

ERILLISKERÄTYN BIOJÄTTEEN JA SEKAJÄTTEESTÄ SAATAVAN SEULA-ALITTEEN BIOKAASUTUS KUIVAMÄDÄTYSREAKTORISSA

Biojäte ja hepolanta –hankkeen selvityksiä 1/4

*MTT Sotkamo
Elina Virkkunen
Henri Karjalainen
Mikko Hietaranta
Pasi Laajala
Pekka Heikkinen*

*Kuvat: Henri Karjalainen,
Elina Virkkunen, Pekka
Heikkinen*

Elokuu 2013

Sisällysluettelo

1. Tiivistelmä.....	3
2. Johdanto.....	4
3. Materiaalit ja menetelmät	5
3.1. Ympäri.....	5
3.2. Syötöt.....	5
3.3. . Analyysimenetelmät	7
3.3.1. Laboratoriomääritykset	7
3.3.2. Metaanipotentialikokeet	7
3.3.3. Biohajoavuustestit	8
3.4. Reaktorikokeen laitteisto ja kokeen kulku	9
3.4.1. Laitteisto	9
3.4.2. Biojättekoe.....	11
3.4.3. Koe sekajätteen seula-alitteella.....	12
4. Tulokset ja niiden tarkastelu.....	13
4.1. Metaanintuotto	13
4.2. pH.....	18
4.3. Kiintoainepitoisuus.....	21
5. Johtopäätökset.....	22
6. Kirjallisuus	23

Liitteet

1. Materiaalien kemiallinen koostumus
2. MTT:n laboratorioden menetelmäviitteet
3. Biohajoavuustesti biojätteestä
4. Biohajoavuustesti sekajätteen seula-alitteesta

1. Tiivistelmä

Tutkimuksessa tehtiin kaksi biokaasutuskoetta panoskokeena kuivamädätysreaktorilla. Kokeiden syötemateriaalina oli Ekokympin toimittamaa erilliskerättyä biojätettä ja sekajätteestä seulottua seula-alitetta. Tutkimuksessa selvitettiin kyseisten massojen metaanintuotanto ja laitteiston soveltuvuus niiden biokaasutukseen.

Laitteistona käytettiin MTT Sotkamon 4 m³ biokaasureaktoria, joka oli varustettu syöttöruuvilla ja poistoruuvilla. Reaktorikokeet tehtiin 24.1. - 9.10.2012. Molemmista syötteistä ja käsittelyjäännöksistä tehtiin myös metaanintuottopotentialikoe MTT:n laboratoriossa Jokioisilla. Syötteistä tehtiin lisäksi biohajoavuustesti Envitopin Oy:n laboratoriossa Oulussa.

Biokaasukokeet tehtiin 55 °C:ssa. Ympäristönä oli aluksi pieni määrä naudanlantaa. Prosessin etenemistä seurattiin kaasuvirtausmittarilla, metaanipitoisuusmittarilla, lämpötilamittareilla, pH-mittarilla ja kiintoainepitoisuusmittarilla. Biojätteestä saatiin reaktorikokeessa metaania 103,7 m³ ja seula-alitteesta 56,3 m³ tuoremassatonna kohti. Metaanipitoisuus oli sekä biojättekokeessa että seula-alitekokeessa melko hyvä, yli 55 %. Prosessi toimi tyydyttävästi, mutta biojättekokeen syötössä ja lämmitysjärjestelmässä ilmeni ongelmia.

Biojätteen kuiva-ainepitoisuus 29,1 % ja seula-alitteen kuiva-ainepitoisuus 45,9 % vastasivat kirjallisuudesta löydettyjä arvoja.

Materiaalista ei erotettu epäorgaanista ainesta ennen biokaasukoetta. Muovi, lasi, metalli, hiekka ja muu reaktorissa hajoamaton aines aiheutti haastetta kokeen tekniselle toteutukselle. Se vaikeutti massan sekoittumista, muovi kiertyi sekoitusruuvien ympärille ja raskaampi aines saostui reaktorin pohjalle ja seinämiin.

Kokeessa käytetyssä täyssekoitteisessa reaktorissa raskaan aineksen kertymistä reaktorin pohjalle on mahdotonta estää. Kompogas-tyyppinen reaktori soveltuisi todennäköisesti paremmin. Siinä massa kulkeutuu jatkuvasti eteenpäin vaakasuuntaisessa säiliössä ruuvien kuljettamana.

Käytetyt lyhenteet:

TS % = total solids, kuiva-aineprosentti

VS % = volatile solids, orgaaninen kuiva-aine

FM = fresh matter, tuoremassa

Ympäristö = Anaerobiseen hajotukseen kykeneviä mikrobeja sisältävä materiaali

2. Johdanto

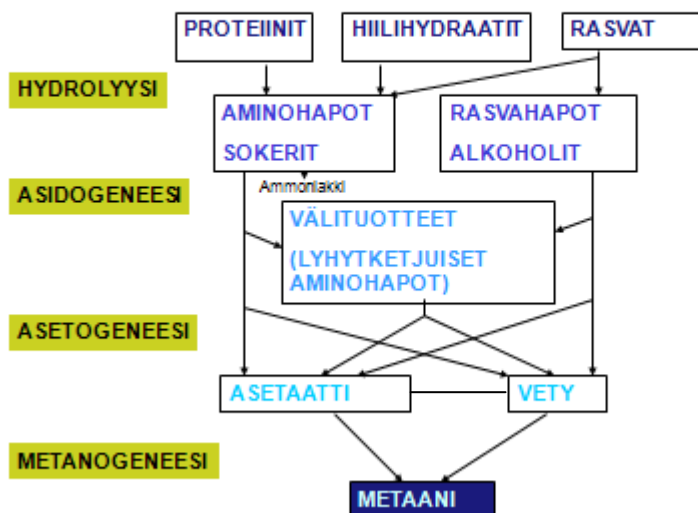
Kainuussa muodostui vuonna 2012 biojätettä asumisesta, kaupasta ja teollisuudesta 4 135 tonnia. Sekajätteestä saatua eloperäistä seula-alitetta tuli hieman yli 2 000 tonnia. Lisäksi maakunnan ulkopuolelta otettiin vastaan elintarviketeollisuuden jätettä hieman yli 3 600 tonnia. Yhteensä eloperäistä ainesta kompostoitii Kainuussa 9 300 tonnia. (Piirainen 2013).

Valtioneuvosto hyväksyi 2.5.2013 kaksi asetusta, jotka käytännössä lopettavat orgaanisen ja biohajoavan jätteen sijoittamisen kaatopaikoille vuoteen 2016 mennessä. Rajoitukset koskevat yli 10 prosenttia orgaanista ainesta sisältävää jätettä.

Yksi vaihtoehto eloperäistä ainesta sisältävän kiinteän biojätteen hyödyntämiseen on biokaasuteknologia. Siinä materiaali syötetään hapettomaan säiliöön, jossa massaa lämmitetään ja sekoitetaan.

Prosessissa mikrobit hajottavat orgaaninen aineksen, kuten proteiinit, rasvat ja sokerit. Anaerobisen, mikrobien toimintaan perustuvan biokaasuprosessin vaiheita ovat hydrolyysi, asido-, aseto- ja metanogeneesi. Lopputuotteena saadaan käsittelyjännöstä ja biokaasua. Kaasun pääkomponentit ovat metaani ja hiilidioksidi. (Kuva 1).

Anaerobinen hajoaminen



Kuva 1. Anaerobisen hajoamisen vaiheet.

Suomessa kahdeksan laitosta hyödyntää biojätteiden käsittelyssä biokaasuteknologiaa. Nämä ovat yhteismädätyslaitoksia, jotka käsittelevät erilaisia biojätteitä lantojen tai

puhdistamolietteiden kanssa. Laitokset tuottivat vuonna 2011 yhteensä 13,5 milj. m³ biokaasua.

Biokaasulaitosrekisterin mukaan laitosten tuottaman biokaasun metaanipitoisuus vaihteli välillä 56 - 70 %. Vuonna 2011 oli suunnitteilla 19 yhteismädätyslaitosta, joista osa on jo toteutunut. Jätevesilietteestä mädätetyn kaasun metaanipitoisuus vaihteli välillä 61 - 65 % ja kaatopaikalta pumpatun kaasun välillä 47 - 57 %. (Huttunen & Kuittinen 2012).

3. Materiaalit ja menetelmät

3.1. Ympäri

Koesarjassa käytettiin kahta ympäriä: Erilliskerätyssä biojättekokeessa oli naudanlantaympäriä, jota jätettiin reaktoriin edellisestä kokeesta 1500 litraa nopeuttamaan anaerobisen mädätysprosessin käynnistymistä ja stabiloitumista. Toisessa kokeessa (sekajätteen seula-alite) ympäriä käytettiin ensimmäistä kokeesta (erilliskerätty biojäte) saatua "juurta". Sitä jätettiin reaktoriin 870 litraa.

3.2. Syötteen

Kokeessa biokaasutettiin 2 m³ Kainuun alueelta erilliskerättyä biojätettä, jonka Ekoympäri oli esimurskannut kahteen kertaan ennen kokeen alkamista. Toisena syötteenä oli sekajätteestä seulottu seula-alite (2 m³), joka oli murskattu ja seulottu 40 mm seulalla.



Kuva 2. Biojätetuorma kipattuna syöttösuppiloon. Kuva 3. Seula-alitemateriaali.

Analysoitavana ja pullokokeessa oli myös purupelletillä kuivitettu hevosenlanta (Taulukko 1). Hevosenlanta otettiin mukaan vertailun vuoksi, ja koska se on yksi jätehuoltoon päätyvä eloperäinen jäte. Sillä ei tehty reaktorikoetta.

Biojätteen kuiva-ainepitoisuus ja kokonaistypen pitoisuus vastasivat melko hyvin kirjallisuudesta löydettyjä arvoja (Bolzonella ym. 2006, Cecchi ym. 1989, Cecchi ym. 2003, ja Mata-Alvarez 2002). Syötteiden ja käsittelyjäännösten tarkemmat ravinneanalyytit ovat liitteessä 1.

Taulukko 1. Biokaasutettavien jakeiden ominaisuudet ja kokeissa käytetyt määrät sekä kirjallisuudesta poimittuja arvoja.

Jae ja näytteenotto pvm	TS [%]	VS [%]	Tiheys [kgFM/m³]	Tilavuus [m³]	pH
Ympäri naudannasta 24.1.12	17,0	14,1	1000 arvio	1,50	-
Biojäte 24.1.12	29,1	24,6	610	2,0	3,99
Biojättekokeen käsittelyjäännös = seuraavan kokeen ympäri 11.6.12	13,1	10,4	1050	0,87	8,3
Seula-alite 11.6.12	45,9	31,8	525	2,0	7,50
Seula-alitekokeen käsittelyjäännös 10.10.12	20,45	13,19	-	-	8,09
Hevoselanta, purukuivike	26,4	24,7	271	-	7,32
Cecchi ym. 2003 seula-alite	76,3	33,5	-	-	-
Mata-Alvarez 2002 seula-alite	51-95	14,8-29	-	-	-
Cecchi ym. 1989 biojäte	20	17,6	-	-	-
Bolzonella ym. 2006 biojäte	33	25,4	-	-	-



Kuvat 4 ja 5. Näytteitä naudanlantaympistä ja biojätteestä 24.1.2012.



Kuva 6. Näytteenottoa biojätteen käsittelyjäännöksestä. Jäännös toimi seulaalitekokeen ymppinä.

3.3. Analyysimenetelmät

3.3.1. Laboratoriomääritykset

MTT:n laboratoriomenetelmät kerrotaan liitteessä 2.

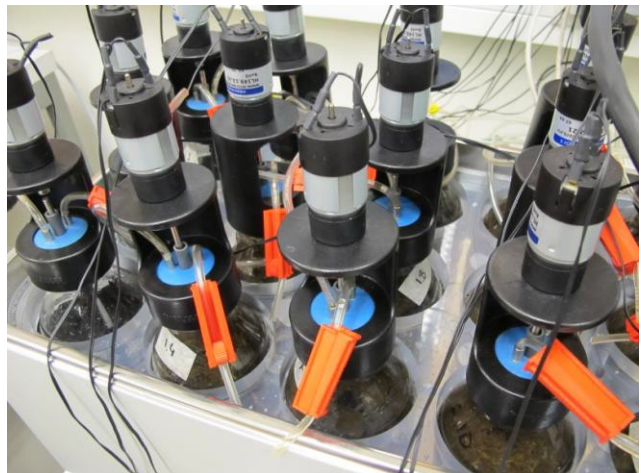
3.3.2. Metaanipotentiaalikoheet

Metaanipotentiaalikoe suoritettiin kolmena rinnakkaisena käsittelyinä. Koe toteutettiin 500 ml lasipulloissa, joihin kaikkiin lisättiin sama määrä, 230 g mikrobiymppiä. Yhdessä pullossa oli pelkästään ymppeä. Sekä hevosenlantaa että biojätettä testattiin kahtena pitoisuutena. Toisessa ympin ja testattavan massan orgaanisen aineen suhde oli 3:4 ja toisessa 5:4. Pullot täytettiin ionivaihdetulla vedellä 400 g:n kokonaispainoon.

Biojätteen pH oli alhainen, ja pH nostettiin NaOH:lla noin 7,8:aan.

Seula-alitekokeessa ympin ja testattavan massan suhde oli 3:4. Ympä oli 230 g ja pullo täytettiin 300 g:n kokonaispainoon. Pulloihin lisättiin pH:n puskuroimiseksi natriumbikarbonaattia (NaHCO_3) annostuksella 3 g/l. Näyteseosten pH:t olivat yli 7,2 eikä pH:n nostoa tarvittu.

Pullo tä suljettiin kaasutiiviisti ja niihin kiinnitettiin korkeista lähtevät kaasuletkut. Pulloja pidettiin 55 °C:n vesihauteessa (Kuvat 7 ja 8.). Pulloissa muodostuva biokaasu johdettiin CO_2 -sitoutusyksikköön, jossa biokaasun sisältämä hiilidioksidi reagoi natriumhydroksidin kanssa. Metaani johdettiin edelleen kaasun tilavuusmittaukseen, joka perustuu nesteensyrjäytykseen. Ennen kokeen alkua pullojen kaasutä ja letkulinjat huuhdeltiin typpikaasulla, jotta olosuhteet saatiin hapettomiksi.



Kuvat 7 ja 8. Metaanipotentialikokeen teko ja pullo tä vesihauteessa.

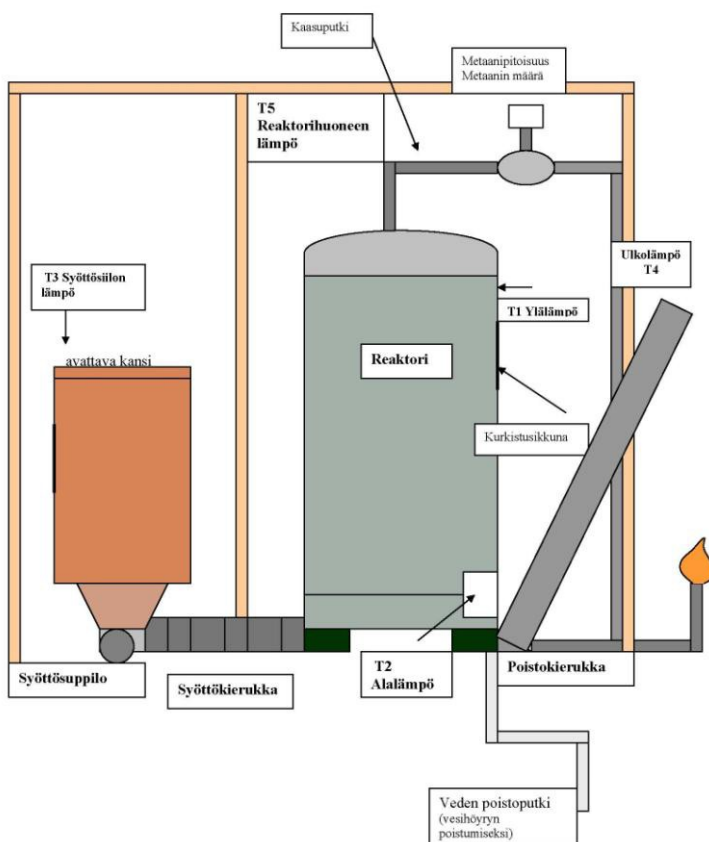
3.3.3. Biohajoavuustestit

Testin teki Envitop Oy. Menetelmä on kuvattu liitteissä 3 ja 4.

3.4. Reaktorikokeen laitteisto ja kokeen kulku

Kokeen tarkoituksena oli saada tietoa molempien jättemassojen ominaisuuksista ja m metaanin tuotannosta laboratoriomittakaavaa suuremmassa reaktorissa. Koe toteutettiin panoskokeena 55 asteessa. Lisäksi hankittiin tietoa kokeessa käytetyn reaktorityypin soveltumisesta jättejakeiden biokaasutukseen. Biojätetekoe tehtiin 24.1. – 12.6.2012 ja seula-alitekoe 13.6. – 9.10.2012.

3.4.1. Laitteisto



Kuva 9. Kokeissa käytetty MTT:n kuivämädätyslaitteisto.



Kuva 10. Vasemmalla syöttösuppilo, keskellä reaktorisäiliö ja oikealla poistoruuvi.

Biokaasutuksessa käytetty laitteisto oli MTT Sotkamon "Äpyli", jonka tilavuus oli 4 m^3 ja materiaalin käsittelykapasiteetti 3 m^3 . Laitteistoon kuului syöttösuppilo, josta materiaali kuljetettiin reaktoriin vaakatasossa olevalla ruuvilla. Reaktorin sisältöä sekoitettiin pystyasentoisella ruuvilla automaattisesti kuuden tunnin välein ja lämmitettiin ulkovaipassa olevan vesikierron avulla. Prosessin jälkeen materiaali poistettiin säilöstä ruuvikuljettimella ja tarvittaessa mekaanisesti. Kaasuntuottoa seurattiin kaasutilavuusmittarilla (BK-G4) ja metaanipitoisuusmittarilla (Simrad GD10P –IR) (Kuva 11).



Kuva 11. Kaasutilavuusmittari (kesk. alhaalla), metaanipitoisuusmittari (oik. ylhäällä) ja vesilukko, josta kaasu pääsee poikkeustilanteessa ulos (vas. alhaalla).

Prosessin pH-tasapainoa seurattiin jatkuvatoimisesti puolen tunnin välein automatisoidulla Endress+Hauser Liquiline CM442 järjestelmällä ja Endress+Hauser Orbisint CPS11D-7AA21 elektrodilla. Laitteisto on varustettu myös kiintoainepitoisuusmittarilla (metsoMCA). Lämpötilaa mitataan reaktorista, reaktorihuoneesta, kiertovedestä ja ulkoilmasta.

3.4.2. Biojätetkoe

Ennen kokeen alkua ympiksi kasvatettiin seosta, jossa oli 1,5 m³ naudanalantaa sekä muutamia ämpärillisiä biojätettä. Ympin lämpötilaa kohotettiin 55 °C:een, jotta siihen olisi kehittynyt valmiiksi termofiilinen mikrobipopulaatio. Lämpötila reaktorissa nousi kuitenkin hyvin hitaasti tavoitellulle 55 °C:een tasolle ja oli biojätetkokeen aikana epävakaata johtuen lämminvesivaraajan teknisistä ongelmista.

Reaktoria ja syöttösuppilaa lämmitettiin kotitalouskäyttöön tarkoitettulla Jäspin VLM-100S mallin lämminvesivaraajaa. Järjestelmään syntyneiden ilmalukkojen takia paisuntasäiliöön kertyi runsaasti painetta, mitä paisuntasäiliön pieni tilavuus (18 l) ei kestänyt. Paisuntasäiliö vaihdettiin, mutta järjestelmä oli epäkunnossa koko biojätetkokeen ajan.



Kuva 12. Syötettävä materiaali punnittiin saaveihin.

Biojätettä syötettiin aluksi isoissa erissä, sitten pienemmissä, jotta mikrobitoiminta pysyi käynnissä. Kaikkiaan biojätettä syötettiin 2 m³.

Koe lopetettiin sen kestätyä 141 päivää. Biokaasuntuotanto hiipui silloin lähelle nollaa ja kaasun metaaniprosentti laski alle 50:n.

Käsittelyjäännöksen poisto oli hankalaa, koska muovi ja muu hajoamaton materiaali tukki poistoputken. Jäännöksen loppuosa jouduttiin poistamaan reaktorista alaventtiilin kautta traktorin kauhaan (kuva 13). Venttiili tukkeutui helposti, mutta tukoskohta saatiin auki nuohoamalla alaventtiiliä rautatangolla. Koska mädätteen pinta reaktorin sisällä oli ennen tyhjentämistä arvioitu olleen 2400 l, jäi reaktoriin noin 870 l mädätettä ympiksi. Todellinen nestemäisen ympin määrä oli kuitenkin pienempi, sillä reaktorin seiniin oli kerääntynyt reaktorilietettä tiiviiksi kerrokseksi.

Reaktorimädäte sijoitettiin tuubikompostiin jälkistabiloitumaan hevosenlannan kanssa siten, että jakeet sekoittuivat keskenään tuubin täyttövaiheessa.



Kuva 13. Käsittelyjäännöksen poistoa reaktorin alaventtiilistä 12.6.2012.

3.4.3. Koe sekajätteen seula-alitteella

Seula-alitetta syötettiin myös 2 m³ samalla periaatteella kuin biojätettä edellisessä kokeessa. Metaanintuoton ja metaaniprosentin laskiessa syöttö keskeytettiin, kunnes arvot lähtivät nousuun ja prosessi elpyi. Koetta jatkettiin 119 päivää, jolloin päivittäinen metaanintuotto oli vähäistä.

Biojätteen sulaessa vapautui runsaasti nestettä, joka vaikeutti syöttöprosessia. Massan ja ruuvin välille ei muodostunut kitkaa, eikä ruuvi kuljettanut jätettä eteenpäin. Syöttösuppiloon kertynyttä nestettä imettiin välillä pois. Jäätynyt biojäte oli helpompi syöttää reaktoriin.

Lämpötilaa ei saatu aluksi kohoamaan 55 asteeseen. Paisuntasäiliön rinnalle asennettiin toinen 50 litran paisuntasäiliö 3.7.2012, jonka jälkeen reaktorin lämpötila pysyi 52 °C:n yläpuolella.

Reaktorin seiniin kertyi noin 10 cm kerros kiinteätä massaa, josta osa jäi seiniin jo biojättekokeen aikana. Syötössä olevaan lasia, hiekkaa ja muuta materiaalia sedimentoitui reaktorin pohjalle. Reaktorin tyhjentäminen oli erittäin hankalaa, koska poistoruuvi tukkeutui. Osa saatiin pois reaktorin alaosassa sijaitsevan venttiilin kautta (kuva 14) ja osan kävi poistamassa imuauto. Lopullinen puhdistus oli tehtävä menemällä reaktorin sisälle ja irrottamalla juuttunut materiaali käsin.



Kuvat 14 ja 15. Muovijätettä poistetaan alaventtiilistä (vas). Poistoruuvi irrotettuna, tukkeutunutta päätä puhdistetaan.

4. Tulokset ja niiden tarkastelu

4.1. Metaanin tuotto

Biojäte tuotti metaania kirjallisuuslähteisiin verrattuna melko hyvin (Taulukko 2). Myös sekajätteen seula-alite tuotti metaania, vaikka silmämääräisesti materiaali näytti kuivalta ja etupäässä epäorgaanista ainesta sisältävältä.

Yllättävää oli, että laboratoriossa tehtyjen pullokokeiden tuloksena saatiin reaktorikoetta pienempiä metaanipotentialiaaleja sekä biojätteestä että seula-alitteesta (Taulukko 2 ja 3). Yksi mahdollinen syy voi olla epähomogeeninen materiaali, josta on vaikea saada edustavaa näytettä. Pullokokeet kestivät reaktorikoetta lyhyemmän ajan, mutta se on tuskin syynä alhaisempaan saantoon, sillä metaanintuotanto näytti loppuvan pullokokeissa reaktorikoetta aikaisemmin.

Taulukko 2. Biojätteen ja seula-alitteen biokaasukokeen kesto, biokaasun tuotanto ja kaasun metaanipitoisuus 4 m³:n reaktorissa tehdyssä kokeessa sekä vertailuarvoja kirjallisuudesta. Ympin vaikutus on vähennetty tuotoista.

REAKTORIKOE				
syöte	kokeen kesto, vrk	CH ₄ m ³ /t FM	CH ₄ m ³ /t VS	kaasun CH ₄ -pit. %
biojäte	141	103,7	417,3	57,2
sekajätteen seula-alite	119	56,3	177,1	55,4
PULLOKOE LABORATORIOSSA				
biojäte	49	86,6	351,95	-
seula-alite	32	29,86	93,9	-
KIRJALLISUUSARVOT				
lähde ja syöte			CH ₄ m ³ /t VS	
Cecchi ym. 1986 biojäte	-	-	400	-
Krzystek ym. 2001 seula-alite	-	-	500	-
Cecchi ym. 1989 seula-alite	-	-	160	-
De Baere & Vestraete seula-alite 1984	-	-	320	-

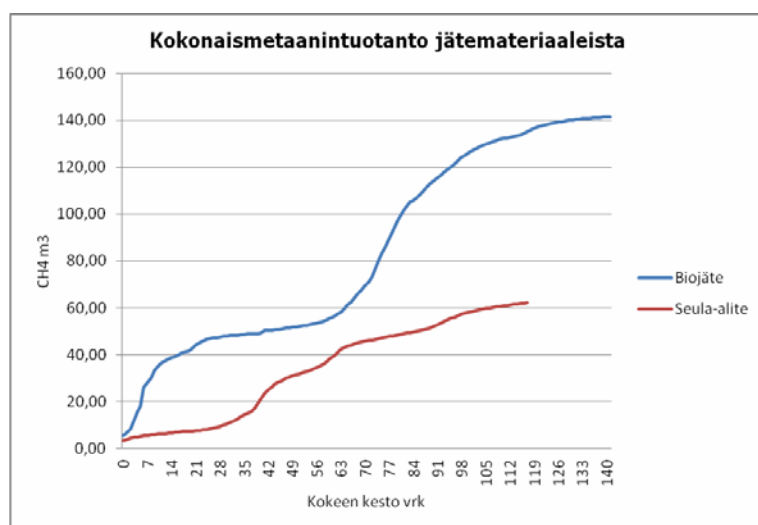
Taulukko 3. Biojätteen ja seula-alitteen biokaasukokeen kesto, biokaasun tuotanto ja kaasun metaanipitoisuus laboratoriossa tehdyissä metaanipotentialikokeissa. Mukana oli myös hevosen pellettilantanäyte. Ympin vaikutus on vähennetty tuotoista.

LABORATORIOKOE			
syöte	kokeen kesto, vrk	CH ₄ m ³ /t FM	CH ₄ m ³ /t VS
ymppi 1 (lanta ja biojäte)	49	5,37	38,08
biojäte*	49	86,6	351,95
biojätteen käsittelyjäännös = ymppi 2	32	1,38	13,24
seula-alite*	32	29,86	93,9
seula-alitteen käsittelyjäännös	36	0	0
hevosenlanta, pelletti **	49	47,19	191,04

*biojäte- ja seula-alitekokeessa koemateriaalin ja ympin suhde oli $\frac{3}{4}$

** hevosenlantakokeessa koemateriaalin ja ympin suhde oli $\frac{5}{4}$

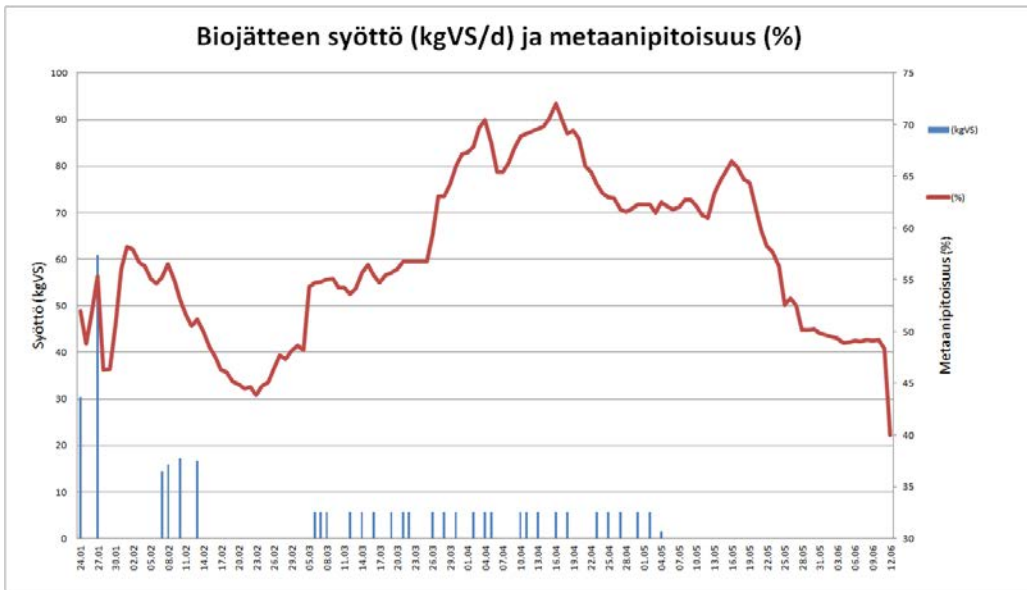
Biohajoavuuksokoe: Envitop Oy:n tekemässä biohajoavuuksokokeessa biojäte todettiin helposti hajoavaksi. Seula-alite ei testin mukaan ollut helposti hajoavaa (Liitteet 3 ja 4).



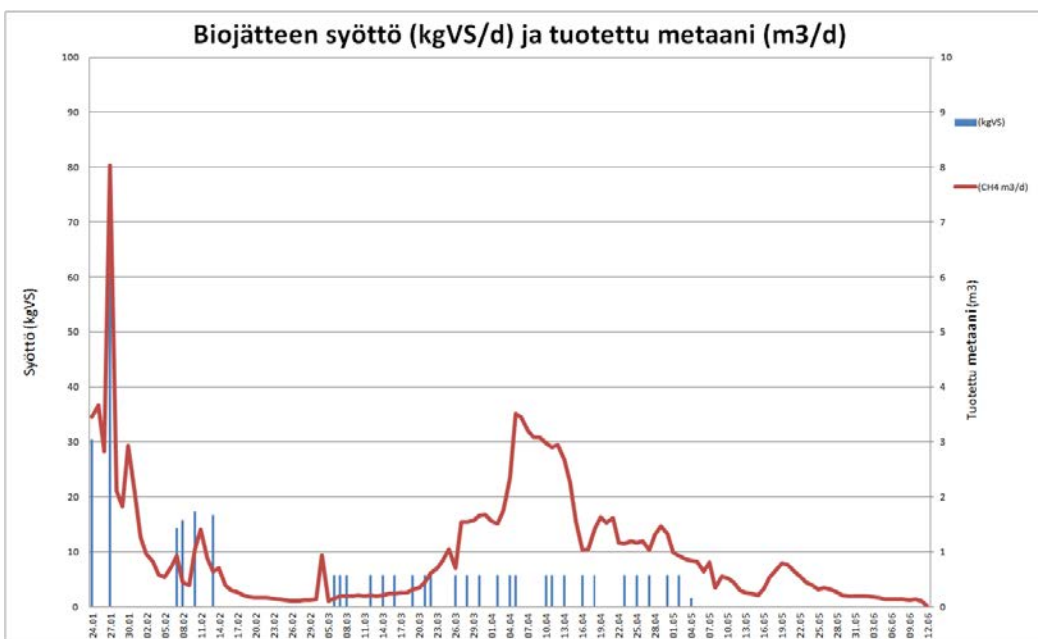
Kuva 16. Kumulatiivinen metaanintuotanto biojätteen ja seula-alitteen reaktorikokeessa. Ympin vaikutus on mukana.

Reaktoria syötettiin aluksi isoissa erissä, jotta reaktori saataisiin täyteen. Kaasuntuotannon hiipussa ja metaaniprosentin laskiessa syöttö keskeytettiin, koska prosessin ei haluttu kaatuvan. Syöttöä jatkettiin, kunnes mikrobiston toiminta oli palautunut ja metaanintuotanto elpynyt. Prosessi toimi hyvin, kun reaktorin syöttämistä jatkettiin kolme kertaa viikossa pienellä orgaanisella kuormituksella (5,7kgVS/d). (Kuvat 17 ja 18.)

Samalla periaatteella syötettiin seula-alitekokeen massaa (Kuvat 19 ja 20).



Kuva 17. Biojätteen syöttö reaktoriin (kgVS/d) ja tuotetun biokaasun metaanipitoisuus (%).



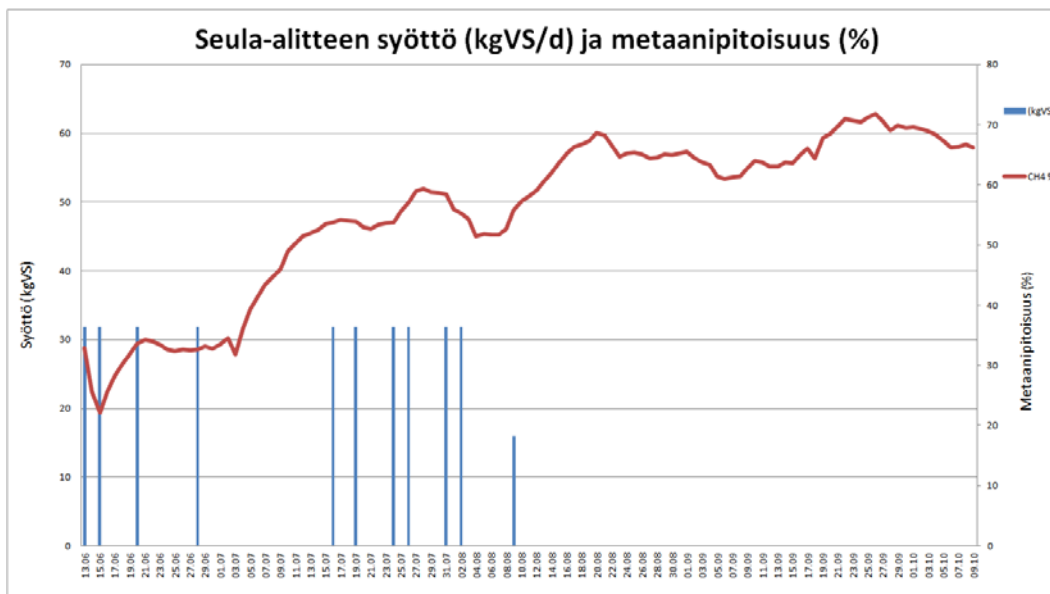
Kuva 18. Biojätteen syöttö reaktoriin (kgVS/d) ja metaanin tuotanto (m³/d).

Lämminvesivaraaja ei kyennyt pitämään reaktorin lämpötilaa halutulla 55 °C tasolla, vaan lämpötila heilahteli ja laski alle 45 °C:een (kuva 22). Kokeen aikana lämminvesiputkisto ilmattiin kolmeen otteeseen. Samoina päivinä reaktorin lämpötila laski selvästi ja korjauksen jälkeen lämpötila nousi nopeasti.

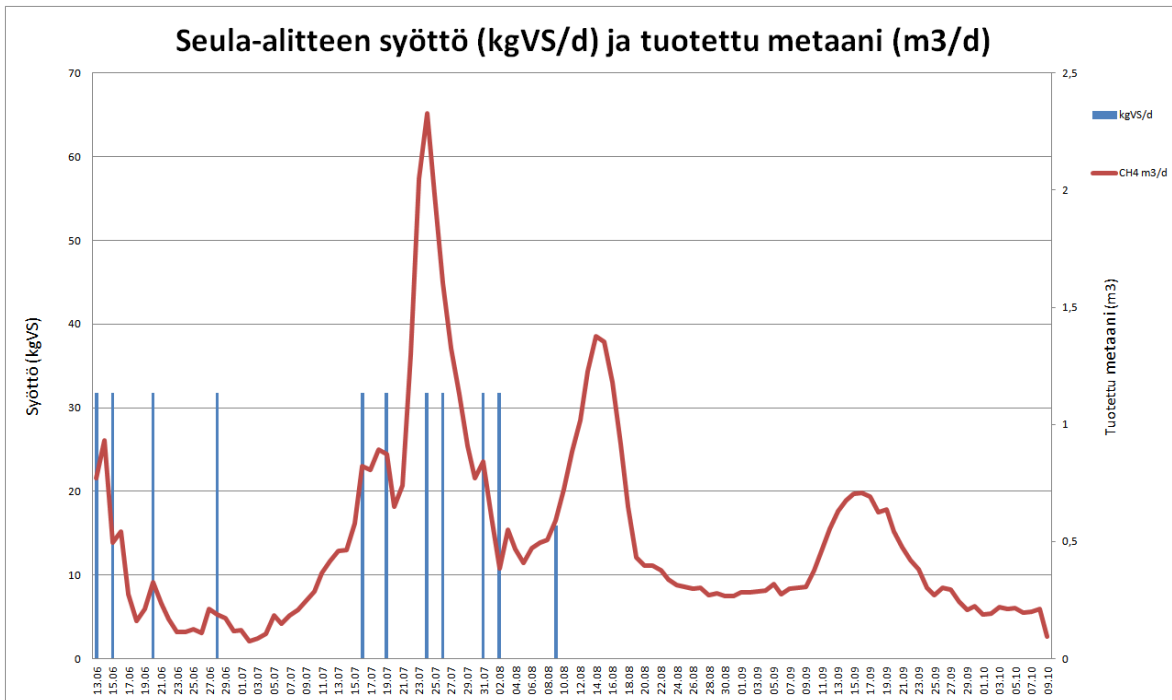
Termofiilisten mikrobipopulaatioiden on todettu olevan mesofiilisiä herkempiä lämpötilavaihteluille kuin. Anaerobisen mädätysprosessin stabiilisuuden ylläpitämiseksi lämpötilavaihtelut termofiilillä tasolla saivat Hyperionin jätevedenpuhdistuslaitoksella olla korkeintaan $52 \pm 0,28^\circ\text{C}$ (Garber 1982).

Korkea metaanipitoisuus ja hyvä kaasuntuotanto näyttävät ajoittuvan matalien lämpötilojen kohdalle (kuva 22). Voidaan olettaa, että mikrobisto ei ollut täysin sopeutunut 55 asteeseen heittelevän lämpötilan vuoksi. Toisaalta alhainen metaanintuotanto ajoittuu jakson alkupuolelle, jolloin prosessi oli menossa hapoille runsaan syötön vuoksi (Kuva 17).

Metaanipitoisuus- ja pH-käyrien alun jyrkkien laskujen aikana anaerobisen mädätysprosessin nopein vaihe, asidogeneesi, tuotti todennäköisesti hydrolyysivaiheessa muodostuneista sokereista, aminohapoista, glyserolista ja alkoholeista enemmän asetaattia, hiilidioksidia, vetyä ja haihtuvia rasvahappoja kuin mitä hitaasti kasvava termofiilinen metanogeenipopulaatio ennätti käyttää metaanin tuottoon.



Kuva 19. Seula-alitteen syöttö reaktoriin (kgVS/d) ja tuotetun biokaasun metaanipitoisuus (%).



Kuva 20. Seula-alitteen syöttö reaktoriin (kgVS/d) ja metaanin tuotanto (m^3/d).

4.2. pH

Heti biojätteen syöttöprosessin alettua syöttösuppilon kanteen alkoi kerääntyä kosteutta ja siinä ilmeni ruostumisen merkkejä. Tätä ei tapahtunut aiemmissä kokeissa, kun reaktoriin syötettiin lantaa, kalanperkuujätettä tai nurmibiomassaa.

Biojätteen pH oli erityisen alhainen verrattuna edellisiin syötteisiin. Lisäksi biojätteestä vapautuu runsaasti helposti haihtuvia orgaanisia yhdisteitä, ammoniakkia NH_3 sekä orgaanisia ja epäorgaanisia rikkiyhdisteitä (Smet ym. 2009). Niin aerobisessa kuin anaerobisessa prosessissa syntyvä ammoniakki muuttuu nitrifikaation kykenevien bakteerien ansiosta typpihapoksi HNO_3 , mikä kiihdyttää korroosiota voimakkaasti (Davies 2006). Ilmeisesti nämä tekijät yhdessä aiheuttivat nopean ruostumisen.



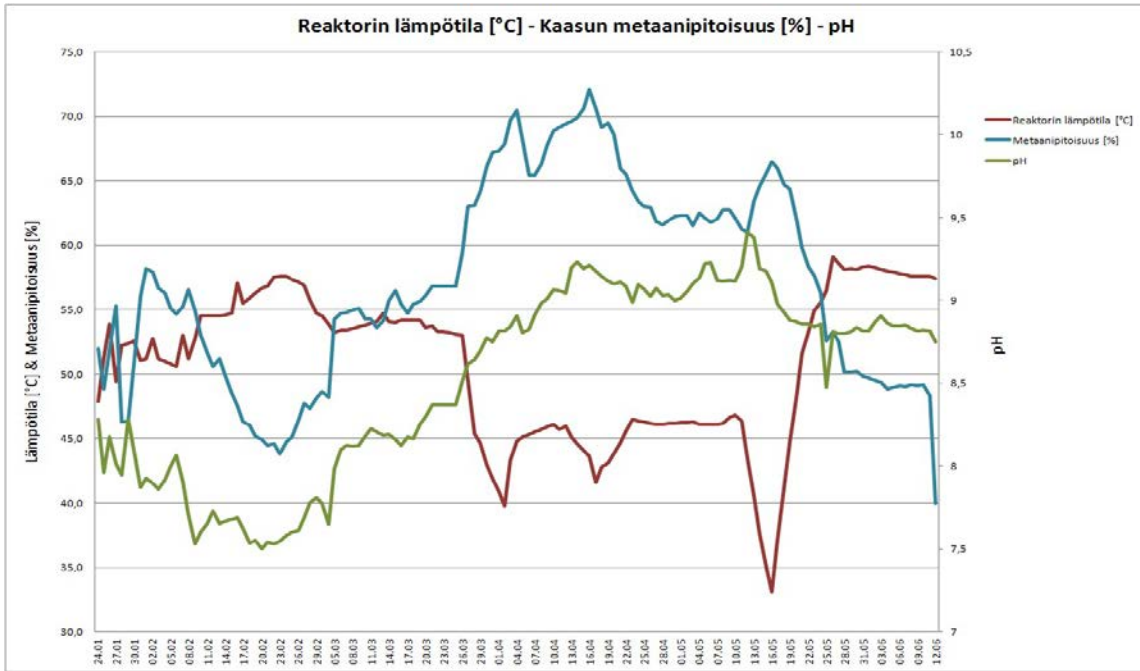
Kuva 21. Syöttösuppilon kannen (vas.) ja syöttösuppilon (oik.) ruostuminen alkoi välittömästi biojätteen syöttämisen jälkeen.

Biokaasutettavan materiaalin pH ja biokaasun metaanipitoisuus reagoivat samansuuntaisesti. pH:n jatkuva mittaus antaa pelivaraa prosessin muuntelemiseen (reaktorilietteen neutraloiminen kemiallisesti) ja työkalun tutkimustuloksien arvioimiseen. pH:n lasku kertoo useimmiten prosessin epästabiilisuudesta ja prosessiin kertyneistä haihtuvista rasvahapoista (Kanokwan 2006).

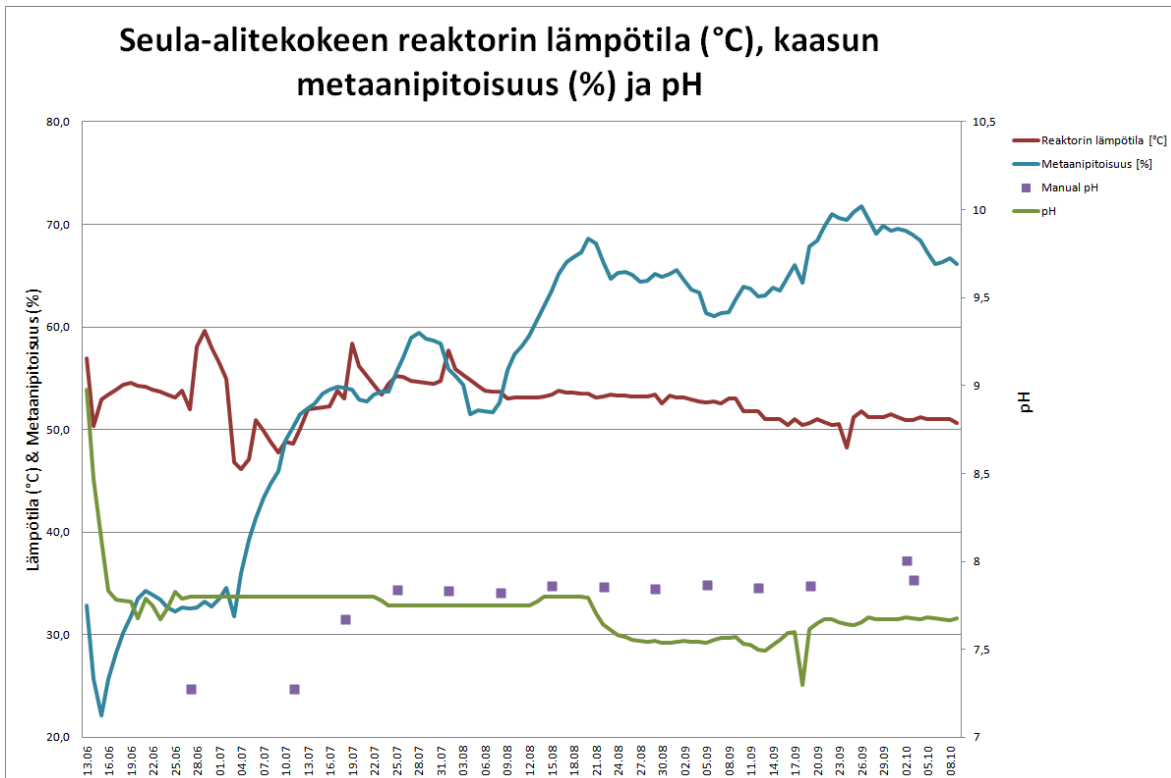
Prosessin stabiilisuuden seuraamiseen pH-mittausta parempia menetelmiä olisivat lietteen spesifit rasvahappomääritykset ja alkaliniteetin tai puskurikapasiteetin seuranta. Haihtuvien rasvahappojen (VFA) kertyminen prosessissa kuluttaa välittömästi alkaliniteettia, joka havaitaan nopeammin kuin hitaasti ilmenevät pH:n muutokset (Mechichi & Sayadi 2005).

Biojätteen pH oli laboratoriomittausten mukaan 3,99. Reaktorissa olleen mittarin ilmoittamiin pH-lukujen absoluuttisiin arvoihin on suhtauduttava varauksella. pH-mittarin toiminnasta ja elektrodin kunnosta heräsi epäily kokeen aikana, sillä luvut olivat suuria. Tulokset ovat kuitenkin vertailukelpoisia toisiinsa nähden, koska kaikki mitatut arvot poikkeavat pH:n todellisesta arvosta saman verran, 4,5 yksikköä (Kuva 22).

Elektrodi kalibroitiin uudelleen kesäkuussa 2012, jolloin seula-alitekoe oli alkuvaiheessa. Seula-alitekokeen aikana pH mitattiin myös manuaalisesti.



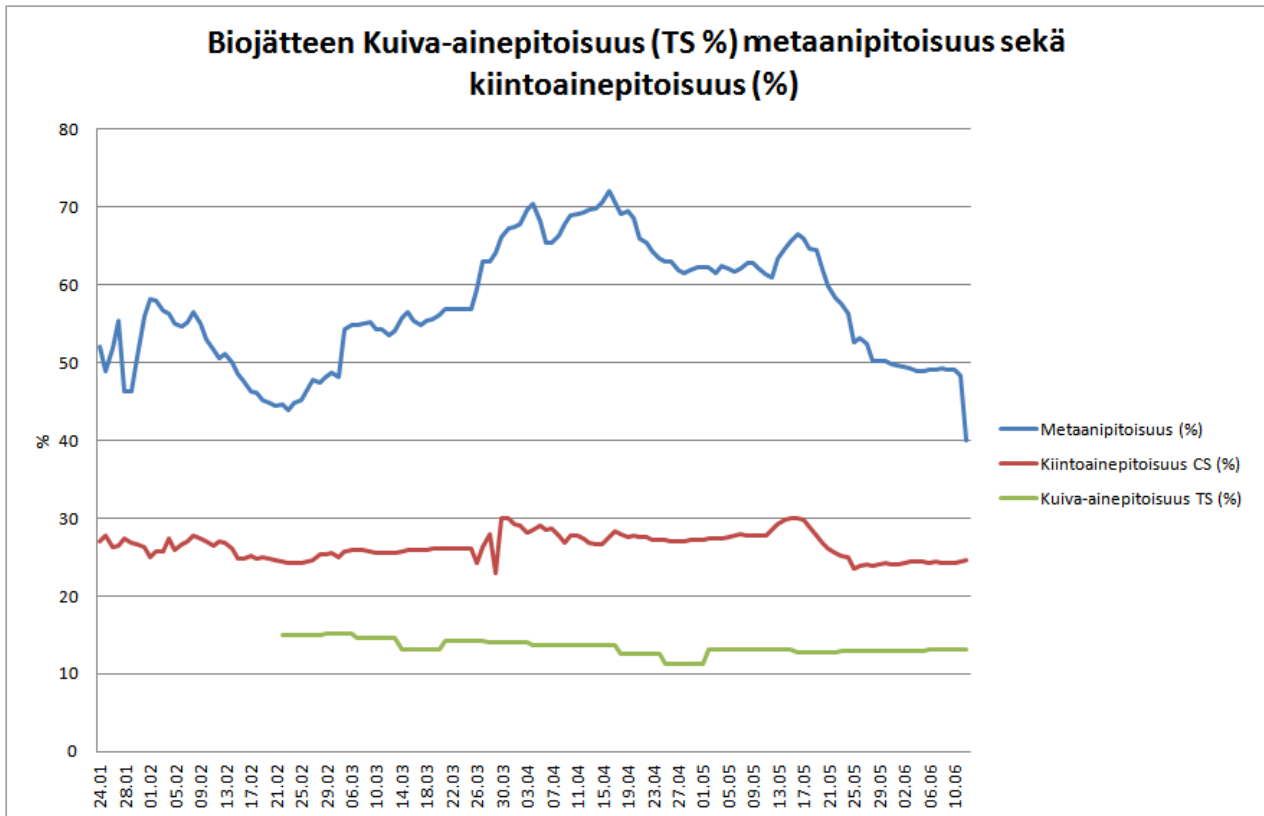
Kuva 22. Kaasun metaanipitoisuus (%), pH ja reaktorin lämpötila (°C) biojättekokeessa. Huom! pH-arvo on noin 4,5 yksikköä liian korkea. Päiväkohtaiset pH-arvot on saatu laskemalla keskiarvot päivän aikana mitatusta 48 pH-arvosta.



Kuva 23. Kaasun metaanipitoisuus (%), pH ja reaktorin lämpötila (°C) seula-alitekokeessa.

4.3. Kiintoainepitoisuus

Kiintoainepitoisuudella (SS) tarkoitetaan kiinteää ainesta, joka saadaan suodattamalla tutkittavaa materiaalia suodatinpaperin läpi (\varnothing 1,6 μ m). MetsoMCA mittari mittasi kiintoainepitoisuutta mikroaaltotekniikalla reaktorin sisällä. Mitattu kiintoainepitoisuus ei ollut verrannollinen kuiva-ainepitoisuuteen (kuva 24). Myöskään metaanipitoisuuteen ei ollut suoraa korrelaatiota.



Kuva 24. Kuiva-ainepitoisuus (%), kiintoainepitoisuus (%) ja kaasun metaanipitoisuus biojättekokeessa.

5. Johtopäätökset

Kokeen perusteella biojäte tuotti metaania suhteellisen hyvin. Myös sekajätteen seula-alite tuotti kaasua kuivasta ulkonäöstään huolimatta. Kaasusaantojen perusteella materiaalit sopivat biokaasun tuotantoon. Biokaasutus sopisi varsinkin biojätteelle, joka todettiin helposti hajoavaksi.

Kokeen aikana saatiin erilliskerätystä biojätteestä 103,7 m³ metaania tonnista tuotetta materiaalia. Kainuussa käsitellään vuodessa 7 324 tonnia Kainuun kotitalouksien, kaupan ja teollisuuden biojätettä sekä Pohjois-Karjalasta tuotavaa elintarviketeollisuuden jätettä. Tästä määrästä saataisiin biokaasutettuna 759 499 m³ metaania. Yksi kuutio metaania vastaa energia-arvoltaan suunnilleen yhtä litraa kevyttä polttoöljyä. Näistä biojätteistä on mahdollista tuottaa 30 polttoainerekallista polttoainetta vuodessa, kun yhden säiliöauton säiliötilavuus on keskimäärin 25 000 litraa.

Pakkausmateriaalit, biojätteen kompostoitumiseen tarkoitetut pussit ja biojätteeseen kuulumaton epäorgaaninen aines asettavat haasteita laitteistolle. Niiden poistaminen ennen biokaasuprosessia on välttämätöntä. Seula-alite sisältää jo lähtökohtaisesti monenlaista materiaalia, josta osa on epäorgaanista. Sen biokaasutus on ongelmallista ainakin yksinomaisena syötteenä käytettynä.

Tutkimuksessa reaktorikoetta vaikeutti vaaka-asentoinen syöttöruuvi. Sitä parempi vaihtoehto olisi rakentaa ruuvikuljetin alaviistoon asentoon, jolloin kosteampikin materiaali saataisiin syötettyä reaktoriin helpommin.

Tämäntyyppisessä täyssekoitteisessa reaktorissa raskaamman aineksen kertymistä reaktorin pohjalle on mahdotonta estää. Kompogas-tyyppinen reaktori soveltuisi todennäköisesti paremmin. Siinä massa kulkeutuu jatkuvasti eteenpäin vaakasuuntaisessa säiliössä ruuvien kuljettamana.

Hapan biojäte aiheutti huomattavaa korroosiota syöttölaitteistossa. Biojätettä hyödyntävien biokaasureaktorien suunnittelussa tulee suosia korroosiota, lämpöä ja mekaanista kulutusta kestäviä materiaalivalintoja koneiston pitkän käyttöiän takaamiseksi.

Etenkin seula-alite saattaa sisältää orgaanisia haitta-aineita ja raskasmetalleja, mikä vaikeuttaa lannoitekäyttöä. Tutkituista massoista seula-alitteessa sallittu pitoisuus ylittyi nikkelillä (MMM 24/11). Matalina pitoisuuksina joidenkin metallijäämien on todettu toimivan hivenravinteina ja pH-puskureina (Lo ym. 2009).

6. Kirjallisuus

Bolzonella D., Pavan P., Mace S. and Cecchi F. 2006: Dry anaerobic digestion of differently sorted organic municipal solid waste: a full scale experience. *Water Science & Technology*, 53, (8), 23-32

Cecchi F., Traverso P.G. & Cescon P. 1986: Anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste. Digester performance. *The Science of Total Environment*, 56, 183-197

Cecchi F., Pavan P., Mata-Alvarez J. & Vallini G. 1989: Anaerobic mesophilic digestion - Co-Composting research in Italy. *Bio-Cycle*, 30(7), 68-71

Cecchi F., Pavan P., Battistoni P., Bolzonella D. & Innocenti L. 2003: Characteristics of the OFMSW and behaviour of the anaerobic digestion process. IWA Publishing; *Biomethanization of the organic fraction of municipal solid wastes*, pp. 141-180

Davies, M. 2006: Corrosion by Ammonia. *ASM Handbook*. Volume 13C, 727-735
<http://www.asminternational.org/portal/site/www/AsmStore/ProductDetails/?vgnnextoid=8a467e0e64e18110VgnVCM100000701e010aRCRD#details> (20.6.2012)

De Baere L. & Vestraete W. 1984: High rate anaerobic composting with biogas recovery. *Biocycle*, 25, 30

Garber, W.F. 1982. Operating Experience with Thermophilic Anaerobic Digestion: *Journal (Water Pollution Control Federation)*, Vol. 54, No. 8, Conference Preview Issue, pp. 1170-1175.

Huttunen, M. J. & Kuittinen, V. 2012. Suomen biokaasurekisteri n:o 15. Tiedot vuodelta 2011. Reports and Studies in Forestry and Natural Sciences No 8. University of Eastern Finland. Faculty of Science and Forestry. School of Forest Sciences. Joensuu 2012. <http://www.biokaasuyhdistys.net/media/Biokaasulaitosrekisteri2011.pdf>

Kannisto, L. 2009. Biojäte-lieteseoksen biokaasutus kooreaktorilla. HAMK. Ammattikorkeakoulututkinnon opinnäytetyö. Bio- ja elintarviketekniikka. 42.p. http://publications.theseus.fi/bitstream/handle/10024/4696/Raportti_1.pdf?sequence=3

Kanokwan, B. 2006: Online monitoring and control of the biogas process. Institute of Environment & Resources. Technical University of Denmark.
<http://www2.er.dtu.dk/publications/fulltext/2006/MR2006-055.pdf> (31.7.2012)

Krzystek L., Ledakowicz S., Kahle H-J., and Kaczorek K. 2001: Degradation of household biowaste in reactors. *Journal of Biotechnology* , 92:103-112

Lo, H.M., Liu, M.H., Pai, T.Y., Liu, W.F., Lin, C.Y., Wang, S.C., Banks, C.J., Hung, C.H., Chiang, C.F., Lin, K.C., Chen, P.H., Chen, J.K., Chiu, H.Y., Su, M.H., Kurniawan, T.A.,

Wu, K.C., Hsieh, C.Y., Hsu, H.H., 2009: Biostabilization assessment of MSW codisposed with MSWI fly ash in anaerobic bioreactors. J. Hazard. Mater. 162, 1233–1242.

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389408008790>

Mata-Alvarez, J. 2002: Biomethanization of the Organic Fraction of the Municipal Solid Wastes. IWA Publishing, London, UK

Mechichi, T. & Sayadi, S. 2005: Evaluating process imbalance of anaerobic digestion of olive mill wastewaters. Process Biochemistry, Volume 40, Issue 1, 139-145.

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S003295920400007X>

MMM asetus 24/11. 2011.

http://www.mmm.fi/attachments/elo/newfolder/lannoiteaineet/61fAI8BFZ/MMMMa_24_11_lannoitevalmisteista_FI.PDF

Piirainen, E. 2013. Sähköpostitiedonanto 4.4.2013.

Smet, E., Langenhove, H.V. & De Bo, I. 1999: The emission of volatile compounds during the aerobic and the combined anaerobic/aerobic composting of biowaste. Atmospheric environment 33, 1295-1303.

http://ac.els-cdn.com/S135223109800260X/1-s2.0-S135223109800260X-main.pdf?_tid=0cce83c739f882c3e39151c0b01911e6&acdnat=1340171704_2ad8c4b285057246fc493c5a145434f2

Valtioneuvoston asetus kaatopaikoista 2.5.2013.

<http://www.ym.fi/download/noname/%7B58DCC4AA-589A-4B7B-B7C4-8FFDBBF3524E%7D/39738>

Valtioneuvoston asetus jätteistä annetun valtioneuvoston asetuksen muuttamisesta 2.5.2013

<http://www.ym.fi/download/noname/%7B282AF83E-5C02-4ADE-BBB5-3D00FC53DAEF%7D/39737>

LIITE 1

syöte	TS % *	VS%*	pH**	til.paino ** g/l	N _{tot} * g/kg ka	NH ₄ - N* g/kg ka	N _{liuk} * g/kg ka	P _{tot} ** g/kg ka	P _{liuk} ** g/kg ka	K _{tot} ** g/kg ka	K _{liuk} ** g/kg ka	Mg ** g/kg ka	Ca** g/kg ka	B** mg/kg ka	S** g/kg ka	Al** g/kg ka	Fe** g/kg ka	Cu** mg/kg ka	Mn** mg/kg ka	Zn** mg/kg ka	Cr** mg/kg ka	Ni** mg/kg ka	Pb** mg/kg ka	Cd** mg/kg ka	As** mg/kg ka	Hg** mg/kg ka	
ympäri 1	16,98	14,1																									
biojäte	29,1	24,6	3,99	946	22,89	1	6,84	3,18	1,44	9,31	7,36		12,03		2,17	0,93	0,73	2,6	37,13	39,96	1,5	4,41	0,99	0,06	0,33	0,05	
biojätteen käsittelyjäännös = ympäri 2	13,1	10,44	8,3	1073	56,1	28,3	33,2	7,2	1,4	29,6	30,2	5,0	15,0	57,0													5,0
seula-alite	45,9	31,8	7,5	228	16,5	2,3	4,7	2,6	0,1	7,5	6,4	3,9	35,9	91,0			2,9										3,9
seula-alitteen käsittelyjäännös	20,45	13,18	8,09		36,48	20,68	26,16	6,22	0,90	19,46	15,40	5,57	42,10	147,00	7,66	6,01	14,28	146,75	399,51	529,58	95,40	114,57	96,33	0,36	3,89	0,63	
hevosenlanta	26,43	24,7	7,32	271	11,13	0,04	3,07	4,27	2,31	8,22	7,22		4,3		1,24	0,13	0,27	29,97	97,83	84,44	2,6	7,74	0,93	0,06	0,34	0,015	

*MTT Kotieläintuotannon tutkimuksen laboratorio

**MTT Kasvintuotannon tutkimuksen laboratorio

LIITE 2

MTT:n laboratorioden menetelmäviitteet

Kotieläintuotannon tutkimuksen laboratorio:

TS ja VS tehdään standardin SFS 3008 mukaan (Finnish Standard Association, 1990).

TKN was analysed according to Kjeldahl method 984.13 using Foss Kjelttec 2400 Analyzer Unit (Foss Tecator AB, Höganäs, Sweden) and NH₄-N according to McCullough (1967).

Finnish Standard Association 1990. SFS 3008, Determination of total residue and total fixed residue in water, sludge and sediment. Finnish Standard Association, Helsinki, Finland.

McCullough, H. 1967. The determination of ammonia in whole blood by direct colorimetric method. Clinica Chimica Acta 17: 297-304.

Kasvintuotannon tutkimuksen laboratorio:

Leco

Hiilen ja typen määrittäminen perustuu Dumas menetelmään, jossa näyte poltetaan hapessa korkeassa lämpötilassa. Hiilen määrittäminen perustuu vapautuneen hiilidioksidin absorboimaan infrapunavaloon ja typen määrittäminen typpikaasun lämmönjohtavuuteen. Kuiva näyte punnitaan näyteastiaan ja siirretään CN analysaattoriin, joka mittaa automaattisesti hiilen ja typen tai jommankumman. Vuonna 2012 näytteet on mitattu Leco CN-2000 analysaattorilla, vuonna 2013 Leco TruMac CN –analysaattorilla. Menetelmä on akkreditoitu.

Vesiuutto 1:5

Liukoinen K ja P. Vesiuutto 1:5 1 h ravistelu, sentrifugointi ja suodatus, mittaus ICP:llä.

Kuningasvesiuutto

Menetelmä perustuu standardeihin SFS-ISO 11466 Soil quality. Extraction of trace elements soluble in aqua regia ja EN 13650 Soil improvers and growing media – Extraction of aqua regia soluble elements.

Punnitaan noin 1 g näytettä keittopulloon ja kostutetaan se vedellä. Lisätään kuningasvesi ja annetaan seisoa yön yli. seuraavan päivän keitetään 2 h, jäädytetään ja siirretään mittapulloon.

Alkuaineet mitataan ICP-OES:lla (plasmaemissiospektrometrisesti). Elohopea mitataan elohopea-analysaattorilla:

After Aqua Regia digestion:

Mercury was measured by Mercury Analyzer (Varian M-6000A). The technique is based on cold vapour atomic absorption spectrometry. Mercury was reduced to elemental form with stannous chloride solution and the mercury vapor was lead (nitrogen as carrier gas) into absorbance cell for the measurement of mercury.

Calibration standards were prepared into dilute Aqua Regia solution.

ICP mittauksille ei ole viitettä, muuta kuin laitevalmistajien ohjeet.

Kuiva-aine

Kuiva-aine tehdään 105 astetta yön yli.

Kainuun jätehuollon kuntayhtymä, Ekokymppi
Eero Piirainen
Viestitie 2
87700 Kajaani

BIOJÄTTEEN BIOHAJOAVUUSTESTAUS

1. Tausta

Tehtävänä oli tutkia Ekokymppin biojätenäytteestä biohajoavuus.

Biohajoavuus kuvaa miten hyvin mikro-organismit kykenevät hajottamaan jonkin materiaalin sisältämää orgaanista ainesta kohtuullisessa ajassa.

2. Materiaali ja menetelmä

2.1 Materiaali

Tutkittavana materiaalina oli Ekokympista 15.2.2012 otettu biojätenäyte.

2.2 Menetelmä

Biohajoavuus määritettiin orgaanisen aineen biohajoavuutena 28 vuorokauden aikana hapellisissa ja runsaasti ravinteita sisältävissä olosuhteissa tapahtuvana biologisena hapenkulutuksena (BOD) suhteessa aineen kemialliseen hapenkulutukseen (COD_{Cr}) /1/. Näytteen biokemiallisesta hapenkulutuksesta vähennettiin testin aikana nollanäytteen hapenkulutus. Siirrosliuoksena käytettiin kunnallisen jätevedenpuhdistamon jätevettä. Vertailuaineena käytettiin etyleeniglykolia. Jokaisesta näytteestä tehtiin vähintään kaksi rinnakkaismäärittystä.

2.3 Näytteen esikäsittely

Näyte seulottiin <12 mm ennen biohajoavuus- ja COD_{Cr}- määrittystä. COD_{Cr}-määrittystä varten näyte esikäsiteltiin lisäksi kuivaamalla sen alle 40 °C:ssa ja murskaamalla koko näyte < 2 mm.

3. Tulosten arviointi

Materiaalia luokitellaan nopeasti biologisesti hajoavaksi, jos sen biohajoavuus ylittää 60 % 10 vuorokauden kuluessa hajoamisen alkamisesta, joksi katsotaan hetki, jolloin 10 % aineesta on hajonnut (ns. 10-päivän ikkuna).

Nopeasti biohajoava luokiteltu näyte hajoa luonnossa biologisesti helposti ja täydellisesti hiilidioksidiksi, vedeksi, biomassaksi ja muihin epäorgaanisiksi aineiksi, kuten NH₃.

Jos materiaalia ei luokitella nopeasti biohajoavaksi, tämä ei välttämättä tarkoita että kemikaali ei hajoa lainkaan sopivissa ympäristöolosuhteissa. Monet tutkijat pitävät biohajoavuusarvoa 30% jonkinlaisena ehdottoman kriittisenä biohajoavuuden kynnsarvona orgaanisen aineksen biohajoamisen kannalta. Kynnsarvon 30% ylittävillä arvoilla voidaankin olettaa, että tarpeellisen puhdistustehokkuuden kannalta riittävä aineksen hajoaminen on saavutettavissa biologisilla käsittelymenetelmillä /3, 4/.

Huono biohajoavuus (< 30%) johtuu pääosin kahdesta tekijästä, mikrobien toimintaa häiritsevistä ja heikentävistä toksisista yhdisteistä sekä monimutkaisista suuren molekyylipainon omaavista yhdisteistä. /3/

4. Tulokset

Tutkitun materiaalin kemiallinen hapenkulutus COD_{Cr} oli 1403 mg O₂/g ka. Biohajoavuus (n=1) oli 81 % COD_{Cr}:sta vastaavasti, mikä osoittaa, että biojäte on helposti biohajoava, sillä sen biohajoavuus oli yli 60 % 10-päivän ikkunan jälkeen (OECD 301F). Näytteestä on tehty lisäksi 5 rinnakkaismäärittäystä erillä näyteannoksilla, mutta näyteannokset olivat testin kannalta liian suuria ja tulokset piti sen takia hylätä. Biohajoavuuskokeen kuvaajat on esitetty liitteessä 1 ja 2 sekä taulukossa 1.

Taulukko 1. Ekokymppin 15.2.2012 otetun biojätenäytteen sekä vertailuaineen etyleeniglykolin biohajoavuustulokset.

Testisuure	Ekokymppin biojäte (otettu 15.2.2012)	etyleeniglykoli (vertailuaine)
COD _{Cr} (mg O ₂ /g ka)	1403	1289
Akklimaatioaika (d)	0,7	2,0
k (% BOD/d)*	7,7	9,5
% BOD/10d	70	75
% BOD/28d	81	86

*biohajoavuuden reaktionopeusvakio 10-päivän ikkunassa.

5. Johtopäätökset

Tutkittu biojäte (otettu 15.2.2012) luokitellaan standardin OECD 301F mukaan nopeasti biologisesti hajoavaksi.

Oulu, 20.3.2012



Sandra van der Veen, BSc
Envitop Oy

KIRJALLISUUS

1. OECD guidelines for testing of chemicals, OECD 301F, Readily biodegradability, manometric respirometry; July 1992.
2. Revised introduction to the OECD guidelines for testing of Chemicals, section 3, part 1: principles and strategies related to the testing of degradation, of organic chemicals, March 2006
3. Juha Korhonen, Sellu- ja paperiteollisuuden prosessi- ja jätevesien biohajoavuus. Prosessi- ja ympäristötekniikan osasto. Kandidaatintyö 199, 2011
4. Jamil T S, Ghaly M Y, El-Seesy I E, Souaya E R & Nasr R A (2011) A comparative study among different photochemical oxidation processes to enhance the biodegradability of paper mill wastewater. Journal of Hazardous Materials, 185, (1), s.353-358. ISSN 0304-3894.

LIITEET

1. Ekokymppi, biojätenäytteen biohajoavuus ajan funktiona (testin alkamispäivämäärä 17.2.2012)





Vipuvoimaa
EU:lta
2007-2013

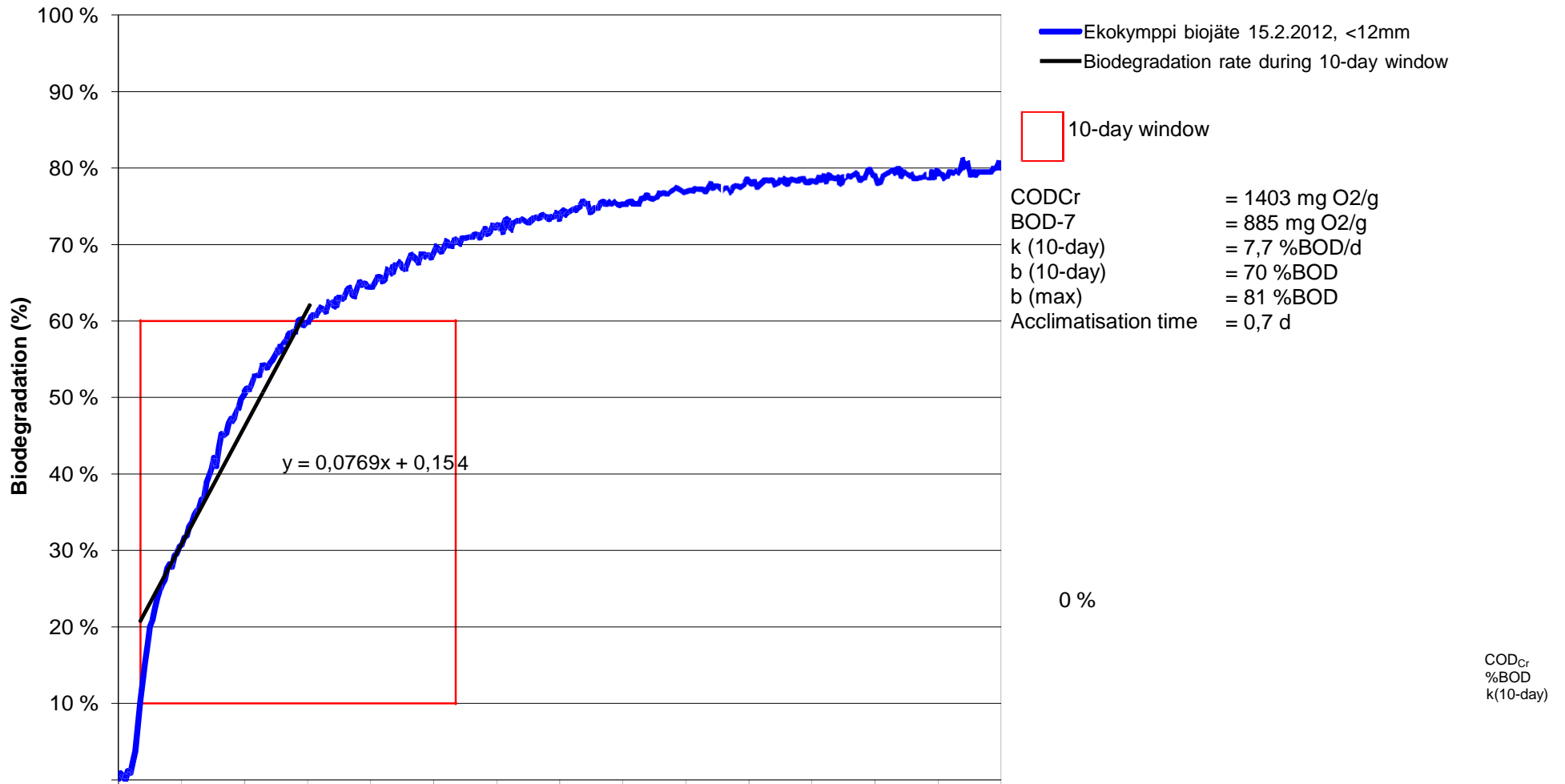
2. Vertailuaineen biohajoavuus ajan funktiona (testin alkamispäivämäärä 17.2.2012)



OECD301F BIOHAJOAVUUSTESTI

Ekokymppi biojäte 15.2.2012, < 12mm

Alku pvm: 17.2.2012



- = Chemical Oxygen Demand (mg O₂/ g dw.)
- = % share of Biological Oxygen Demand (BOD) from COD
- = Slope during 10-day window (%BOD per day)
- = Biodegradation at the end of the 10-day window (%BOD)
- = Maximal biodegradation (%BOD)
- = Time needed for microorganismen for acclimatisation to the medium (lag-phase)

-
d
a
y
)
b
(
m
a
x
)
A
c
c
l
i
m
.
t
i
m
e

0 2 4 6 8 10 12 14 16 18 20 22 24 26 28

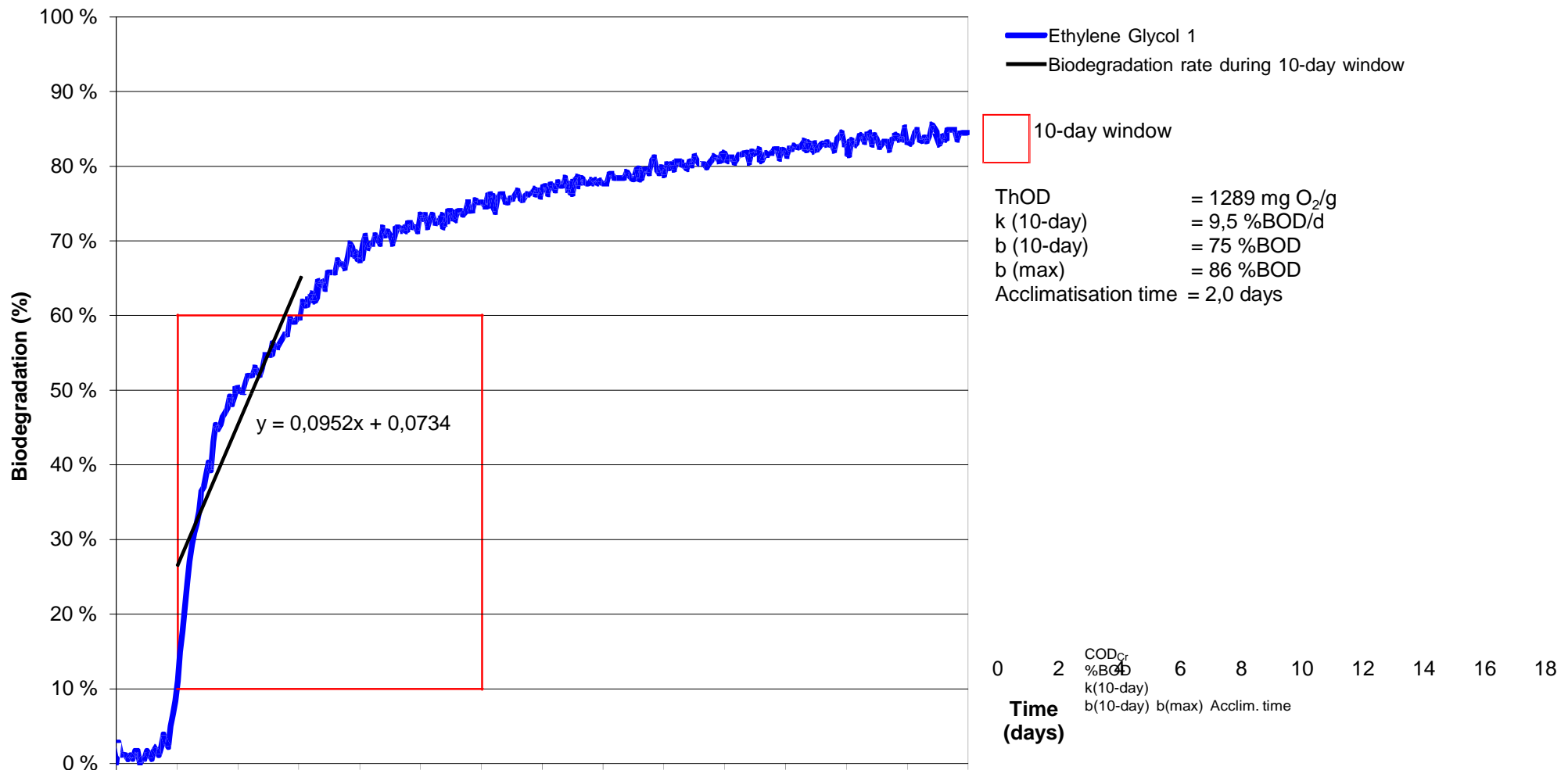
**Time
(day
s)**

OECD301F BIOHAJOAVUUSTESTI

Etyleeniglykoli (vertailuaineena)

Alku pvm: 17.2.2012

LIITE 2



20.3.2012



Vipuvoimaa
EU:lta
2007-2013

= Chemical
Oxygen Demand
(mg O₂/ g dw.)
= % share of
Biological Oxygen
Demand (BOD)
from COD
= Slope during
10-day window
(%BOD per day)
= Biodegradation
at the end of the
10-day window
(%BOD)
= Maximal
biodegradation
(%BOD)
= Time
needed for
microorga-
nismen for
acclimatisa-
tion to the
medium
(lag-
phase)

Kainuun jätehuollon kuntayhtymä, Ekokymppi
Eero Piirainen
Viestitie 2
87700 Kajaani

BIOJÄTTEEN SEULA-ALITTEIDEN BIOHAJOAVUUSTESTAUS

1. Tausta

Tehtävänä oli tutkia kahdesta Ekokymppin biojätteen seula-alitenäytteistä biohajoavuus.

Biohajoavuus kuvaa miten hyvin mikro-organismit kykenevät hajottamaan jonkin materiaalin sisältämää orgaanista ainesta kohtuullisessa ajassa.

2. Materiaali ja menetelmä

2.1 Materiaali

Tutkittavana materiaalina oli Ekokympistä 17.9.2012 saapunut biojätteen seula-alitenäytteet jolla oli tunnukset "bioalite tuore" sekä "bioalite vanha".

2.2 Menetelmät

Biohajoavuus määritettiin orgaanisen aineen biohajoavuutena 28 vuorokauden aikana hapellisissa ja runsaasti ravinteita sisältävissä olosuhteissa tapahtuvana biologisena hapenkulutuksena (BOD) suhteessa aineen kemialliseen hapenkulutukseen (COD_{Cr}). Näytteen biokemiallisesta hapenkulutuksesta vähennettiin testin aikana nollanäytteen hapenkulutus. Siirrosliuoksena käytettiin kunnallisen jätevedenpuhdistamon jätevettä. Vertailuaineena käytettiin etyleeniglykolia. Jokaisesta näytteestä tehtiin vähintään kaksi rinnakkaismääritystä.

Näytteistä tutkittiin lisäksi epäorgaaninen kokonaishiilipitoisuus (TIC) ja orgaaninen kokonaishiilipitoisuus (TOC) menetelmällä EN 13137 Eurofins Umwelt Ost GmbH akkreditoidussa laboratoriossa Saksassa. TOC-pitoisuudesta laskettiin näytteiden teoreettinen kokonaishiilidioksidimäärä (ThCO₂). BOD:stä laskettiin vapautuneet hiilidioksidimäärät ja niistä biohajoavuus % (CO₂/ThCO₂):na biohajoavuustestin aikana.

2.3 Näytteen esikäsittely

Koska näytteet olivat epähomogeenisia ja raekoko vaihteleva, näytteet murskattiin ennen kuin ne toimitettiin Envitop Oy:n laboratorioon. Näytteet seulottiin <12 mm ennen biohajoavuus- ja COD_{Cr}-määrittystä. COD_{Cr}-määrittystä varten näyte esikäsiteltiin lisäksi kuivaamalla sen alle 40 °C:ssa ja murskaamalla koko näyte < 2 mm.

3. Tulosten arviointi

Materiaalia luokitellaan nopeasti biologisesti hajoavaksi, jos sen biohajoavuus ylittää 60 % 10 vuorokauden kuluessa hajoamisen alkamisesta, joksi katsotaan hetki, jolloin 10 % aineesta on hajonnut (ns. 10-päivän ikkuna). Nopeasti biohajoava luokiteltu näyte hajoa luonnossa biologisesti helposti ja täydellisesti hiilidioksidiksi, vedeksi, biomassaksi ja muihin epäorgaanisiksi aineiksi, kuten NH₃.

Jos materiaalia ei luokitella nopeasti biohajoavaksi, tämä ei välttämättä tarkoita että kemikaali ei hajoa lainkaan sopivissa ympäristöolosuhteissa. Monet tutkijat pitävät biohajoavuusarvoa 30% jonkinlaisena ehdottoman kriittisenä biohajoavuuden kynnsarvona orgaanisen aineksen biohajoamisen kannalta. Tässä tapauksessa puhutaan *primäärisestä biohajoavuudesta*.

Huono biohajoavuus (alle 30%) johtuu pääosin kahdesta tekijästä, mikrobien toimintaa häiritsevistä ja heikentävistä toksisista yhdisteistä sekä monimutkaisista suuren molekyyllipainon omaavista yhdisteistä.

4. Tulokset

OECD 301 F biohajoavuus

Tutkittujen näytteiden "bioalite tuore" ja "bioalite vanha" kemiallinen hapenkulutus COD_{Cr} oli 701 ja 555 mg O₂/g ka (n=3) ja maksimi biohajoavuus oli 60 % ja 56 % COD_{Cr}:sta vastaavasti.

OECD 301F-menetelmän mukaan, materiaaleja ei luokitella helposti biologisesti hajoavaksi, sillä niiden biohajoavuus 10-päivän ikkunan jälkeen oli alle 60 %BOD/10d (OECD 301F). Biohajoavuuskokeiden kuvaajat on esitetty liitteissä 1 - 3 sekä taulukossa 1.

Taulukko 1. Ekokympin biojätteen seula-alitenäytteiden "bioalite tuore" (näytetunnus 98/12) ja "bioalite vanha" (99/12) sekä vertailuaineen etyleeniglykolin biohajoavuustulokset OECD301F-menetelmän mukaisesti (näytteiden saapumispvm. 17.9.2012).

Testisuure	bioalite tuore (98/12)	bioalite vanha (99/12)	etyleeniglykoli (vertailuaine)
kemiallinen hapenkulutus COD _{Cr} (mg O ₂ /g)	701 ± 147 (n=3)	555 ± 42 (n=3)	1289
Akkliimaatioaika (d)	1,2 – 1,8 (n=3)	1,9 – 2,1 (n=3)	3,8 – 3,9 (n=2)
k (% BOD/d) *	3,4 – 4,0 (n=3)	3,0 – 3,7 (n=3)	9,2 – 13,7 (n=2)
% BOD/COD 10d	49%	42%	74%
% BOD/COD 28d	60%	56%	84%

*biohajoavuusnopeus 10-päivän ikkunassa.

Hiilidioksidin vapautuminen 28 vuorokaudessa

Tutkittujen näytteiden "bioalite tuore" ja "bioalite vanha" orgaaninen kokonaishiilipitoisuus (TOC) oli 35,5 % (1301 mg CO₂/g ka) ja 39,8 % (1459 mg CO₂/g ka), vastaavasti (liite 4). Hiilidioksidin kautta laskettu biohajoavuus 28 vuorokaudessa oli 44 % (CO₂/ThCO₂) ja 28 % (CO₂/ThCO₂).

Vapautuneet hiilidioksidimäärät oli 578 ja 414 mg CO₂/g ka. Biohajoavuuskokeiden kuvaajat on esitetty liitteissä 1 - 3 sekä taulukossa 2.

Taulukko 2. Ekokympin biojätteen seula-alitenäytteiden "bioalite tuore" (näytetunnus 98/12) ja "bioalite vanha" (99/12) sekä vertailuaineen etyleeniglykolin hiilidioksidin vapautumista biohajoavuustestin aikana (28d).

Testisuure	bioalite tuore (98/12)	bioalite vanha (99/12)	etyleeniglykoli (vertailuaine)
kuiva-ainepitoisuus (%)	58,1%	60,3%	-
orgaaninen kokonaishiili (TOC) (% ka)	35,5%	39,8%	38,7%
epäorgaaninen kokonaishiili (TIC) (% ka)	0,3%	0,3%	-
ThCO ₂ (mg/g ka)	1301	1459	1419

% CO ₂ /ThCO ₂ 28d	44%	28%	104%
vapautunut CO ₂ 28d (mg CO ₂ /g ka)	578	414	1472

5. Johtopäätökset

Tutkitun "*bioalite tuore*"-materiaalin kemiallinen hapenkulutus COD_{Cr} oli 701 mg O_2/g ka ja kokonaisorgaaninen hiilipitoisuus (TOC) 35,5 %. Biohajoavuus oli 60 % BOD/COD_{Cr} :sta ja 44 % $CO_2/ThCO_2$:sta. Testin aikana (28d) vapautui 578 mg CO_2/g kuiva-ainetta. Materiaalia ei luokitella standardin OECD 301F mukaan helposti biologisesti hajoavaksi.

Tutkitun "*bioalite vanha*"-materiaalin kemiallinen hapenkulutus COD_{Cr} oli 555 mg O_2/g ka ja kokonaisorgaaninen hiilipitoisuus (TOC) 39,8 %. Biohajoavuus oli 56 % COD_{Cr} :sta ja 28 % $CO_2/ThCO_2$:sta. Testin aikana (28d) vapautui 414 mg CO_2/g kuiva-ainetta. Materiaalia ei luokitella standardin OECD 301F mukaan helposti biologisesti hajoavaksi.

Hapellisissa, runsaasti ravinteita sisältävissä ja riittävän kosteissa ympäristöolosuhteissa, molemmat materiaalit hajoavat osittain biologisesti eli n.s. primäärinen biohajoavuus on mahdollista.

Oulu, 29.11.2012



Sandra van der Veen, BSc
Envitop Oy

KIRJALLISUUS

- OECD guidelines for testing of chemicals, OECD 301F, Readily biodegradability, manometric respirometry; July 1992.
- OECD, Revised introduction to the OECD guidelines for testing of Chemicals, section 3, part 1: principles and strategies related to the testing of degradation, of organic chemicals, March 2006
- Jamil T. S., Ghaly M. Y., El-Seesy I. E., Souaya E. R. & Nasr R. A. (2011) A comparative study among different photochemical oxidation processes to enhance the biodegradability of paper mill wastewater. Journal of Hazardous Materials, 185, (1), s.353-358. ISSN 0304-3894.
- Korhonen, J., Sellu- ja paperiteollisuuden prosessi- ja jätevesien biohajoavuus. Prosessi- ja ympäristötekniikan osasto. Kandidaatintyö 199, 2011

LIITEET

1. Ekokymppi, *bioalite tuore*-näytteen biohajoavuus ajan funktiona (testin alkamispäivämäärä 25.9.2012)
2. Ekokymppi, *bioalite vanha*-näytteen biohajoavuus ajan funktiona (testin alkamispäivämäärä 25.9.2012)
3. Vertailuaineen biohajoavuus ajan funktiona (testin alkamispäivämäärä 25.9.2012)





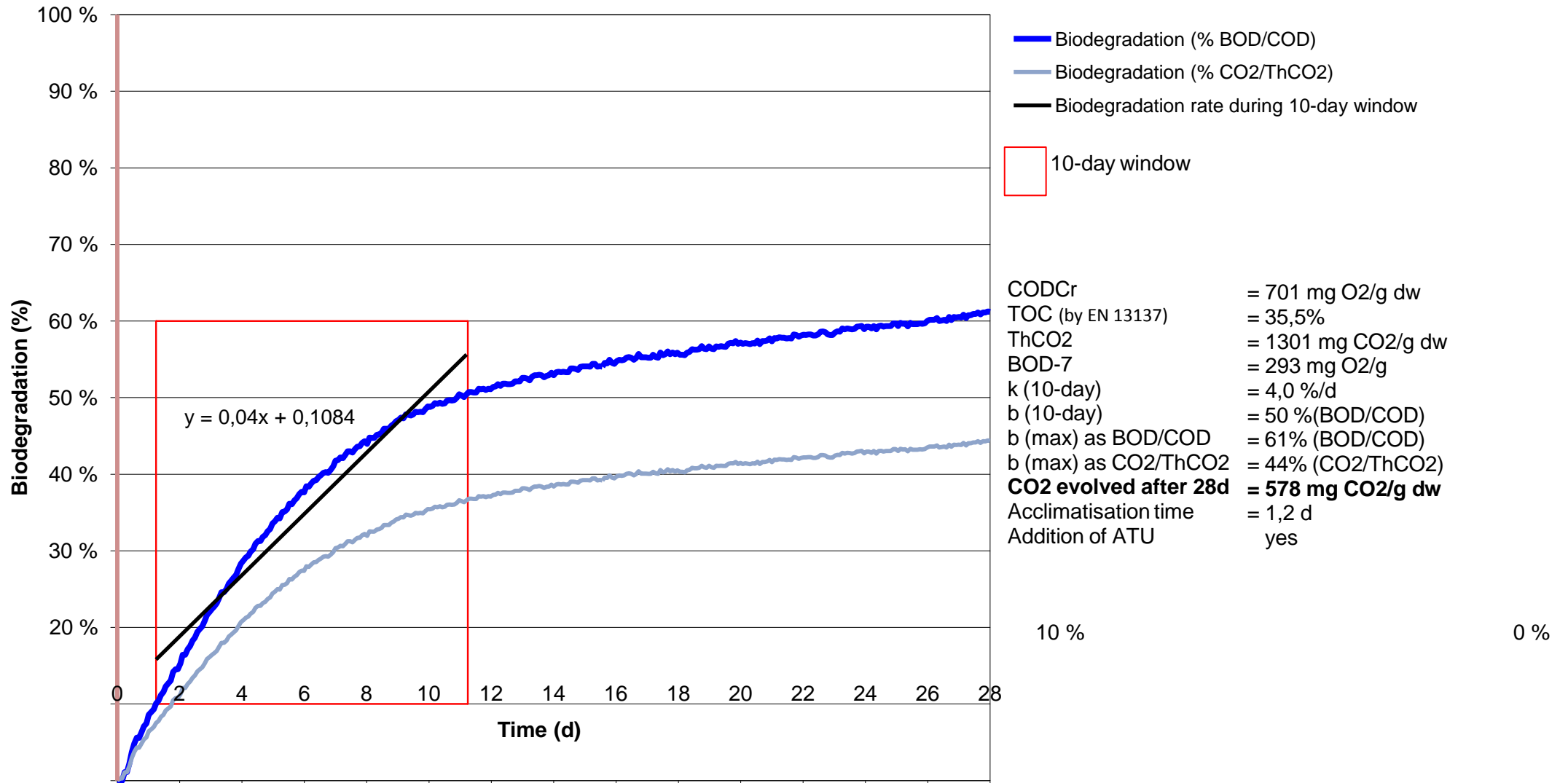
Vipuvoimaa
EU:lta
2007-2013

4. Eurofins Scientific Finland Oy, tutkimustodistus AR-12-FN-002222-01, 6.11.2012 (tuore)
5. Eurofins Scientific Finland Oy, tutkimustodistus AR-12-FN-002223-01, 6.11.2012 (vanha)



OECD301F biohajoavuustestaus

näyte: Ekokymppi, Bioalite tuore
alku pvm: 25.9.2012





Vipuvoimaa
EU:lta
2007-2013

C
O
D_r
T
O
C
T
h
C
O
2
B
O
D
k(10-
day)
b(10-
day)
b(max)
Acclim
. time

ATU

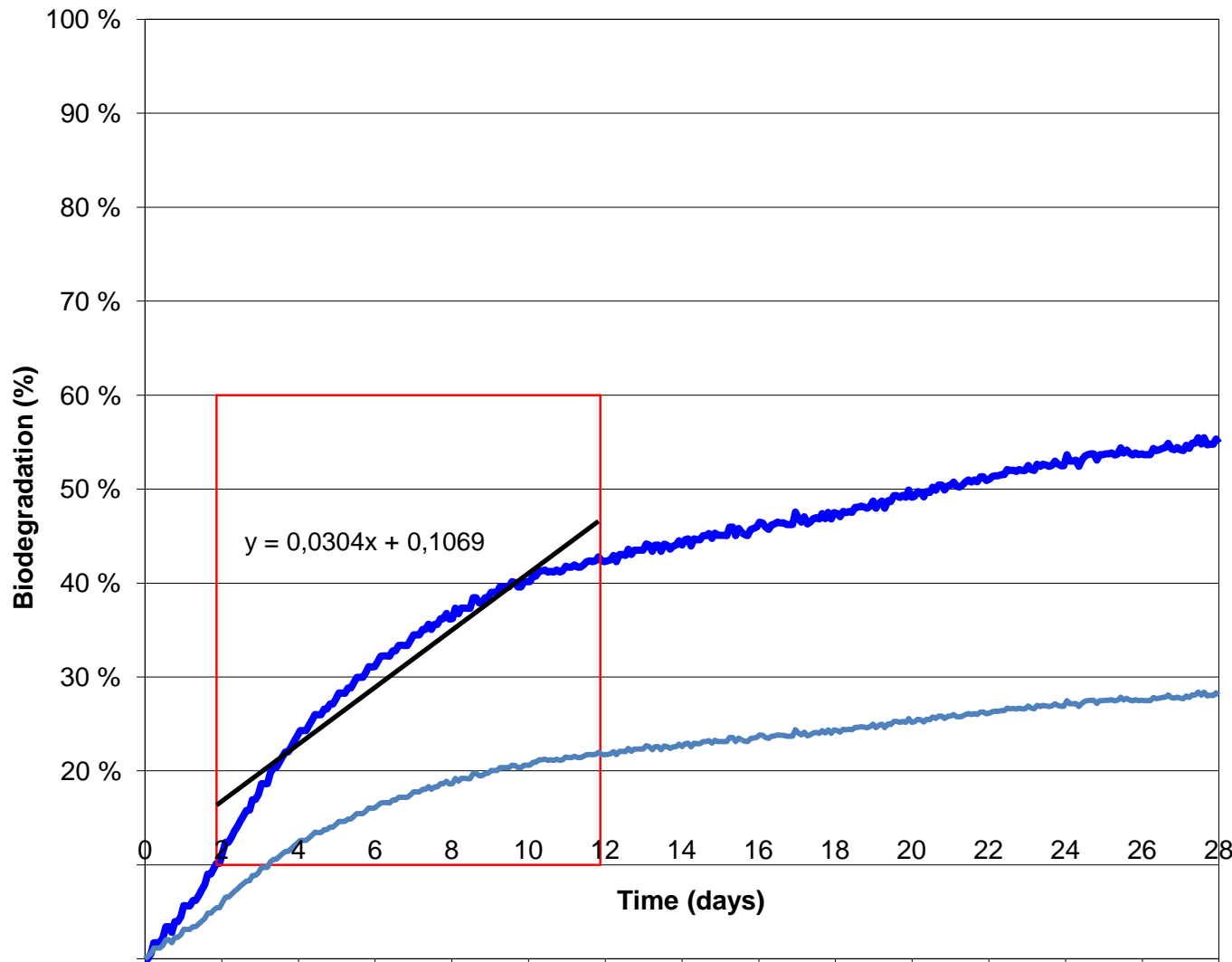
= Chemical Oxygen Demand (mg O₂/ g dw.)
= Total Organic Carbon content (%)
= Theoretical carbond dioxide content (mg CO₂/g dw)
= Biological Oxygen Demand (mg O₂/g dw)
= Slope during 10-day window (%BOD per day)
= Biodegradation at the end of the 10-day window (%BOD)
= Maximal biodegradation (%BOD/COD or % CO₂/ThCO₂)
= Time needed for microorganismen for acclimation to the medium (lag-phase)
= Allylthiourea as nitrification inhibitor

0 2 4 6 8 10 12 14 16 18 20 22 24 26 28

Time (d)

OECD301F biohajoavuustestaus

näyte: Ekokymppi, Bioalite vanha
alku pvm: 25.9.2012



- Biodegradation, % BOD/COD
- Biodegradation, % CO₂/ThCO₂
- Biodegradation rate during 10-day window
- 10-day window

CODCr	= 555 mg O ₂ /g
TOC (by EN 13137)	= 39,8%
ThCO ₂	= 1459 mg CO ₂ /g ka
BOD-7	= 191 mg O ₂ /g
k (10-day)	= 3,0 %/d
b (10-day)	= 43 %(BOD/COD)
b (max) as BOD/COD	= 55 %(BOD/COD)
b (max) as CO ₂ /ThCO ₂	= 28 % (CO ₂ /ThCO ₂)
CO₂ evolved after 28d	= 414 mg CO₂/ g dw
Acclimatisation time	= 1,9 d
Addition of ATU	yes

10 %

0 %



Vipuvoimaa
EU:lta
2007-2013

C
O
D
Cr
T
O
C
T
h
C
O
2
B
O
D
k(10-
day)
b(10-
day)
b(max)
Acclim
.time

ATU

= Chemical Oxygen Demand (mg O₂/ g dw.)
= Total Organic Carbon (%)
= Theoretical carbon dioxide content (mg CO₂/g dw)
= Biological Oxygen Demand (BOD)
= Slope during 10-day window (%BOD per day)
= Biodegradation at the end of the 10-day window (%BOD)
= Maximal biodegradation (%BOD/COD or %CO₂/ThCO₂)
= Time needed for microorganismen for acclimatization to the medium (lag-phase)
= Allylthiourea as nitrification inhibitor

0 2 4 6 8 10 12 14 16 18 20 22 24 26 28

Time (days)



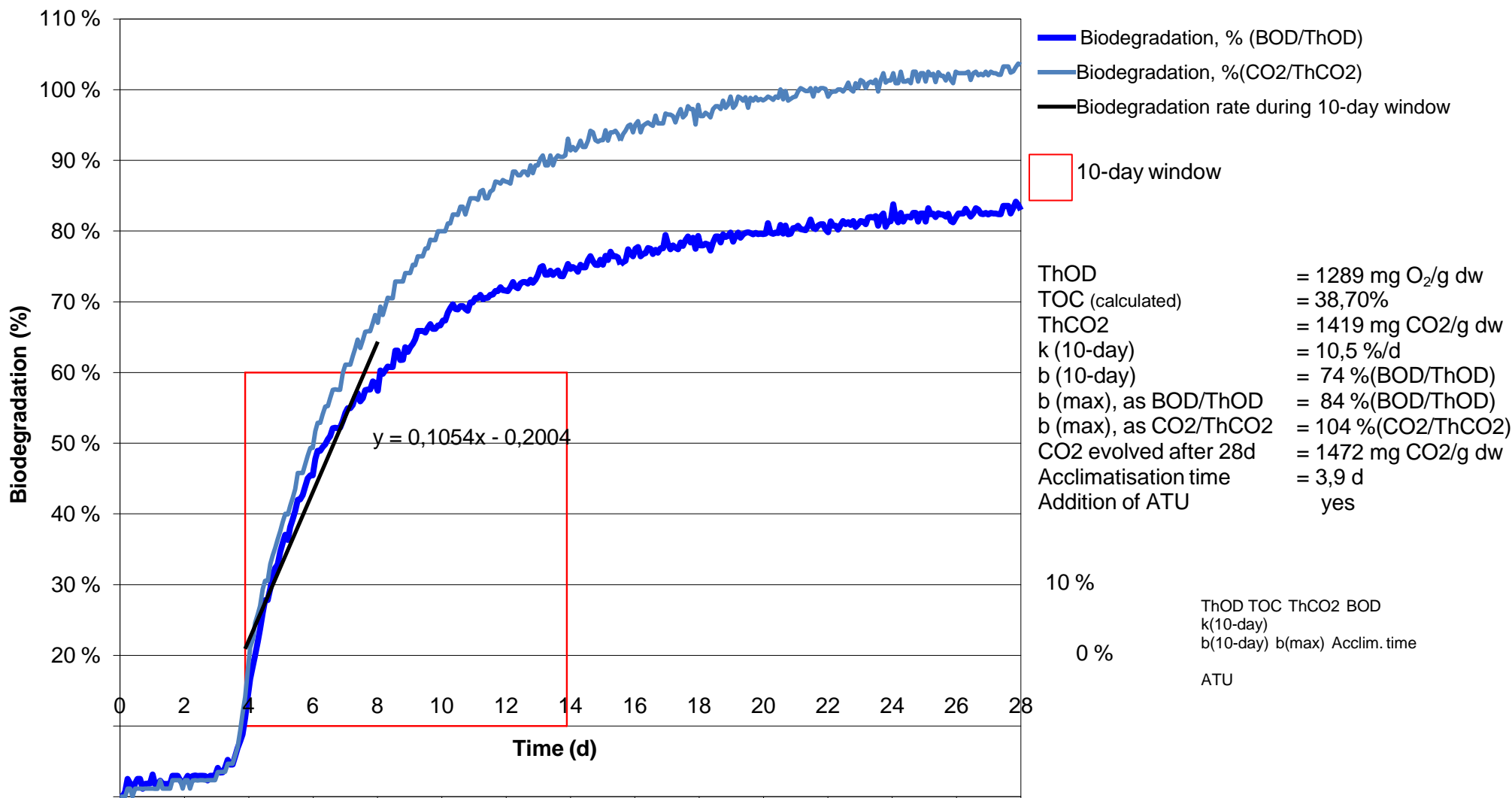
ENVITOP

OECD 301F biohajoavuustestaus

Etyleeniglykoli (kontrollinäyte)

alku pvm: 25.9.2012

LIITE 3





Vipuvoimaa
EU:lta
2007-2013

= Theoretical
Oxygen Demand
(mg O₂/ g dw.)
= Total Organic
Carbon (%)
= Theoretical
carbond dioxide
content (mg
CO₂/g dw)
= Biological
Oxygen Demand
(BOD) (mg O₂/g
dw)
= Slope during
10-day window
(%BOD per day)
= Biodegradation
at the end of the
10-day window
(%BOD)
= Maximal
biodegradation
(%BOD)
= Time
needed
for
microor
ganism
en for
acclima
tisation
to the
medium
(lag-
phase)
= Allylthiourea as
nitrification
inhibitor

0 2 4 6 8 10 12 14 16 18 20 22 24 26 28

Time (d)

Envitop Oy
Sandra van der Veen
Riihitie 5
90240 Oulu

Tutkimustodistus
I21PQ1b1
Todistus: AR-12-FN-002222-01

Asiakaskoodi: FN0000141

Näyttenumero: 494-2012-00003224
Näyte: 98/12 (tuore)
Näytteenottopaikka:
Näyte-erän tunnistus: 1015-2012-03 /Sandra van der Veen
Näyte-erän ottaja:
Näyte-erän ottopäivä:

Näytteet vastaanotettu: 06.11.2012

Tutkimus	Tulos	Yksikkö	U	Menetelmä	Laboratorio
(a) AN01C	Kuiva-ainepitoisuus	58.1	%	EN 15414-2	EUDEFR
(a) JE02M	Epäorgaaninen kokonaishiili (TIC)	0.3	% ka	EN 13137	EUDEFR
(a) AN01D	Orgaaninen kokonaishiili (TOC)	35.5	% ka	EN 13137	EUDEFR

(a) = Akkreditoitu menetelmä

U = Laajennettu mittausepävarmuus, k=2

Laboratoriolyhenteet

EUDEFR - Eurofins Umwelt Ost GmbH (Freiberg), GERMANY - DIN EN ISO/IEC 17025:2005 D-PL-14081-01-00

Tiedoksi:
Sandra van der Veen

Tampere 21.11.2012
Anni-Kaisa Kurri
ASM, Kemisti
+358 3 230 6501

Asiakirjojen osittainen kopioiminen on kielletty. Testaustulos koskee vain tutkittua näytettä. Lausunto ei kuulu akkreditoinnin piiriin. Akkreditoitujen menetelmät on arvioitu tutkimuksen suorittaneen laboratorion oman maan akkreditointielimen toimesta. Tämä tutkimustodistus on luotu sähköisesti ja se on tarkastettu ja hyväksytty. Menetelmän mittausepävarmuus ei koske määritysrajan alapuolelle jääviä tuloksia.

Sivu 1/1

Eurofins Scientific Finland Oy

Hatanpääkatu 3 A
33900 Tampere
Finland

Y-tunnus 1514462-1
www.eurofins.fi
Environment@eurofins.fi
ResultsEnvironment@eurofins.fi
p. 03 230 6504



Vipuvoimaa
EU:lta
2007-2013

Vuoriko

Tiedoksi:
Sandra van der Veen

Tampere 21.11.2012
Anni-Kaisa Kurri
ASM, Kemisti
+358 3 230 6501

Asiakirjojen osittainen kopioiminen on kielletty. Testaustulos koskee vain tutkittua näytettä. Lausunto ei kuulu akkreditoinnin piiriin. Akkreditoitujen menetelmät on arvioitu tutkimuksen suorittaneen laboratorion oman maan akkreditointielimen toimesta. Tämä tutkimustodistus on luotu sähköisesti ja se on tarkastettu ja hyväksytty. Menetelmän mittausepävarmuus ei koske määritysrajan alapuolelle jääviä tuloksia.

Sivu 1/1

Eurofins Scientific Finland Oy

Hatanpääkatu 3 A
33900 Tampere
Finland

Y-tunnus 1514462-1
www.eurofins.fi
Environment@eurofins.fi
ResultsEnvironment@eurofins.fi
p. 03 230 6504

Envitop Oy
Sandra van der Veen
Riihitie 5
90240 Oulu

Tutkimustodistus
I21PR1fi
Todistus: AR-12-FN-002223-01

Asiakaskoodi: FN0000141

Näyttenumero: 494-2012-00003225
Näyte: 99/12 (vanha)
Näytteenottopaikka:
Näyte-erän tunnistus: 1015-2012-03 /Sandra van der Veen
Näyte-erän ottaja:
Näyte-erän ottopäivä:

Näytteet vastaanotettu: 06.11.2012

Tutkimus	Tulos	Yksikkö	U	Menetelmä	Laboratorio
(a) AN01C	Kuiva-ainepitoisuus	60.3	%	EN 15414-2	EUDEFR
(a) JE02M	Epäorgaaninen kokonaishiili (TIC)	0.3	% ka	EN 13137	EUDEFR
(a) AN01D	Orgaaninen kokonaishiili (TOC)	39.8	% ka	EN 13137	EUDEFR

(a) = Akkreditoitu menetelmä

U = Laajennettu mittausepävarmuus, k=2

Laboratoriolyhenteet

EUDEFR - Eurofins Umwelt Ost GmbH (Freiberg), GERMANY - DIN EN ISO/IEC 17025:2005 D-PL-14081-01-00

Tiedoksi:
Sandra van der Veen

Tampere 21.11.2012
Anni-Kaisa Kurri
ASM, Kemisti
+358 3 230 6501

Asiakirjojen osittainen kopioiminen on kielletty. Testaustulos koskee vain tutkittua näytettä. Lausunto ei kuulu akkreditoinnin piiriin. Akkreditoitujen menetelmät on arvioitu tutkimuksen suorittaneen laboratorion oman maan akkreditointielimen toimesta. Tämä tutkimustodistus on luotu sähköisesti ja se on tarkastettu ja hyväksytty. Menetelmän mittausepävarmuus ei koske määrittämissä alarajilla jääviä tuloksia.

Sivu 1/1

Eurofins Scientific Finland Oy

Hatanpääkatu 3 A
33900 Tampere
Finland

Y-tunnus 1514462-1
www.eurofins.fi
Environment@eurofins.fi
ResultsEnvironment@eurofins.fi
p. 03 230 6504



Vipuvoimaa
EU:lta
2007-2013

Vuoriko

Tiedoksi:
Sandra van der Veen

Tampere 21.11.2012
Anni-Kaisa Kurri
ASM, Kemisti
+358 3 230 6501

Asiakirjojen osittainen kopioiminen on kielletty. Testaustulos koskee vain tutkittua näytettä. Lausunto ei kuulu akkreditoinnin piiriin. Akkreditoitujen menetelmät on arvioitu tutkimuksen suorittaneen laboratorion oman maan akkreditointielimen toimesta. Tämä tutkimustodistus on luotu sähköisesti ja se on tarkastettu ja hyväksytty. Menetelmän mittausepävarmuus ei koske määritysrajan alapuolelle jääviä tuloksia.

Sivu 1/1

Eurofins Scientific Finland Oy

Hatanpääkatu 3 A
33900 Tampere
Finland

Y-tunnus 1514462-1
www.eurofins.fi
Environment@eurofins.fi
ResultsEnvironment@eurofins.fi
p. 03 230 6504