenttiluokan arvot on saatu lietelannan 2,59 mgN/g -typpipitoisuudella ja kahden ja kolmen massaprosenttiluokan arvot 2,45 mgN/g typpipitoisuudella.

Korrelaatiokertoimen käytös molemmilla biohiililuokilla on laskeva massaprosentin kasvaessa. Yhden massaprosentin biohiililuokissa korrelaatiokertoimen arvo on korkeimmillaan, joka näkyy myös adsorpoituneen typen suhteellisessa määrässä (kuvassa %-merkintä). Korrelaatiokertoimen muutos yhden ja kahden -massaprosentin välillä on varsin huomattava molemmissa biohiilipartikkelikokoluokissa. Pienten biohiilien kolmen massaprosenttiluokan kohdalla korrelaatiokerroin on negatiivinen, koska adsorpoituneen typen määrä on suurempi kuin poistuneen typen määrä.

Kuva 19. Haihtuvan typen korrelaatiokerroin.



Korrelaatiokertoimen koontitaulukossa (Taulukko 9) on esitetty arvoja, joita on käytetty korrelaatiokertoimen kuvassa (Kuva 19). Taulukossa violetilla värillä on esitetty pienten biohiilien eri massaosuuksia ja oranssilla värillä isoja biohiiliä. Vaaleammat värin sävyt ovat lietalantaliotuksen ensimmäisen vaihe, jossa lietalannan typpipitoisuus oli noin 2,59 mgN/g. Tummemmalla värin sävyillä on esitetty lietalantaliotustutkimuksen toista vaihetta, jossa keskiarvoinen lietalannan typpipitoisuus oli noin 2,45 mgN/g.

Taulukko 9. Haihtuneen typen korrelaatiokerroin.

Näyte (Kokoluokka, m-%, liotustapa)	Poistunut typpi (mg)	Adsorpoitunut typpi (mg)	Haihtunut typpi (mg)	Korrelaatiokerroin
Pienet, 1-m%, A	444,78	93,32	351,46	23,13
Pienet, 2-m%, A	252,98	155,37	97,61	3,72
Pienet, 3-m%, A	213,73	235,17	-21,44	-0,57
Isot, 1-m%, A	274,18	82,31	191,87	12,74
Isot, 2-m%, A	270,34	131,58	138,77	5,70

5.4.4 Biohiilen typen sidontakyky

Ensimmäisessä lietalantaliotusvaiheessa lietalannan typpipitoisuus oli 2,59 mgN/g ja toisessa 2,45 mgN/g. Kun ensimmäisen vaiheen tuloksia biohiilen typpipitoisuuksista verrataan lietalannan typpipitoisuuteen, voidaan huomata biohiilien typpipitoisuuden olevan alhaisempi kuin lietalannan (Taulukko 8, s. 39). Tämä kertoo analysoitavan näytegramman koostuvan pienemmästä määrästä typpeä kuin lietalannassa on.

Kuvan 18 (s. 39) viivakuvaajasta on havaittavissa, että pienet biohiilet saavat suurempia typpipitoisuuksia kuivagrammaa kohden kuin isot biohiilet samoilla massaprosenttiluokilla. Pienten biohiilien keskimääräinen typpipitoisuus saadaan yhtälöllä 6, jossa on otettu keskiarvo biohiilien kuivagrammojen typpipitoisuuksista. Arvoissa on huomioitu biohiilirakenteiden ominaistyyppi. Pienet biohiilet saavat keskiarvolliseksi typen määräksi yhtä biohiilen kuivagrammaa kohden 6,1 milligrammaa.

$$c(N)_{Pienet} = \frac{6,14 + 5,92 + 6,27}{3} = \sim 6,1 \frac{mgN}{g_{Kuiv.Bioh.}} \quad (Y. 6.)$$

Isot biohiilet saavat yhtälöllä 7 keskiarvolliseksi typen määräksi noin 5,4 milligrammaa yhtä kuivaa biohiiligrammaa kohden. Saatu arvo on noin 0,7 milligrammaa pienten biohiilien arvoa pienempi, mikä tarkoittaa isojen biohiilien adsorpoivan noin 11 prosenttia vähemmän typpeä yhtä kuivagrammaa kohden.

$$c(N)_{Isot} = \frac{5,46 + 5,41}{2} = \sim 5,4 \frac{mgN}{g_{Kuiv.Bioh.}} \quad (Y. 7.)$$

Sivulla 31 on laskettu biohiilipakkauksen sisältämien kosteiden pienten biohiilien massamuutoskerroimen arvoksi 1,811 (Yhtälö 4) ja isojen biohiilien massamuutoskerroimen arvoksi 1,461 (Yhtälö 5). Massamuutoskerroin voidaan muuntaa kaavan 10 (s. 27) avulla

suhteelliseksi luvuksi, joka kertoo kuinka paljon pakkauksessa olevat biohiilet menettävät adsorptiokapasiteetistaan. Pienten biohiilien sisältäessä kosteutta ne menettävät noin 42 prosenttia adsorptiokapasiteetistaan (Yhtälö 8).

$$\frac{4,3 - 1,811}{4,3} - 1 * 100 = -42,1 \% \quad (Y. 8.)$$

Kaavan 10 (s. 27) avulla saadaan laskettua, että kosteutta sisältävät isot biohiilet menettävät noin 34,8 prosenttia adsorptiokapasiteetistaan (Yhtälö 9). Isojen biohiilien menettämä adsorptiokapasiteetti on noin seitsemän prosenttiyksikköä pienempi kuin pienillä biohiilillä.

$$\frac{4,2 - 1,461}{4,2} - 1 * 100 = -34,8 \% \quad (Y. 9.)$$

Taulukossa 10 (s. 44) on esitetty kuivien ja kosteiden biohiilien typen sidontakykyjä eri massaproseenteilla. Arvoista on havaittavissa, että pakkauksissa olevien biohiilipartikkelikokoluokkien kosteuspitoisuudet poikkeavat toisistaan. Tämä tarkoittaa myös laskennallisen massamuutoskertoimen poikkeamista biohiilipartikkelikokoluokkien välillä. Teoreettiseksi suhdeluvuksi pienten biohiilien osalta saadaan noin -42,1 prosenttia ja isojen biohiilien osalta noin -34,8 prosenttia. Kun teoreettista arvoa heijastetaan biohiilen kuivakilogrammaan, on huomattavissa, että molemmat biohiilipartikkelikokoluokat saavat samankaltaisia typpimääriä (3,44–3,60 gN/kg_{biohiili}).

Taulukossa 10 (s. 44) on myös esitetty biohiilen typpipitoisuuden suhdetta lietalannan typpipitoisuuteen. Suhdeluvusta on havaittavissa, että lietalannan typpipitoisuuden väheneminen ensimmäisen (1 m-%) ja toisen liotusvaiheen (2- ja 3 m-%) välillä ei ole vaikuttanut negatiivisesti biohiilten adsorpoimaan typpimäärään. Suhdeluvun ollessa suurempi kahdella ja kolmella massaprosenttiluokalla saadaan viitteitä siitä, että biohiilet

ovat adsorpoineet toisessa vaiheessa enemmän tai yhtä paljon typpeä kuin ensimmäisessä vaiheessa.

Taulukko 10. Kuivattujen ja kosteiden biohiilien typensidontakyvyt.

Näyte (kokoluokka, massa-%, ilotustapa)	*Biohiilien adsorpoima tyyppi (mgN/näyte)	mgN/g _{kuivaBiohi}	Adsorpoitunut tyyppi (gN/kg _{kuivaBiohi})	Massamuutoskertoimen suhdeluku ja (kerroin)	Adsorpoitunut tyyppi (gN/kg _{markkabiolla})	c(N _{biohiili}) / c(N _{satatanta})
Pienet, 1 m-%, A	1,86	6,13	6,13	42,1 % (0,58)	3,55	0,72
Isot, 1 m-%, A	1,78	5,46	5,46	35,1 % (0,65)	3,56	0,69
Pienet, 2 m-%, A	1,81	5,94	5,94	42,1 % (0,58)	3,44	0,74
Isot, 2 m-%, A	1,69	5,42	5,42	35,1 % (0,65)	3,53	0,69
Pienet, 3 m-%, A	2,03	6,22	6,22	42,1 % (0,58)	3,60	0,83

Tutkimustulosten avulla voitiin myös määritellä biohiillelle tiheydet täyttämällä 0,3 litran Pet-muovipullo täyteen kuivattua biohiiltä. Pienten biohiilien keskiarvolliseksi tiheydeksi saatiin noin 126 kg/m³ ja isoille biohiilille noin 81 kg/m³ (Taulukko 11).

Taulukko 11. Kuivattujen biohiilien tiheydet.

Näyte (koko, lajike, rinnakkaisnro.)	Biohiilien massa 0,3 litran pullossa (g)	Biohiilien tiheys (g/l = kg/m ³)
Pienet, A, 1	38,95	129,83
Pienet, A, 2	37,23	124,10
Pienet, A, 3	37,28	124,27
Keskiarvo	37,82	126,07
Keskihajonta	0,98	3,26
Isot, A, 1	26,05	86,83
Isot, A, 2	23,30	77,67
Isot, A, 3	23,65	78,83
Keskiarvo	24,33	81,11
Keskihajonta	1,50	4,99

Saatujen biohiilitiheyksien avulla voidaan laskea teoreettiset tilavuudet eri kokoisille biohiilille, jotka tarvitaan yhden lietelantakuutiometrin typpimäärän sidontaan (Taulukko 12, s. 45). Saatujen tulosten perusteella pieniä kuivattuja biohiiliä tarvitaan yli 400 kg:aa sitomaan lietelantakuutiometrin sisältämä typpimäärä. Tilavuudeltaan tämä määrä biohiiliä on yli kolme kuutiometriä. Isoja kuivattuja biohiiliä tarvitaan noin 480 kg:aa sitomaan lietelantakuutiometrin sisältämä typpimäärä ja tilavuudeltaan tämä määrä biohiiliä on lähes kuusi kuutiometriä. Taulukossa 12 on myös esitetty tarvittavat biohiilitilavuudet ja massat

kosteutta sisältäville biohiilille. Oletuksena on, että kosteutta sisältävät biohiilet menettävät adsorptiokapasiteettia yhtälöiden 8 ja 9 mukaisesti (s. 43). Laskuissa adsorptiokapasiteetin vähenemisen oletetaan vähentävän biohiilen typen sidontakykyä samassa suhteessa.

Taulukko 12. Tarvittavat biohiilitilavuudet 1 m³:n lietelannan typpimäärälle.

Biohiili (koko, lajike)	Lietelannan typpipitoisuus (mgN/g)	Typpimäärä lietelannassa (mgN/1m ³)	Biohiilen typensidontakyky (mgN/g _{kuiv. biot.})	Tarvittava kuivattu biohiilimassa (kg)	Biohiilen k.a. tiheys (kg/m ³)	Biohiilen tilavuus (m ³)
Pienet, A	2,59	2590000	6,1	424,59	126,07	3,37
Pienet, A (kosteut. Sis.)	2,59	2590000	6,1 (*0,579)	733,32	126,07	5,82
Isot, A	2,59	2590000	5,4	479,63	81,11	5,91
Isot, A (kosteut. Sis.)	2,59	2590000	5,4 (*0,652)	735,63	81,11	9,07

6 Johtopäätelmät ja pohdinnat

Suoritettu tutkimustyö oli käytännön koe biohiilen kapasiteetista adsorpoida vettä, typpeä ja partikkelipitoista lietelantaa. Tutkimustyöhön sisältyi useita eri työvaiheita esivalmisteluineen. Seuraavissa luvuissa käydään läpi tutkimuskysymyksiin saatuja vastauksia ja parannusehdotuksia työn suorittamiseen liittyen.

Johtopäätelmien tekemistä vaikeuttivat tutkimustyöstä saatujen arvojen satunnaisuus ja keskihajontojen suuruus. Työn jokaisessa vaiheessa käytettiin keskiarvollisia arvoja. Lisäksi esitetyissä tuloksissa ja johtopäätelmissä on huomioitu biohiilirakenteelle ominainen tyyppi, joka on esitietojen mukaan 5,5 grammaa typpeä biohiilikilogrammaa kohden. Huomioitavaa on myös, että lietelannan typpipitoisuus on muuttunut (-0,14 mgN/g) ensimmäisen ja toisen lietelantaliotusvaiheen välillä.

6.1 Soveltuvien biohiilen liotusmenetelmä

Liotusmenetelmät koostuvat liotustavoista A ja B, eri massaprosenttiluokista ja kahdesta eri biohiilipartikkelikokoluokasta. Liotustapojen A ja B vertailu tehtiin vesiliotuksesta saatujen tuloksien ja lietelantaliotuksen pienten biohiilien yhden massaprosenttiluokan tuloksien avulla.

Lietelantaliotuksessa vertailtavina olivat liotustapa A:n erikokoiset biohiililuokat ja niiden massaosuudet. Liotusmenetelmien vertailussa huomioitavaa on pienten biohiilien halkaisijoiden koon muutos vesiliotus- ja lietelantaliotustutkimuksen välillä. Vesiliotuksessa pienet biohiilet olivat halkaisijaltaan 2,01–4,00 mm:n kokoisia ja lietelantaliotuksessa halkaisijaltaan 2,31–5,60 mm:n kokoisia.

6.1.1 Biohiilen liotustavat A ja B

Vesiliotus antaa viitteitä siitä, että biohiilen adsorptiokäyttäytymisessä on ollut eroavaisuuksia, kun käytössä on ollut eri liotustavat ja lämpötilat. Tämä on huomattavissa kuvista 15 ja 16 (ss. 33–34), joissa ensimmäisen kuuden ja puolen tunnin aikana massamuutoskerrointa esittävien viivakuvaajien muutos on ollut toisistaan poikkeavaa. Verrattaessa liotustapoja ja biohiilien kokoluokkia huomataan, että kaikille biohiilinäytteille ominaista on ensimmäisen puolen tunnin jyrkkä massan kasvu. Tämä puolen tunnin liotusajalla saatava arvo on lähellä kuuden ja puolen tunnin liotusajan arvoa kaikilla näytteillä lukuun ottamatta isojen biohiilien liotustapa B:tä. Puolen tunnin ja kuuden ja puolen tunnin samankaltaiset arvot antavat viitteitä biohiilen maksimaalisesta vedensidontakapasiteetista.

Biohiilien kokoluokkien massamuutoskertoimista havaitaan, että liotustavalla ei ole vaikutusta pienten biohiilien veden adsorptiomäärään. Isojen biohiilien liotustavassa voidaan havaita ero liotustapa B:n eduksi, kun vesiliotusta on jatkettu yli neljä tuntia. Liotustapa B:lle suoritettu ensimmäinen vesiliotus (Liite 3) antaa myös viitteitä, että liotustapa B:n massa jatkaisi kasvuaan kuuden ja puolen tunnin jälkeen toisessa vesiliotuksessa (Liite 4). Tämä voidaan havaita ensimmäisen vesiliotuksen 0,5h ja 23 h tunnin välisestä erosta, joka eroaa huomattavasti taulukossa 6 (s. 35) esitettyissä 0,5 h ja 6,5 tunnin arvojen erotuksesta.

Vesiliotustutkimuksen tuloksista voidaan muodostaa johtopäätelmä, jossa kaikkien tutkittavien näytteiden vedensidontakapasiteettia kuvaa 4,2–4,7 massamuutoskerroin, lukuun ottamatta isojen biohiilien liotustapa B:n arvoa (5,5). (Liitteet 1–3) Tämä tarkoittaa,

että tutkittavat biohiilinäytteet voivat adsorboida yli kolminkertaisen vesimassan omaan kuivamassaan nähden riippumatta liotustavasta.

Biohiilen satunnaista vaihtelua massamuutoskertoimen arvoissa voi selittää biohiilen hydrofobiset ominaisuudet ja huokosten rakenne. Riikosen esittämän (s. 6) veden hylkimisominaisuuden syyn, työstä saatujen arvojen ja tutkimushavaintojen perusteella vesiliotuksessa esiintyvien massamuutoskertoimien arvojen satunnaisen käyttäytymisen voidaan olettaa johtuvan biohiilinäytteiden solurakenteista, hydrofobisten ominaisuuksien suuruuksista ja kuivauksen yhteydessä ilmenneestä hienojakeisesta aineesta. Työn tutkivaan osuuteen kuuluvien työmenetelmien vaikutusta arvojen vaihteluun ei myöskään voida täysin poissulkea.

Lietelantaliotuksen osalta liotustapa A:n ja B:n eroavaisuutta voidaan tarkastella lietelannan typpipitoisuuden, poistuneen typen ja biohiilen massan muutoksella (Taulukko 7, s. 37). Lietelannan typpipitoisuus pienentyy liotustapa A:lla enemmän kuin B:llä. Tämä antaa viitteitä biohiilen tehokkaammasta typen adsorptiokyvystä liotustapa A:lle kuin B:lle. Samaa päätelmää tukee poistuneen typen määrä, jossa liotustapa A:ssa on poistunut enemmän typpeä kuin liotustapa B:ssä. Biohiilen massan muutos puolestaan on hieman suurempi liotustapa B:llä (3,49-kertainen), kuin liotustapa A:lla (3,30-kertainen). Tämä tarkoittaa, että liotustapa B:llä saadaan sidottua lietelantaa enemmän kuin A:lla.

Massamuutoskerrointa voidaan pitää konkreettisempänä näyttönä biohiilen typen sidontakyvystä kuin lietelannasta poistuneen typen määrää. Tämä johtuu siitä, että biohiilen massan muutos on todistettavissa punnitsemalla, kun taas lietelannasta poistunut typpi voi muodostua sekä adsorpoituneesta että haihtuneesta tyypestä. Tämä johtopäätelmä antaa viitteitä liotustapa B:n tehokkaammasta lietelannan ja samalla typen adsorptiosta.

6.1.2 Biohiilen massaprosentti- ja kokoluokka

Liotusmenetelmien massaprosentti- ja partikkelikokoluokkia vertailtiin vain liotustapa A:n osalta. Vertailu tehtiin poistuneen typen osuudella lietelannan kokonaistyypeen, biohiileen

adsorpoituneen typen, haihtuneen typen korrelaatiokertoimen, lietelannan typpipitoisuuden ja massamuutoskertoimen avulla.

Kuvasta 17 (s. 37) voidaan havaita, että massaprosenttia kasvattamalla poistuneen typen suhde lietelannan kokonaistyppeen pienenee pienillä biohiilillä 11,4 prosentista 6,6 prosenttiin. Isoilla biohiilillä poistuneen typen suhteellisen osuuden käytös on erilainen, sillä se kasvaa 7,0 prosentista 8,4 prosenttiin kun biohiilen massaosuus kasvaa. Havainto on mielenkiintoinen ja se kertoo pienten biohiilien vaikuttavan poistuvan typen suhteelliseen osuuteen eri tavalla kuin isot biohiilet, kun massaprosenttia kasvatetaan. Toivottua vaikutusta poistuneen typen suhteelliseen määrään ei voida tämän avulla päätellä, sillä poistunut typpi voi olla adsorpoituneena biohiileen ja/tai haihtuneena ilmaan.

Adsorpoituneen typen määrää tarkasteltaessa verrataan adsorpoituneen ja poistuneen typen suhteita. Kuvasta 18 (s. 39) on havaittavissa adsorpoituvan typen määrän suhteellinen kasvu, kun massaprosenttia kasvatetaan. Tämä kertoo suuremman massaprosenttiluokan adsorpoivan tehokkaammin lietelannasta poistunutta typpeä. Tuloksissa ilmenee kuitenkin pienten biohiilien kolmen massaprosentin luokassa 110 prosenttinen suhdeluku, joka tarkoittaa biohiiliin adsorpoituneen enemmän typpeä kuin mitä lietelannasta on poistunut. Tämä ei voi pitää paikkaansa ja osoittaa, että tuloksia ei voida pitää täysin luotettavana.

Haihtuneen typen korrelaatiokertoimen arvoista (Taulukko 9 & Kuva 19, s. 41), huomataan, että massaprosentin kasvaessa haihtuneen typen määrä ja korrelaatiokerroin pienenee. Vaikka kuvassa 19 on havaittavissa haihtuneen typen ja korrelaatiokertoimen negatiivinen arvo pienten biohiilien kolmella massaprosentilla, voidaan tuloksien avulla muodostaa johtopäätelmä. Johtopäätelmänä on, että lietelannasta haihtuu vähemmän typpeä, kun massaprosenttia kasvatetaan. Tulokset antavat myös viitteitä, että kolmen massaprosentin kokoinen annostus suhteessa adsorpoitavaan aineeseen olisi riittävä ja sen ylittäminen voi pienentää biohiiliin adsorpoituvan typen määrää.

Lietelannan typpipitoisuuden muutosta tarkasteltaessa esiin nousee pienten biohiilien yhden massaprosentin luokka (-0,24 mgN/g), jolla on muita suurempi muutos. Muiden

massaprosenttiluokkien typpipitoisuuden muutosarvot ovat -0,02 ja -0,13 mgN/g välillä. Tämä antaa viitteitä pienten biohiilien yhden massaprosentin vaikuttavan tehokkaimmin lietelannan typpipitoisuuden muutokseen. Huomioitavaa on, että typpipitoisuuden muutos ei suoraan johda adsorpoituneen typen määrän kasvuun, vaan se voi olla myös haihtuvaa typpeä.

6.1.3 Yhteenveto

Lietelantaliotuksesta saatuja tuloksia voidaan hyödyntää parhaiten, kun tiedetään halutut vaikutukset lietelannassa ja biohiilessä. Biohiilen optimaalisinta annostusmäärää ja partikkelikokoa typen sidontaan lietelannassa voidaan esittää poistuneen ja adsorpoituneen typen määrällä sekä haihtuneen typen korrelaatiokertoimen avulla.

Poistuneen typen näkökulmasta tarkastellaan lietelannasta poistuneen typen määrää ja typpipitoisuuden muutosta. Näkökulman tavoitteena on saada aikaan suurin typen poistuminen ja typpipitoisuuden aleneminen lietelannassa. Suurimmat arvot poistuneen typen ja typpipitoisuuden muutokselle antaa pienten biohiilien yhden massaprosentin luokka.

Adsorpoituneen typen näkökulmasta huomio kiinnittyy biohiilen typpipitoisuuteen ja massamuutuskertoimeen. Tämän näkökulman avulla saadaan valittua menetelmä, jossa biohiilen adsorpoiman typen määrä maksimoidaan. Valittaessa menetelmää adsorpoituneen typen näkökulmasta huomio ei siis kiinnity poistuneen typen ja haihtuneen typen määrään. Soveltuvin menetelmä olisi pienten biohiilipartikkeleiden kolmen massaprosentin luokka.

Lisäksi menetelmä voidaan valita haihtuneen typen korrelaatiokertoimen avulla, jossa tarkastelun kohteena on typen adsorptioprosessin aikaisen haihtuvan typen minimointi. Tarkasteltaessa tästä näkökulmasta huomio ei kiinnity yksinomaan poistuneen typen tai adsorpoituneen typen määrään vaan niiden väliseen erotukseen ja annostusmäärään. Soveltuvin menetelmä on pienten biohiilipartikkeleiden kolmen massaprosentin luokka.

Yhteenvetona liotusmenetelmistä on, että tutkimustuloksista ei voida tehdä yksiselitteistä johtopäätelmää soveltuvimmasta liotusmenetelmästä, sillä soveltuvin liotusmenetelmä valitaan biohiilessä ja lietelannassa haluttujen vaikutuksien perusteella. Liotustapa A:n ja B:n välille ei saatu kerättyä riittävästi tietoa, jotta liotustapoja voitaisiin kunnolla verrata keskenään. Kuitenkin työstä saatujen arvojen perusteella voidaan todeta, että liotustapa B on varteen otettava vaihtoehto adsorpoitaessa typpeä lietelannasta ja se tarvitsee lisää tutkimuksia.

Lisäksi kuvasta 19 ja taulukosta 9 (s. 41) voidaan tehdä mielenkiintoinen tulkinta pienten biohiilien kolmen massaprosentin luokalle. Kuvasta ja taulukoista on todettavissa, että haihtuvan typen osuus on nolla, mikä näkyy negatiivisena arvona. Tulkinta on, että oikeanlaisella biohiilikoolla ja annostusmäärällä voidaan estää typen haihtuminen lietelannasta. Haihtuvan typen ollessa ammoniakkityppeä, tulkinta voi tarkoittaa, että lietelannalle ominainen typen haihtumisnopeus pienenee tai kaikki haihtuva ammoniakkityppi sitoutuu biohiiliin. Havaintoa tukee sivulla 5 esitetty Deng ym. (2017) tekemä tutkimus, jossa he kertovat biohiilen negatiivisen pintajännityksen vetävän puoleensa positiivisesti varautuneita ioneja, kuten ammoniakkia. Havaintoa voidaan pitää merkittävänä, sillä sivulla 10 kerrotaan Laihon ja Niemen (2011) näkemys, jossa he esittävät neljäsosan lannan sisältämästä tyypestä haihtuvan lannan käsittelyn eri vaiheissa. Mikäli tämä pitää paikkansa, on mahdollista estää typen haihtuminen lietelannasta biohiilien avulla, mikä voi tehostaa ravinnekiertoa entisestään.

6.2 Biohiilen kyky sitoa typpeä lietelannasta

Biohiilen kykyä sitoa typpeä lietelannasta määriteltiin kahdesta eri näkökulmasta. Ensimmäisessä näkökulmassa vertailtiin biohiilten typpipitoisuutta biohiilen kuivagrammaa kohden. Sivulla 42 (Yhtälöt 6 ja 7) on esitetty pienten biohiilien saavuttavan korkeamman typpipitoisuuden (keskiarvo yhden ja kahden massaprosentin luokalla 6,04 mgN) kuin isot biohiilet (keskiarvo yhden ja kahden massaprosentin luokalla 5,44 mgN) biohiilen kuivagrammaa kohden. Työstä saatuja tuloksia voidaan pitää johdonmukaisina, sillä biohiilien typen sidontakykyä kuvaava arvo on lähes sama kaikilla kyseisen partikkelikoon eri

massaluokilla. Tuloksista voidaan päätellä, että biohiilet ovat adsorpoineet itseensä maksimaalisen määrän typpeä.

Johtopäätelmänä tästä typpipitoisuudesta on, että pienet biohiilet pystyvät sitomaan typpeä paremmin työssä käytetystä lietelannasta kuin isot biohiilet. Pienten biohiilien typpipitoisuus on noin 10 prosenttia suurempi kuin isojen biohiilien. Ottamalla vertailuun mukaan myös pienten biohiilien kolmen massaprocentin luokka, huomataan sen arvon (6,27 mgN) olevan muita huomattavasti suurempi. Tästä voidaan tehdä johtopäätelmä, jonka mukaan biohiilen annostelulla voidaan vaikuttaa biohiilen typen sidontakykyyn.

Toisessa näkökulmassa vertailtiin biohiilen typpipitoisuuden suhdetta lietelannan typpipitoisuuteen (Taulukko 10, s. 44). Vertailemalla pienten biohiilien yhden ja kahden massaprocentin luokan keskiarvoa (0,73) isoihin biohiiliin (0,69), huomataan biohiilien saavan lähes saman arvon. Ottamalla näkökulmaan mukaan pienten biohiilten kolmen massaprocentin luokka (0,83) huomataan sama kuin biohiilten typpipitoisuuksien vertailussa – pienten biohiilien kolmen massaprocentin luokan arvo on selvästi muita suurempi. Tässä toistuu sama kuin biohiilten typpipitoisuudessa kuivagrammaa kohden, eli pienten biohiilien kolmen massaprocentin luokka saa korkeimman suhdeluvun. Lisäksi suhdeluvusta voidaan tehdä johtopäätelmä, jonka mukaan lietelannan typpipitoisuuden muutos lietelantaliotuksen ensimmäisen ja toiseen vaiheen välillä ei ole vaikuttanut negatiivisesti biohiilen kykyyn adsoroida typpeä lietelannasta.

Sivulla 43 (Yhtälöt 8 ja 9) laskettiin biohiilipakkauksissa olevien biohiilien sisältämän kosteuden vaikutus biohiilen vedensidontakapasiteettiin. Tulokseksi saatiin, että ilman kuivausta isot biohiilet menettävät noin 35 prosenttia ja pienet biohiilet noin 43 prosenttia vedensidontakapasiteetistaan. Taulukossa 10 (s. 44) on vertailtu kosteiden biohiilten eri kokoluokilla typen sidontaa yhdellä kilogrammalla. Johtopäätelmänä tästä vertailusta on, että sisältäessään kosteutta biohiilen kokoluokalla ei ole väliä, sillä niiden adsorpoimat typpimäärät ovat samansuuruiset. Lisäksi taulukossa 12 (s. 45) on esitetty biohiilitilavuuksia, joita tarvitaan sitomaan lietelantakuutiometrin sisältämä typpimäärä. Pieniä biohiiliä tarvitaan yli kolme kuutiometriä ja isoja biohiiliä lähes kuusi kuutiometriä sitomaan

lietelantakuutiometrin sisältämä typpimäärä. Jos biohiilet sisältävät kosteutta, on pienten biohiilien tilavuus lähes kuusi kuutiometriä ja isojen biohiilien yli yhdeksän kuutiometriä.

Yhteenvetona biohiilen kyvystä sitoa typpeä lietelannasta on, että pienet biohiilet pystyvät adsorpoimaan typpeä lietelannasta noin kuusi milligrammaa kuivagrammaa kohden ja isot biohiilet noin 5,4 milligrammaa kuivagrammaa kohden. Isot biohiilet pystyvät adsorpoimaan typpeä noin 0,69-suhdeluvulla lietelannan typpipitoisuuteen nähden ja pienet biohiilet yli 0,73 suhdeluvulla. Lisäksi jättämällä biohiilten kuivaus väliin ja siirtymällä suoraan adsorpoimaan typpeä lietelannasta kosteutta sisältävillä biohiilillä, pienet biohiilet menettävät etunsa typen sidontakyvyn osalta ja biohiilen partikkelikoolle ei ole väliä.

6.3 Biohiileen adsorpoituneen typen muoto ja soveltuvuus kasveille

Työssä analysoitiin ainoastaan kokonaistyyppi lietelannasta ja homogenisoiduista biohiilistä. Tämän vuoksi biohiileen adsorpoituneen typen muodosta esitetään johtopäätelmiä kirjallisuuden ja tutkimustyöhavaintojen perusteella.

Kirjallisuudesta löytyvien aineistojen perusteella lietelannassa olevan liukoisen typen osuus kokonaistypestä vaihtelee 55 ja 60 prosentin välillä (Taulukko 1, s. 20). Sivulla 12 on kerrottu typen olevan karjan lietelannassa pääosin liukoisena ammoniumtyyppinä ja orgaaniseen aineeseen sitoutuneena tyypinä. Näiden tietojen voidaan olettaa vastaavan myös työssä käytettyä separoitua lietelantaa.

Lietelantaliotuksen aikana tehtiin havainto, jonka mukaan lietelannassa olevat raskaat partikkelit asettuivat pohjalle ja tarttuivat liotusastiaan kiinni. (Kuva 20, s. 54) Liotusastiaan tarttuneet partikkelit eivät sekoittuneet lietelannan sekaan pulloa käännellessä, vaan pulloa tarvitsi ravistaa voimakkaasti, jotta partikkelit irtosivat liotusastiasta. Koska liotuksen aikana liotusastiat ja liotuspullot olivat paikallaan, voidaan partikkelien ja niiden sisältämän typen olettaa pysyneen liotusastian pohjalla. Tällöin biohiileen adsorpoituneen typen voidaan olettaa olevan pääosin ammoniumtyyppä, koska oletuksena on, että raskaissa partikkeleissa on pääsääntöisesti orgaanista typpeä.

Ammoniumtyyppiä voidaan pitää orgaanista tyyppiä kevyempänä, koska ammoniumtyppi pyrkii haihtumaan ilmaan ammoniakkin muodossa. Koska lietalantaa ei sekoitettu, voidaan sen olettaa johtavan ammoniumtyypin adsorpoitumiseen biohiileen, eikä raskaissa partikkeleissa olevan orgaanisen tyypin. Tämän näkökulman avulla poistuneen ja adsorpoituneen tyypin suhdetta kuvaavasta haihtuneen tyypin korrelaatiokertoimesta (Kuva 19, s. 41) voidaan muodostaa lisää tulkintoja - jos lietalannasta poistunut typpi on kokonaan haihtuvaa ammoniumtyyppiä, voi kuvaajassa oleva haihtunut typpi tällöin olla myös ammoniumtyyppiä.

Taulukosta 8 (s. 39) huomataan, että isojen ja pienten biohiilien kuivagrammaa kohden esiintyy samankaltaisia arvoja biohiilien eri massaosuuksilla. Tätä arvoa voidaan pitää maksimaalisena tyypin sidonnan kapasiteettina, mikä tarkoittaa jokaisen biohiilen sitoneen niin paljon tyyppiä kuin on mahdollista. Tällöin korrelaatiokertoimen avulla huomataan, että haihtunut typpi eli tässä tapauksessa ammoniumtyppi on pienentynyt aina biohiilimassaluokan suurentuessa (Taulukko 9, s. 41). Samaisessa tapauksessa poistuvan tyypin pienentymistä voidaan osittain selittää vanhemman lietalannan pienemmällä tyypipitoisuudella ja pienemmällä ammoniumtyypin suhteella lietalannan kokonaistyyppien verrattuna (oletuksena on, että lietalannasta on haihtunut vain ammoniumtyyppiä tutkimusten välillä).

Yhteenvetona biohiileen adsorpoituneen tyypin muodosta on, että tutkimuksista saatujen arvojen, kirjallisuuden ja tutkimushavaintojen perusteella voidaan olettaa biohiilen todennäköisesti sisältävän enemmän ammoniumtyyppiä kuin orgaaniseen aineeseen sitoutunutta tyyppiä. Tämän vuoksi biohiileen adsorpoituneen tyypin voidaan sanoa olevan nopeasti kasvien hyödynnettävänä.

Huomioitavaa on, että johtopäätelmä perustuu tutkimukseen, jossa lietalantaa ei ole sekoitettu ja oletukseen, että orgaaninen typpi on sitoutunut lietalannan raskaisiin partikkeleihin (Kuva 20, s. 54), jotka makaavat lietalanta-astian pohjalla liotuksen aikana.

Kuva 20. Lietelannan sisältämiä partikkeleita.



6.4 Parannusehdotukset

Tutkimustyötä tehtäessä havaittiin asioita, joiden vaihtoehtoista toteuttamistapaa on kannattavaa miettiä työn sujuvamman toteuttamisen vuoksi. Havainnot liittyvät liotelannan partikkeleihin, biohiilten kastumiseen ja kasaantumiseen, liotuspulloihin, liotelannan partikkelikokoon, punnitsemiseen ja liotelannan sekoitukseen.

Lietelannan sisältämät partikkelit kasaantuivat ja tarttuivat liotusastian pohjaan. Partikkelit pysyivät kiinni pohjassa, vaikka astiaa käännettiin ylösalaisin. Jatkossa on hyvä pohtia sekoituksen sisällyttämistä osaksi tutkimusta. Silloin on kuitenkin huomioitava mahdolliset riskit, kuten biohiilten tukkeutuminen liotelannan partikkeleista ja typen nopeampi haihtuminen liotelannasta.

Biohiilten kastuessa biohiilet muuttuivat tahmeammaksi ja tarttuivat herkästi pintoihin ja toisiinsa. Täytettäessä liotuspulloja biohiilille on varattava riittävä liikkumisvara. Liian ahtaasti täytetty liotuspullo estää biohiilten vapaan liikkumisen ja voi johtaa biohiilten kasautumiseen. Pahimmillaan biohiilten kasautuminen voi tukkia pullon reiät tai estää liotelannan pääsyn kasauman keskellä oleviin partikkeleihin. Tähän on hyvä varautua

riittävän suurella liotuspullolla ja liotusastialla, jotta biohiilillä on mahdollisuus liikkua vapaasti adsorpoitavassa nesteessä.

Biohiilen kuivauksen jälkeen hienojakoisen aineen poistaminen voi edesauttaa tutkimuksissa saatavien rinnakkaisnäytteiden hajonnan vähenemistä ja muuttaa massamuutuskertoimen arvoja. Kuivattaessa biohiiliä niistä irtosi hienojakoista ainetta huomattavia määriä, joita työssä ei poistettu. Hienojakoinen aines voi olla sitoutunut erilaisilla sidoksilla biohiilen rakenteisiin, jotka hajoavat biohiilen kuivuessa. Hienojakoinen aines on voinut johtaa biohiilen huokosten tukkeutumiseen ja vaikuttaa lopputuloksiin. Tämä on havaittavissa pienehkössä veden tummumisessa liotuksen aikana.

Liotuspulloa valittaessa on hyvä huomioida biohiilten ja astian mahdollinen kelluminen ja sen saaminen pinnan alle. Astiassa olevien reikien koko ja määrä kannattaa valita mahdollisemman suureksi, jotta neste pääsee virtaamaan hyvin liotuspullon lävitse. Lisäksi valittavan esineen massan muutos liotuksen aikana on huomioitava.

Liotuspullon vaihtoehtoja voivat olla erilaiset tekstiilit ja astiat, joiden valinnassa on hyvä miettiä reikäkoon lisäksi myös valutuksen, homogenisoinnin ja punnituksen käytännön toteutus. Valutus ja punnitseminen voidaan toteuttaa tehokkaammin esimerkiksi jousivaa'an avulla. Tämä tarkoittaisi näytteen roikuttamista jousivaa'an avulla liotusastian yläpuolella, jolloin valutuslevy ja vaakaa ei tarvittaisi tässä vaiheessa. Riittävän valutuksen jälkeen jousivaa'asta luetaan lukema, jonka avulla saadaan laskettua määrän näytteen massa. Liotustekstiiliä käytettäessä on hyvä huomioida biohiilten poistaminen liotelantapitoisesta tekstiilistä homogenisointia varten.

Biohiilten typen analysointi sisältää haasteita homogenisoinnin osalta. Typen analysoinnissa on tärkeää, että analysoitava näyte on mahdollisimman homogeenistä, sillä yksikin partikkeli, joka poikkeaa näytteen muista partikkelista, väärentää tulosta. Huhmareella ja survimella saatu homogenisointi on aina tekijästä kiinni ja näytteiden lisääntyessä voimat voivat alkaa ehtymään ja tämä voi näkyä lopputuloksessa. Biohiilten homogenisointiin olisi hyvä kokeilla esimerkiksi tehosekoitinta tai hydraulista puristinta.

Lähteet

Alasuutari, S. & Palva, R. (2014). *Kuivitusopas*. TTS Työtehoseura.

<https://www.tts.fi/files/1347/mati654.pdf>

Arkima, S. (2015). *Naudanlanta biokaasulaitosraaka-aineena, käsittely ja logistiikka*

[Diplomityö, Lappeenrannan teknillinen yliopisto]. <https://tinyurl.com/5yxmkvp2>

Cocolo, G. (2013). *Assessment of different solid-liquid separation techniques for livestock slurry* [PhD Thesis, Università degli studi di Milano].

<https://core.ac.uk/download/pdf/187916647.pdf>

Deng, Y., Zhang, T. & Wang, Q. (2017.) *Biochar Adsorption Treatment for Typical Pollutants Removal in Livestock Wastewater: A Review*. InTechOpen.

<https://doi.org/10.5772/intechopen.68253>

Ecofertis. (n.d.-a). *Lannoitteet yleisesti*. <https://ecofertis.eu/fi/lannoitteet-yleisesti/>

Ecofertis. (n.d.-b). *Mineraalilannoitteet*. <https://ecofertis.eu/fi/lannoitteet/mineraalilannoitteet/>

Eko-Erotus Oy. (n.d.). *Tietoa tuotteistamme*. <https://www.ekoerotus.fi/tuotteet>

Fang, C., Zhang, T., Li, P., Jiang, R-F. & Wang, Y-C. (2014). *Application of Magnesium Modified Corn Biochar for Phosphorus Removal and Recovery from Swine Wastewater*. International Journal of Research and Public Health. <https://doi.org/10.3390/ijerph110909217>

Karhunen, K. & Leppävuori, H. (2017). *Naudan lietelannan ravinnepitoisuus ja sen merkitys lannoituksen suunnittelussa* [LAURA-hanke, tutkimusaineisto].

<https://tinyurl.com/munc3bpx>

Kekäläinen, I. (2016). *Nitraattiasetus ja sen tulkinta*. [Opinnäytetyö, Savonia-Ammattikorkeakoulu]. <https://tinyurl.com/4k5283kk>

Kurki, P. (5.10.2016). *Biologinen typensidonta ja sen potentiaali luomutiloilla* [esitys, pdf-tiedosto]. Luonnonvarakeskus. <https://tinyurl.com/ddsk37jt>

Laiho, T. & Niemi, V. (2011). Osa V – GeoTrap – uusi menetelmä typen poistoon maatalouden jätevesistä ja hyötykäyttöön lannoitteena. Lillunen, A. & Yli-Renko, M. (toim.), *TEHO-hankkeen raportteja, osa 3 - Fosforin kerrostuminen, Lietteenlevitys sokerijuurikkaalle, Lannan levityskokeilut, Separointi, Typen poisto* (s. 72). Edita Prima Oy, Helsinki. <https://tinyurl.com/3wpyc73x>

Lehmann, J. & Joseph, S. (2015). *Biochar for Environmental Management: Science, Technology and Implementation*. Taylor & Francis Group. <https://doi.org/10.4324/9780203762264>

Lehtinen, S. (2011). Osa IV - Lietelannan separointikokeilu. Lillunen, A. & Yli-Renko, M. (toim.), *TEHO-hankkeen raportteja, osa 3 - Fosforin kerrostuminen, Lietteenlevitys sokerijuurikkaalle, Lannan levityskokeilut, Separointi, Typen poisto* (s. 44). Edita Prima Oy, Helsinki. <https://tinyurl.com/3wpyc73x>

Levina, E. (2022). *Kokonaistyyppipitoisuuden määrittäminen öljynäytteistä Kjeldahl-menetelmällä*. [Opinnäytetyö, Turun ammattikorkeakoulu]. <https://tinyurl.com/32jvuh2b>

Luostarinen, S., Logren, J., Grönroos, J., Lehtonen, H., Paavola, T., Rankinen, T., Rintala, J., Salo, T., Ylivainio, K. & Järvenpää, M. (2011). Lannan kestävä hyödyntäminen. MTT, Jokioinen. www.mtt.fi/mttraportti/pdf/mttraportti21.pdf

Muukari, M. (2020). *Seulontalaitteiden käyttöönotto*. [Opinnäytetyö, Seinäjoen ammattikorkeakoulu]. <https://tinyurl.com/aazbt9cm>

Ok, Y., Uchimiya, S., Chang, S. & Bolan, N. (2015). *Biochar: Production, Characterization and Applications*. Taylor & Francis Group. <https://doi.org/10.1201/b18920>

Paasonen-Kivekäs, M. & Yli-Halla, M. (2005). *A comparison of nitrogen and carbon reserves in acid sulphate and non acid sulphate soils in western Finland*.
<http://doi.org/10.2137/1459606054224174>

Paavola, T. (2015). Mädätysjäännöksen käsittely- eli prosessointivaihtoehtoja. Kymäläinen, M. & Pakarinen, O. (toim.), *Biokaasuteknologia. Raaka-aineet, prosessointi ja lopputuotteiden hyödyntäminen* (ss. 102–104) Hämeen ammattikorkeakoulu.
<https://urn.fi/URN:ISBN:978-951-784-771-1>

Ravinne- ja energiatehokas maatila. (n.d.). *Omalannoitteet; Lannasta yleisesti*.
<https://tinyurl.com/53bre8h6>

Ravinnerenki. (n.d.). *Typpi ja typpilannoitemäärät*. <https://tinyurl.com/yck9pr2t>

Riikonen, A. (2019). *Biohiili ja sen käyttömahdollisuudet viherrakentamisessa*. Helsingin kaupunki. <https://tinyurl.com/fy26nkum>

Ruokavirasto. (2019a). *Kemialliset analyysit*. <https://tinyurl.com/2nuj4krp>

Ruokavirasto. (2022a). *Organisen lannoitteen tuoteseloste*. <https://tinyurl.com/2p8cxfpw>

Ruokavirasto. (2022b). *Ekotoksikologiset analyysit*. <https://tinyurl.com/4ce2j5m6>

Ruokavirasto. (2022c). *Luomuun soveltuvat lannoitevalmisteet*.
<https://tinyurl.com/3awvtu2p>

Ruokavirasto. (2023a). *Lannoitteiden ja lannoitevalmisteiden laatuvaatimukset*.
<https://tinyurl.com/2ah9nnct>

Ruokavirasto. (2023b). *Lannoitevalmisteiden turvallisuus ja koostumus*.

<https://tinyurl.com/38emdjfe>

Ruokavirasto. (2023c). *Mikrobiologiset analyysit*. <https://tinyurl.com/4ac4tzjy>

Ruokavirasto. (2023d). *Ympäristökorvaus*. <https://tinyurl.com/2uwmuxy3>

SFS-EN 933-2 Kumottu. (1996). *Kiviainesten geometrysten ominaisuuksien testaus. Osa 2: Rakeisuuden määrittäminen. Seulasarjat, aukkojen nimelliskoko*. SFS Online.

SFS-EN ISO 18134-2:2017. (2017). *Kiinteät biopolttoaineet. Kosteuspitoisuuden määrittäminen. Uunikuivausmenetelmä. Osa 2: Kokonaiskosteus. Yksinkertaistettu menetelmä*. SFS Online.

Starck, J. (2010). *Biohiili*. [Kandidaatintyö, Lappeenrannan teknillinen yliopisto].

<https://tinyurl.com/2k7p59cz>

United States Environmental Protection Agency, EPA. (2002). *Nitrification*.

<https://tinyurl.com/3zasacve>

Valtioneuvoston asetus eräiden maa- ja puutarhataloudesta peräisin olevien päästöjen rajoittamisesta 1250/2014. <https://www.finlex.fi/fi/laki/ajantasa/2014/20141250>

Virtanen, J. (2017). *Perusteita karjanlannasta ja sen käytöstä*. [esitys]. Ylä-Savon ammattiopisto. <https://tinyurl.com/mwzsc36n>

Yara. (n.d.-a). *Karjanlannan ja kierrätyslannoitteiden täydennys*.

<https://tinyurl.com/c27ru67f>

Yara. (n.d.-b). *Lannoiteopas 2020–2021*. <https://tinyurl.com/5e2eyud5>

Yara. (n.d.-c). *Typpi*. <https://tinyurl.com/yc6d8vf5>

Yara. (n.d.-d). *Typpi ja karjanlanta*. <https://tinyurl.com/23wtee58>

Ympäristöministeriö. (n.d.). *Ravinteiden kierrätyksen edistämistä ja Saaristomeren tilan parantamista koskeva ohjelma*. <https://ym.fi/ravinteidenkierratys>

Liite 1: Vesiliotus, liotustapa A (T=16 °C)

Liotustapa A (T=16 °C)

Koko (mm)	Biohiilien kuivapaino (g)					
	0,5 h	1 h	2 h	3 h	5 h	20 h
2,0 - 4,0	1,693	1,492	1,422	1,390	1,482	1,478
2,0 - 4,0	1,384	1,462	1,415	1,434	1,497	1,907
2,0 - 4,0	1,448	1,481	1,396	1,482	1,521	1,938
Keskiarvo	1,508	1,478	1,411	1,435	1,500	1,455
Keskihajonta	0,163	0,015	0,013	0,046	0,020	0,026

Koko (mm)	Liotuspullon märkäpaino (g)					
	0,5 h	1 h	2 h	3 h	5 h	20 h
2,0 - 4,0	21,235	20,919	20,846	21,443	21,070	21,322
2,0 - 4,0	20,798	21,218	21,108	22,450	21,565	22,738
2,0 - 4,0	21,206	21,034	20,932	21,193	22,499	21,909
Keskiarvo	21,080	21,057	20,962	21,695	21,711	21,628
Keskihajonta	0,244	0,151	0,134	0,665	0,726	0,294

Koko (mm)	Valutuksen jälkeinen liotuspullon ja biohiilien massa (g)					
	0,5 h	1 h	2 h	3 h	5 h	20 h
2,0 - 4,0	25,836	26,943	26,478	27,697	27,471	27,580
2,0 - 4,0	25,428	26,563	28,295	28,149	28,573	27,146
2,0 - 4,0	25,952	27,035	27,619	27,558	27,902	29,061
Keskiarvo	25,739	27,464	27,801	27,982	27,929	30,348
Keskihajonta	0,275	0,250	0,918	0,309	0,555	1,004

Koko (mm)	Massamuutoskerroin					
	0,5 h	1 h	2 h	3 h	5 h	20 h
2,0 - 4,0	2,718	4,038	3,961	4,499	4,319	4,234
2,0 - 4,0	3,345	3,656	5,079	3,974	4,681	3,760
2,0 - 4,0	3,278	4,052	4,790	4,295	3,552	5,012
Keskiarvo	3,114	3,915	4,610	4,256	4,184	4,335
Keskihajonta	0,345	0,225	0,581	0,265	0,577	0,632

Koko (mm)	Biohiilien kuivapaino (g)					
	0,5 h	1 h	2 h	3 h	5 h	20 h
8,0 - 11,2	1,384	1,386	1,421	1,438	1,400	1,428
8,0 - 11,2	1,507	1,395	1,511	1,300	1,416	1,528
8,0 - 11,2	1,461	1,476	1,355	1,233	1,479	1,377
Keskiarvo	1,451	1,419	1,429	1,324	1,432	1,383
Keskihajonta	0,062	0,050	0,078	0,105	0,042	0,031

Koko (mm)	Liotuspullon märkäpaino (g)					
	0,5 h	1 h	2 h	3 h	5 h	20 h
8,0 - 11,2	21,637	21,774	22,493	21,645	21,630	22,105
8,0 - 11,2	21,052	21,659	21,298	21,324	23,247	21,337
8,0 - 11,2	21,767	21,169	21,056	21,702	21,704	21,307
Keskiarvo	21,485	21,534	21,616	21,557	22,194	21,583
Keskihajonta	0,381	0,321	0,769	0,204	0,913	0,452

Koko (mm)	Valutuksen jälkeinen liotuspullon ja biohiilien massa (g)					
	0,5 h	1 h	2 h	3 h	5 h	20 h
8,0 - 11,2	26,536	27,524	26,751	26,588	27,277	26,792
8,0 - 11,2	27,734	26,977	26,981	27,105	27,346	28,253
8,0 - 11,2	26,487	27,068	27,139	26,740	27,508	27,988
Keskiarvo	26,919	27,190	26,957	26,811	27,377	27,372
Keskihajonta	0,706	0,293	0,195	0,266	0,119	0,599

Koko (mm)	Massamuutoskerroin					
	0,5 h	1 h	2 h	3 h	5 h	20 h
8,0 - 11,2	3,540	4,149	2,996	3,437	4,034	3,282
8,0 - 11,2	4,434	3,812	3,761	4,447	2,895	4,463
8,0 - 11,2	3,231	3,997	4,489	4,086	3,924	4,852
Keskiarvo	3,735	3,986	3,749	3,990	3,618	4,199
Keskihajonta	0,625	0,168	0,746	0,512	0,628	0,817

Liite 2: Vesiliotus, liotustapa A (T=9 °C)

Liotustapa A (T=9 °C)

Koko (mm)	Biotuhien kuivapaino (g)					
	0,5 h	1 h	2 h	3 h	5 h	20 h
2,0 - 4,0	1,447	-	-	1,659	-	1,496
2,0 - 4,0	1,461	-	-	1,560	-	1,623
2,0 - 4,0	1,380	-	-	1,551	-	1,716
Keskiarvo	1,429	-	-	1,590	-	1,612
Keskiahajonta	0,043	-	-	0,060	-	0,110

Koko (mm)	Liotuspulpon märkäpaino (g)					
	0,5 h	1 h	2 h	3 h	5 h	20 h
2,0 - 4,0	21,038	-	-	22,261	-	21,149
2,0 - 4,0	21,369	-	-	21,144	-	22,067
2,0 - 4,0	22,201	-	-	21,332	-	21,192
Keskiarvo	21,736	-	-	21,579	-	21,469
Keskiahajonta	0,425	-	-	0,598	-	0,518

Koko (mm)	Valutuksen jälkeinen liotuspulpon ja biotuhien massa (g)					
	0,5 h	1 h	2 h	3 h	5 h	20 h
2,0 - 4,0	28,081	-	-	26,349	-	28,395
2,0 - 4,0	27,990	-	-	25,696	-	30,197
2,0 - 4,0	28,866	-	-	27,587	-	28,537
Keskiarvo	28,312	-	-	26,544	-	29,043
Keskiahajonta	0,482	-	-	0,960	-	1,002

Koko (mm)	Massamuutoskerroin					
	0,5 h	1 h	2 h	3 h	5 h	20 h
2,0 - 4,0	4,453	-	-	2,464	-	4,844
2,0 - 4,0	4,532	-	-	2,918	-	5,009
2,0 - 4,0	4,830	-	-	4,033	-	4,280
Keskiarvo	4,605	-	-	3,138	-	4,711
Keskiahajonta	0,199	-	-	0,807	-	0,382

Koko (mm)	Biotuhien kuivapaino (g)					
	0,5 h	1 h	2 h	3 h	5 h	20 h
8,0 - 11,2	1,362	-	-	1,706	-	1,409
8,0 - 11,2	1,402	-	-	1,295	-	1,396
8,0 - 11,2	1,441	-	-	1,378	-	1,342
Keskiarvo	1,402	-	-	1,460	-	1,382
Keskiahajonta	0,040	-	-	0,217	-	0,036

Koko (mm)	Liotuspulpon märkäpaino (g)					
	0,5 h	1 h	2 h	3 h	5 h	20 h
8,0 - 11,2	21,206	-	-	21,240	-	21,112
8,0 - 11,2	21,469	-	-	21,773	-	21,096
8,0 - 11,2	21,320	-	-	21,225	-	20,955
Keskiarvo	21,332	-	-	21,413	-	21,054
Keskiahajonta	0,132	-	-	0,312	-	0,086

Koko (mm)	Valutuksen jälkeinen liotuspulpon ja biotuhien massa (g)					
	0,5 h	1 h	2 h	3 h	5 h	20 h
8,0 - 11,2	26,574	-	-	26,198	-	28,353
8,0 - 11,2	26,674	-	-	27,137	-	26,362
8,0 - 11,2	26,733	-	-	26,307	-	26,504
Keskiarvo	26,660	-	-	26,547	-	27,073
Keskiahajonta	0,080	-	-	0,514	-	1,111

Koko (mm)	Massamuutoskerroin					
	0,5 h	1 h	2 h	3 h	5 h	20 h
8,0 - 11,2	3,941	-	-	2,906	-	5,139
8,0 - 11,2	3,713	-	-	4,142	-	3,772
8,0 - 11,2	3,756	-	-	3,688	-	4,135
Keskiarvo	3,803	-	-	3,579	-	4,349
Keskiahajonta	0,121	-	-	0,625	-	0,708

Liite 3. Vesiliotus, liotustapa B, 1. Liotus

Liotustapa B (T=16 °C), 1. Liotus

Biohiilien kuivapaino (g)										
Koko (mm)	0,5 h	1 h	2 h	3 h	5 h	23 h				
2,0 - 4,0	1,930	-	-	1,436	-	1,863				
2,0 - 4,0	1,404	-	-	1,712	-	1,607				
2,0 - 4,0	1,580	-	-	1,584	-	0,949				
Keskiarvo	1,638	-	-	1,577	-	1,473				
Keskihajonta	0,268	-	-	0,138	-	0,472				

Biohiilien kuivapaino (g)										
Koko (mm)	0,5 h	1 h	2 h	3 h	5 h	23 h				
8,0 - 11,2	1,479	-	-	1,522	-	1,301				
8,0 - 11,2	1,487	-	-	1,331	-	1,374				
8,0 - 11,2	1,545	-	-	1,377	-	2,163				
Keskiarvo	1,504	-	-	1,410	-	1,613				
Keskihajonta	0,036	-	-	0,100	-	0,478				

Liotuspullon märkäpaino (g)										
Koko (mm)	0,5 h	1 h	2 h	3 h	5 h	23 h				
2,0 - 4,0	21,481	-	-	21,596	-	21,260				
2,0 - 4,0	22,120	-	-	22,100	-	21,440				
2,0 - 4,0	21,432	-	-	21,054	-	21,425				
Keskiarvo	21,678	-	-	21,583	-	21,375				
Keskihajonta	0,384	-	-	0,523	-	0,100				

Liotuspullon märkäpaino (g)										
Koko (mm)	0,5 h	1 h	2 h	3 h	5 h	23 h				
8,0 - 11,2	21,595	-	-	21,470	-	21,526				
8,0 - 11,2	21,841	-	-	21,092	-	21,506				
8,0 - 11,2	21,615	-	-	21,202	-	21,407				
Keskiarvo	21,684	-	-	21,255	-	21,480				
Keskihajonta	0,137	-	-	0,194	-	0,064				

Valutuksen jälkeinen liotuspullon ja biohiilien massa (g)										
Koko (mm)	0,5 h	1 h	2 h	3 h	5 h	23 h				
2,0 - 4,0	27,814	-	-	26,929	-	33,456				
2,0 - 4,0	26,931	-	-	28,288	-	30,160				
2,0 - 4,0	27,555	-	-	28,116	-	25,928				
Keskiarvo	27,433	-	-	27,778	-	29,848				
Keskihajonta	0,454	-	-	0,740	-	3,774				

Valutuksen jälkeinen liotuspullon ja biohiilien massa (g)										
Koko (mm)	0,5 h	1 h	2 h	3 h	5 h	23 h				
8,0 - 11,2	27,233	-	-	27,445	-	30,825				
8,0 - 11,2	26,061	-	-	26,575	-	28,825				
8,0 - 11,2	26,094	-	-	26,368	-	27,510				
Keskiarvo	26,463	-	-	26,796	-	29,053				
Keskihajonta	0,667	-	-	0,572	-	1,669				

Massamuutoskerroin										
Koko (mm)	0,5 h	1 h	2 h	3 h	5 h	23 h				
2,0 - 4,0	3,281	-	-	3,714	-	6,546				
2,0 - 4,0	3,427	-	-	3,614	-	5,426				
2,0 - 4,0	3,875	-	-	4,458	-	4,745				
Keskiarvo	3,528	-	-	3,929	-	5,573				
Keskihajonta	0,310	-	-	0,461	-	0,910				

Massamuutoskerroin										
Koko (mm)	0,5 h	1 h	2 h	3 h	5 h	23 h				
8,0 - 11,2	3,812	-	-	3,926	-	7,148				
8,0 - 11,2	2,838	-	-	4,119	-	5,327				
8,0 - 11,2	2,899	-	-	3,752	-	2,822				
Keskiarvo	3,183	-	-	3,932	-	5,099				
Keskihajonta	0,546	-	-	0,184	-	2,172				

Liite 4. Vesiliotus, liotustapa B, 2. Liotus

Liotustapa B (T=16 °C), 2. Liotus

Biohiilien kuivapaino (g)						
Koko (mm)	0,5 h	1 h	2 h	3 h	5 h	6,5 h
2,0 - 4,0	1,242	1,095	1,546	1,161	1,888	1,348
2,0 - 4,0	1,446	1,281	1,487	1,254	1,493	1,379
2,0 - 4,0	1,264	1,639	1,421	1,115	1,719	1,025
Keskiarvo	1,317	1,338	1,485	1,177	1,700	1,251
Keskihajonta	0,112	0,276	0,063	0,071	0,198	0,196

Liotuspullon märkäpaino (g)						
Koko (mm)	0,5 h	1 h	2 h	3 h	5 h	6,5 h
2,0 - 4,0	21,073	22,432	21,135	21,027	22,201	21,501
2,0 - 4,0	21,277	21,628	21,591	21,625	21,818	21,509
2,0 - 4,0	21,465	21,681	21,338	21,638	22,612	21,661
Keskiarvo	21,272	21,914	21,355	21,430	22,210	21,557
Keskihajonta	0,196	0,450	0,228	0,349	0,397	0,090

Valutuksen jälkeinen liotuspullon ja biohiilien massa (g)						
Koko (mm)	0,5 h	1 h	2 h	3 h	5 h	6,5 h
2,0 - 4,0	25,331	25,882	27,844	26,004	29,363	27,592
2,0 - 4,0	31,511	25,799	27,701	26,068	27,163	26,844
2,0 - 4,0	26,552	25,764	27,798	26,216	28,221	26,865
Keskiarvo	27,798	25,815	27,781	26,096	28,249	27,100
Keskihajonta	3,273	0,061	0,073	0,109	1,100	0,426

Massamuutoskerroin						
Koko (mm)	0,5 h	1 h	2 h	3 h	5 h	6,5 h
2,0 - 4,0	3,428	3,151	4,340	4,287	3,793	4,519
2,0 - 4,0	7,077	3,256	4,109	3,543	3,580	3,869
2,0 - 4,0	4,025	2,491	4,546	4,106	3,263	5,077
Keskiarvo	4,843	2,966	4,332	3,979	3,545	4,488
Keskihajonta	1,958	0,415	0,219	0,388	0,267	0,605

Biohiilien kuivapaino (g)						
Koko (mm)	0,5 h	1 h	2 h	3 h	5 h	6,5 h
8,0 - 11,2	1,772	1,664	1,531	2,321	2,121	1,059
8,0 - 11,2	1,849	1,401	1,655	1,522	2,288	1,655
8,0 - 11,2	1,492	1,722	1,867	1,575	2,107	1,081
Keskiarvo	1,704	1,596	1,684	1,806	2,172	1,265
Keskihajonta	0,188	0,171	0,170	0,447	0,101	0,338

Liotuspullon märkäpaino (g)						
Koko (mm)	0,5 h	1 h	2 h	3 h	5 h	6,5 h
8,0 - 11,2	21,244	22,233	21,431	21,224	21,126	21,139
8,0 - 11,2	21,679	21,676	21,288	21,511	21,307	21,286
8,0 - 11,2	21,381	21,414	21,438	21,282	21,395	21,099
Keskiarvo	21,435	21,774	21,386	21,339	21,276	21,175
Keskihajonta	0,222	0,418	0,085	0,152	0,137	0,098

Valutuksen jälkeinen liotuspullon ja biohiilien massa (g)						
Koko (mm)	0,5 h	1 h	2 h	3 h	5 h	6,5 h
8,0 - 11,2	27,078	28,443	27,274	29,296	31,337	27,008
8,0 - 11,2	29,107	26,723	28,429	27,247	30,621	28,977
8,0 - 11,2	28,382	27,253	28,406	26,779	29,871	28,049
Keskiarvo	28,189	27,473	28,036	27,774	30,610	28,011
Keskihajonta	1,028	0,881	0,660	1,339	0,733	0,985

Massamuutoskerroin						
Koko (mm)	0,5 h	1 h	2 h	3 h	5 h	6,5 h
8,0 - 11,2	3,292	3,732	3,816	3,478	4,814	5,542
8,0 - 11,2	4,017	3,602	4,315	3,769	4,071	4,647
8,0 - 11,2	4,692	3,391	3,732	3,490	4,023	6,429
Keskiarvo	4,001	3,575	3,954	3,579	4,303	5,539
Keskihajonta	0,700	0,172	0,315	0,165	0,444	0,891

Liite 5. Lietelantaliotuksen vaihe 1, punnitukset

Lietelantaliotuksen vaihe 1, Punnitukset			
Nimi	Kuivapaino (g)	Märkäpaino (g)	Massan muutos (g)
Pullo1	20,45	22,63	2,18
Pullo2	20,61	22,60	1,99
Pullo3	20,38	22,44	2,06
Keskiarvo	20,48	22,56	2,08
Keskihajonta	0,12	0,10	0,10

Tunnus	Menetelmä (A tai B)	Partikkelikoko (mm)	Lietteen massa (g)	Pullon tyhjäpaino (g)	Biohilien massa (g)	Yhteispaino (g)	Biohilien m-%	Valutettu pullo + biohiili (g)	Massamuutoskerroin
Pienet A1	A	2,3-5,6	1502,20	20,51	15,20	35,71	1,012	70,48	3,15
Pienet A2	A	2,3-5,6	1504,84	20,56	15,26	35,82	1,014	74,08	3,37
Pienet A3	A	2,3-5,6	1501,65	20,55	15,12	35,67	1,007	73,64	3,37
Keskiarvo			1502,90	20,54	15,19	35,73	1,01	72,73	3,30
Keskihajonta			1,71	0,03	0,07	0,08	0,00	1,96	0,13

Tunnus	Menetelmä (A tai B)	Partikkelikoko (mm)	Lietteen massa (g)	Pullon tyhjäpaino (g)	Biohilien massa (g)	Yhteispaino (g)	Biohilien m-%	Valutettu pullo + biohiili (g)	Massamuutoskerroin
Pienet B1	B	2,3-5,6	1505,30	20,53	15,10	35,63	1,003	73,78	3,39
Pienet B2	B	2,3-5,6	1503,25	20,52	14,94	35,46	0,994	75,75	3,56
Pienet B3	B	2,3-5,6	1531,57	20,45	15,10	35,55	0,986	75,61	3,52
Keskiarvo			1513,37	20,50	15,05	35,55	0,99	75,05	3,49
Keskihajonta			15,79	0,04	0,09	0,09	0,01	1,10	0,09

Tunnus	Menetelmä (A tai B)	Partikkelikoko (mm)	Lietteen massa (g)	Pullon tyhjäpaino (g)	Biohilien massa (g)	Yhteispaino (g)	Biohilien m-%	Valutettu pullo + biohiili (g)	Massamuutoskerroin
Isot A1	A	8,0 - 11,2	1535,50	20,53	15,05	35,58	0,980	69,32	3,10
Isot A2	A	8,0 - 11,2	1500,34	20,52	15,06	35,58	1,004	68,39	3,04
Isot A3	A	8,0 - 11,2	1494,40	20,54	15,08	35,62	1,009	68,83	3,06
Keskiarvo			1510,08	20,53	15,06	35,59	1,00	68,85	3,07
Keskihajonta			22,21	0,01	0,02	0,02	0,02	0,47	0,03

Liite 6. Lietelantaliotuksen vaihe 1, Typpianalyysit

Lietelantaliotuksen vaihe 1, Typpianalyysit			
Näyte	näytteen massa (g)	Typpianalyysi (mgN/g)	MgN/g _{Näyte}
Standardi	-	2,51	-
Näyte	näytteen massa (g)	Typpianalyysi (mgN/g)	MgN/g _{Näyte}
Lietel., Pienet, A1	2,07	4,73	2,29
Lietel., Pienet, A2	2,13	4,94	2,32
Lietel., Pienet, A3	2,00	4,90	2,45
Keskiarvo	2,07	4,86	2,35
Keskihajonta	0,07	0,11	0,09
Näyte	näytteen massa (g)	Typpianalyysi (mgN/g)	MgN/g _{Näyte}
Lietel., Pienet, B1	2,05	4,97	2,42
Lietel., Pienet, B2	2,09	5,17	2,47
Lietel., Pienet, B3	2,02	4,94	2,45
Keskiarvo	2,05	5,03	2,45
Keskihajonta	0,04	0,13	0,02
Näyte	näytteen massa (g)	Typpianalyysi (mgN/g)	MgN/g _{Näyte}
Lietel., Isot, A1	2,05	5,04	2,46
Lietel., Isot, A2	1,99	4,90	2,46
Lietel., Isot, A3	2,00	4,93	2,47
Keskiarvo	2,01	4,96	2,46
Keskihajonta	0,03	0,07	0,00
Näyte	näytteen massa (g)	Typpianalyysi (mgN/g)	MgN/g _{Näyte}
Lietel. _{Aiku} 1	2,04	5,27	2,58
Lietel. _{Aiku} 2	2,01	5,23	2,60
Keskiarvo	2,03	5,25	2,59
Keskihajonta	0,02	0,03	0,01
Näyte	näytteen massa (g)	Typpianalyysi (mgN/g)	MgN/g _{Näyte}
Homog. Bioh. Pienet, A1	2,15	4,05	1,88
Homog. Bioh. Pienet, A2	2,02	3,77	1,87
Homog. Bioh. Pienet, A3	2,08	3,83	1,84
Keskiarvo	2,08	3,88	1,86
Keskihajonta	0,07	0,15	0,02
Näyte	näytteen massa (g)	Typpianalyysi (mgN/g)	MgN/g _{Näyte}
Homog. Bioh. Isot, A1	2,03	3,66	1,80
Homog. Bioh. Isot, A2	2,03	3,63	1,79
Homog. Bioh. Isot, A3	2,16	3,79	1,75
Keskiarvo	2,07	3,69	1,78
Keskihajonta	0,08	0,09	0,02

Liite 8. Lietelantaliotuksen vaihe 2, Typpianalyysit

Lietelantaliotuksen vaihe 2, Typpianalyysit			
Näyte	näytteen massa (g)	Typpianalyysi (mgN/g)	*Korjaus
Standardi	-	2,53	/2,53*2,51
Näyte	näytteen massa (g)	Typpianalyysi (mgN/g)	*MgN/g _{Näyte}
Lietel., Pienet, A1, 3 m-%	2,19	5,60	2,54
Lietel., Pienet, A2, 3 m-%	2,19	5,20	2,36
Lietel., Pienet, A3, 3 m-%	2,09	5,07	2,41
Keskiarvo	2,16	5,29	2,43
Keskihajonta	0,06	0,28	0,09
Näyte	näytteen massa (g)	Typpianalyysi (mgN/g)	*MgN/g _{Näyte}
Lietel., Pienet, A4, 2 m-%	2,06	4,93	2,37
Lietel., Pienet, A5, 2 m-%	2,09	4,99	2,37
Lietel., Pienet, A6, 2 m-%	2,12	5,05	2,36
Keskiarvo	2,09	4,99	2,37
Keskihajonta	0,03	0,06	0,01
Näyte	näytteen massa (g)	Typpianalyysi (mgN/g)	*MgN/g _{Näyte}
Lietel., Isot, A1, 2 m-%	2,03	4,81	2,35
Lietel., Isot, A2, 2 m-%	2,05	4,80	2,32
Lietel., Isot, A3, 2 m-%	2,06	4,89	2,36
Keskiarvo	2,05	4,83	2,34
Keskihajonta	0,02	0,05	0,02
Näyte	näytteen massa (g)	Typpianalyysi (mgN/g)	*MgN/g _{Näyte}
Lietel. _{Aiku} 1	1,95	4,81	2,45
Lietel. _{Aiku} 2	1,92	4,76	2,46
Keskiarvo	1,94	4,79	2,45
Keskihajonta	0,02	0,04	0,01
Näyte	näytteen massa (g)	Typpianalyysi (mgN/g)	*MgN/g _{Näyte}
Homog. Bioh. Pienet1, 3 m-%	2,00	4,11	2,04
Homog. Bioh. Pienet2, 3 m-%	2,12	4,33	2,03
Keskiarvo	2,06	4,22	2,03
Keskihajonta	0,08	0,16	0,01
Näyte	näytteen massa (g)	Typpianalyysi (mgN/g)	*MgN/g _{Näyte}
Homog. Bioh. Pienet1, 2 m-%	2,03	3,73	1,82
Homog. Bioh. Pienet2, 2 m-%	2,16	3,90	1,79
Keskiarvo	2,10	3,82	1,81
Keskihajonta	0,09	0,12	0,02
Näyte	näytteen massa (g)	Typpianalyysi (mgN/g)	*MgN/g _{Näyte}
Homog. Bioh. Isot1, 2 m-%	1,99	3,55	1,77
Homog. Bioh. Isot2, 2 m-%	2,20	3,56	1,61
Keskiarvo	2,10	3,56	1,69
Keskihajonta	0,15	0,01	0,12