



Luonnonvara- ja
biotalouden
tutkimus 21/2015

Jätevesilietteen pyrolyysi – laboratorio- ja pilot-mittakaavan kokeita

Kimmo Rasa, Kari Ylivainio, Saija Rasi, Ari Eskola,
Risto Uusitalo ja Kari Tiilikkala

Luonnonvara- ja biotalouden tutkimus 21/2015

Jätevesilietteen pyrolyysi – laboratorio- ja pilot-mittakaavan kokeita

Kimmo Rasa, Kari Ylivainio, Saija Rasi, Ari Eskola, Risto Uusitalo ja Kari Tiilikkala



ISBN: 978-952-326-072-6 (Painettu)

ISBN: 978-952-326-021-4 (Verkojulkaisu)

ISSN 2342-7647 (Painettu)

ISSN 2342-7639 (Verkojulkaisu)

URN: <http://urn.fi/URN:ISBN:978-952-326-021-4>

Kirjoittajat: Kimmo Rasa, Kari Ylivainio, Saija Rasi, Ari Eskola, Risto Uusitalo ja Kari Tiilikkala

Copyright: Luonnonvarakeskus (Luke)

Julkaisija ja kustantaja: Luonnonvarakeskus (Luke), Helsinki 2015

Julkaisuvuosi: 2015

Kannen kuva: Kimmo Rasa

Tiivistelmä

Kimmo Rasa, Kari Ylivainio, Saija Rasi, Ari Eskola, Risto Uusitalo ja Kari Tiilikkala
Luonnonvarakeskus (Luke), 31600 Jokioinen, etunimi.sukunimi@luke.fi

Tämän tutkimuksen tarkoituksena oli selvittää jätevesipohjaisten raaka-aineiden käyttäytymistä pyrolyysiprosessissa sekä arvioida syntyvien lopputuotteiden soveltuvuutta lannoitevalmisteeksi. Tutkimuksessa 1) pyrolysoitiin eri prosessiolosuhteissa (310 ja 410 °C) laboratoriomittakaavan laitteistolla jätevedenpuhdistamon raakalietettä, biokaasulaitoksen mädätysjäännöstä (syötteenä mm. puhdistamoliete) sekä sakokaivolietettä, 2) tutkittiin pyrolyysiprosessin hiilipitoisten lopputuotteiden ravinteiden ja raskasmetallien kokonaispitoisuuksia sekä liukoisen fosforin määrää, 3) toteutettiin mädätysjäännöksellä testiajo pilot-mittakaavan pyrolyysilaitteistolla.

Raakalietteen ja mädätteen pyrolysointi muunsi kiinteän jakeen massasta lämpötilasta riippuen 25–52 % kaasua ja nestejakeiksi. Samalla fosforin määrä hiilipitoisessa kiintojakeessa kohosi mineraalilannoitteiden tasolle (3–6 %). Pyrolyysi ei vaikuttanut merkittävästi helppoliukoisen fosforin määrään, vaan se oli alhainen sekä raaka-aineissa että hiilipitoisessa lopputuotteessa. Myös raskasmetallit konsentroituihin hiilijakeeseen: kadmiuminpitoisuus vaihteli välillä 0,7–1,3 mg kg⁻¹. Sakokaivolietteen osoittautui alhaisesta orgaanisen aineen määrästä johtuen epäsuotuisaksi raaka-aineeksi pyrolyysiin.

Pyrolyysi onnistui ongelmitta pilot-mittakaavan laitteistolla ja laskennallisesti pyrolyysin avulla voitiin alentaa kiintojakeen varastointi- ja kuljetustarvetta neljännekseen. Laboratoriomittakaavan pyrolyysiajoissa havaittiin kuitenkin merkittävä turvallisuusriski, kun hiilipitoinen lopputuote kuumentui voimakkaasti joutuessaan kontaktiin hapen kanssa.

Soveltuvilla laitevalinnoilla ja prosessia optimoimalla voidaan pyrolyysitekniologiaa hyödyntää jätevesilietepohjaisten materiaalien prosessoinnissa. Lopputuotteen maatalouskäyttö on ravinne- ja raskasmetallipitoisuuksien valossa mahdollista, mutta mm. fosforin pitkäaikainen käyttökelpoisuus tulisi selvittää. Lisätutkimusta tarvitaan myös prosessissa syntyvien neste- ja kaasujakeiden hyödyntämisestä, sekä orgaanisten haitta-aineiden esiintymisestä kiinteässä hiilipitoisessa lopputuotteessa.

Tutkimus oli osa Luonnonvarakeskuksen laajempaa ravinteiden kierrätyksen tehostamiseen tähtäävää tutkimuskokonaisuutta. Jätevesilietteiden prosessointiin liittyvää tutkimusosiota rahoitti Vesi- ja huoltolaitosten kehittämisrahasto.

Asiasanat: Pyrolyysi, jätevesiliete, biohiili, ravinteet, fosfori, lannoitevalmiste, raskasmetallit

Abstract

Pyrolysis of sewage sludge – laboratory and pilot scale experiments

Kimmo Rasa, Kari Ylivainio, Saija Rasi, Ari Eskola, Risto Uusitalo ja Kari Tiilikkala
Natural resources institute Finland (Luke), 31600 Jokioinen, Finland
Email: first.name.lastname@luke.fi

The aim of this research was to test pyrolysis of sewage sludge in laboratory and pilot scale, and to evaluate the suitability of solid end-products for agricultural use. We pyrolysed sewage sludge from municipal waste water treatment plant with and without anaerobic digestion (AD, biogas plant) as well as waste water sludge from scattered settlements. Slow pyrolyses were carried out in two maximum peak temperature (310 and 410 °C) using laboratory scale device. In addition test run using pilot scale mobile pyrolysis device was performed. After pyrolysis, solid char fractions were studied for contents of nutrients and heavy metals. In addition, solubility of phosphorus (P) was assessed by sequential chemical fractionation procedure.

In the pyrolysis process 25–52 % of the initial raw material mass ended up to gas and liquid fractions. Most of the phosphorus was recovered in the solid char fraction, and its P concentration corresponded to commercial mineral fertilizers (3–6 %). However, pyrolysis had only minor effect on the solubility of phosphorus; it was low in raw materials and pyrolysed char fractions. Heavy metals concentrated also into char fraction, for example, cadmium concentrations varied between 0.7 and 1.3 mg kg⁻¹. Waste water sludge from scattered settlements proven to be unfavourable raw material for pyrolysis because of low initial organic matter content.

In the pilot scale pyrolysis of AD sludge was successful. Based on calculations we estimated that pyrolysis could cut the need for storage and transport capacity to one fourth (char fraction vs. raw material). However, there was severe safety risk when pyrolysis was carried out at higher temperature using laboratory scale device. After pyrolysis, cooled char fraction started to heat up strongly, which may cause risk for fire damage.

The results indicate that successful pyrolysis of sewage sludge requires optimisation of pyrolysis conditions with respect to raw material, device in use and desired quality of end-products. In the light of nutrient and heavy metal contents of studied end-products agricultural use of solid char fraction is possible. Due to the low solubility of phosphorus in these materials, plant availability, especially in a long term, needs to be assessed in growth experiments. In addition research is needed to identify the most feasible usage for gas and liquid fractions as well as to assess organic pollutants potentially occurring in the solid char fraction.

Sisällys

1. Tutkimuksen tausta ja tavoitteet	6
2. Aineisto ja menetelmät	8
2.1. Pyrolyysi	8
2.2. Laboratorioanalyysit	9
2.3. Pilottimittakaavan testipyrolyysi	10
3. Tulokset ja tuloksen tarkastelu	12
3.1. Raaka-aineet	12
3.2. Saanto	12
3.3. Hiilijakeiden pH ja sähkönjohtavuus	14
3.4. Fosfori	16
3.5. Muut ravinteet	18
3.6. Raskasmetallit	19
3.7. Energia	20
3.8. Varastointi ja kuljetettavuus	21
4. Yhteenveto	24
5. Viitteet	25

1. Tutkimuksen tausta ja tavoitteet

Kansainvälistä ruokaturvallisuutta tarkasteltaessa fosforivarantojen riittävyys kasvavan elintarviketalouden tarpeisiin on noussut yhdeksi suurista huolenaiheista (Cordell ym. 2009). Hupenevat fosforivarannot luovat paineita fosforin entistä tarkoituksenmukaisempaan käyttöön ja tehokkaampaan kierrätykseen. Jätehuoltojärjestelmässä kiertävät orgaaniset materiaalit sisältävät runsaasti hyödynnettävissä olevaa fosforia, tyypeä, muita ravinteita sekä hiiltä. Tavoiteltaessa entistä suljetumpaa ravinnekiertoa nämä ravinnevirrat on ohjattava takaisin kasvintuotantoon huomioiden ravinteiden käyttökelpoisuuden, turvallisuuden sekä vesistö- ja ilmastovaikutukset.

Suomessa ruokajärjestelmän ravinnekierrossa on erotettavissa kaksi toisiinsa kytköksissä olevaa kokonaisuutta: maataloustuotannossa kiertävät ravinteet ja elintarviketeollisuudesta kulutuksen kautta jätehuoltoon päätyvät ravinnevirrat (Antikainen ym. 2005). Lajittelun kehittyminen on tehostanut kiinteän biopohjaisen jätteen hyödynnettävyyttä, mutta suuri osa kotimaan kulutukseen tulevasta ravinteista päätyy edelleen jätevedenpuhdistamoille. Nykykäytännön mukaan puhdistamoliettä hyödynnetään biokaasukäsittelyn tai kompostoinnin jälkeen maataloudessa vain vähän (noin 5 %), pääasiallisen käyttökohteen ollessa viherrakentaminen (>90 %) (Vesi- ja viemäri- ja tosyhdistys). Jätevesilietepohjaisten tuotteiden käytölle alkutuotannossa voidaan nähdä useita mahdollisia esteitä, kuten raskasmetallipitoisuudet, orgaaniset haitta-aineet, hajuhaitat, ravinteiden heikko käyttökelpoisuus ja niiden määrät, yleinen asenneilmapiiri sekä levitykseen soveltuvan ajan lyhyys (mm. maan tiivistymisongelmat). Lisäksi korkeat kuljetuskustannukset rajoittavat lietteen laaja-alaisempaa hyödyntämistä.

Jätevesilietteen poltto volyymin pienentämiseksi sekä haitallisten orgaanisten yhdisteiden poistamiseksi on yksi Euroopassa yleisesti käytössä oleva teknologia. Polton yhtenä haittapuolena on maatalousmaille elintärkeän hiilen poistuminen lopputuotteesta. Heikkisen ym. (2013) mukaan myös suomalaisten maatalousmaiden hiilivarannoissa on havaittavissa laskeva trendi ja siksi ravinteiden lisäksi olisi maaperään pyrittävä palauttamaan myös hiiltä, esimerkiksi orgaanisten lannoitevalmisteiden muodossa. Poltolle vaihtoehtoisia hiiltä säästäviä lietteenkäsittelymenetelmiä, kuten pyrolyysi ja märkähiillytys (hydrothermal carbonization, HTC) tutkitaan aktiivisesti. Pyrolyysiin perustuvaa täyden mittakaavaan lietteenkäsittelylaitosta on kokeiltu esimerkiksi Australiassa (Bridle ja Pritchard, 2004), joskin laitos ei teknistaloudellisista syistä ole tällä hetkellä toiminnassa (Fonts ym. 2012)

Yksinkertaistettuna pyrolyysiprosessissa orgaanisia materiaalivirtoja käsitellään kuumentamalla (esim. >300 °C), mutta palamisprosessin estämiseksi hapen pääsy systeemiin on estetty. Prosessissa syntyy kiinteä hiilipitoinen lopputuote, höyrystyviä kaasuja sekä kaasuista jäädytettäessä kondensoituvaa nestejää. Osa kaasuuntuvasta jakeesta voidaan hyödyntää prosessia ylläpitävänä energiana ja/tai siitä voidaan kondensoida nestejää jatkohyödyntämistä varten. Kiinteä hiilipitoinen lopputuote on kuiva ja sen massa on merkittävästi pienempi raaka-aineeseen verrattuna, mikä alentaa oleellisesti jatkokäsittely- ja kuljetuskustannuksia. Kuumentaminen korkeaan lämpötilaan hygienisoi materiaalin tehokkaasti, poistaa hajuhaittoja sekä hajottaa orgaanisia haitta-aineita. Raaka-aineen sisältämät haihtumattomat alkuaineet päätyvät myös pääosin hiilifraktioon, jolloin niiden pitoisuudet kohoavat.

Raaka-aineen fosfori päätyy lopputuotteen monimuotoiseen hiilifraktioon (Bridle ja Pritchard, 2004; Ro ym. 2010; Liu ym. 2011). Mikäli prosessin lähtöaineena käytetään korkean ravinnepitoisuuden omaavia biomateriaaleja (mm. jätevesiliete, lanta), voidaan tuottaa mahdollisesti kasvinravitseukseen soveltuvia lopputuotteita (Kutlu ym. 2001; Bridle ja Pritchard, 2004; McHenry 2009; Hossain ym. 2011; Gerlach ja Smith 2012). Suomessa jätevedenkäsittelyssä käytetään yleisesti rautasaostusta, mikä laskee fosforin liukoisuutta lietteessä ja siten myös sen käyttökelpoisuutta kasveille. Vaikka pyrolyysiprosessin vaikutus erilaisten raaka-aineiden fosforin käyttökelpoisuuteen on toistaiseksi heikosti tunnettu, menetelmän avulla on mahdollista ratkaista myös monia edellä mainittuja lietteiden hyötykäyttöön kohdistuvia haasteita.

Maatalouteen palautuvan kierrätyslannoitevalmisteen tulee alittaa säädetyt raja-arvot raskasmetallien ja orgaanisten haitta-aineiden osalta. Tuotteen helppo käsiteltävyys, edulliset kuljetuskustannukset sekä hajuhaittojen minimointi edesauttavat ravinteiden palauttamista lannoitusta tarvitseville pelloille. Kirjallisuuden perusteella pyrolysoidun jätevesilietteen lopputuotteen ravinteiden kokonaismäärät vaihtelevat paljon raaka-aineista ja prosessiolosuhteista riippuen, mutta tietoa kasveille käyttökelpoisten ravinteiden määristä on niukalti (Chan ja Xu, 2009). Siksi eritavoin käsiteltyjen jätevesilietteiden sekä toisaalta prosessiin liittyvien muuttujien (mm. lämpötila) ja laitteistojen vaikutusta lopputuotteen laatuun kasvintuotannon näkökulmasta on tärkeä tutkimuskysymys.

Tämän tutkimuksen tarkoituksena oli selvittää jäteveden käsittelyssä syntyvien raaka-aineiden käyttäytymistä pyrolyysiprosessissa sekä arvioida syntyvien lopputuotteiden soveltuvuutta lannoitevalmisteksi. Tutkimuksessa 1) pyrolysoitiin eri prosessiolosuhteissa (lämpötila) laboratoriomittakaavan laitteistolla jätevedenpuhdistamon raakalietettä, biokaasulaitoksen mädätysjäännöstä (syötteenä mm. puhdistamoliete) sekä sakokaivolietettä, 2) tutkittiin pyrolyysiprosessin hiilipitoisen lopputuotteet ravinteiden ja raskasmetallien kokonaispitoisuuksia sekä liukoisen fosforin määrää kemiallisia uuttomenetelmiä käyttäen, 3) toteutettiin yhdellä valitulla raaka-aineella testiajo pilotmittakaavan pyrolyysilaitteistolla (lopputuotteen analyysit kuten edellä).

2. Aineisto ja menetelmät

Hankkeessa tutkittiin kolmea erilaista jätevesilietettä: yksityiskotitalouksien sakokaivoliete, jätevedenpuhdistamolta biokaasulaitokselle tuleva raakaliete ja biokaasuprosessin läpikäynyt mädäntejäännös. Laboratorioanalyysijä varten näytteet esikuvattiin 60 asteessa, jonka jälkeen ne homogenisoitiin seulomalla ja määritettiin kuivatun näytteen tilavuuspaino (EN 13040). Ennen pyrolyysiä kuivatut näytteet varastoitiiin kylmähuoneessa muovipussiin suljettuna.

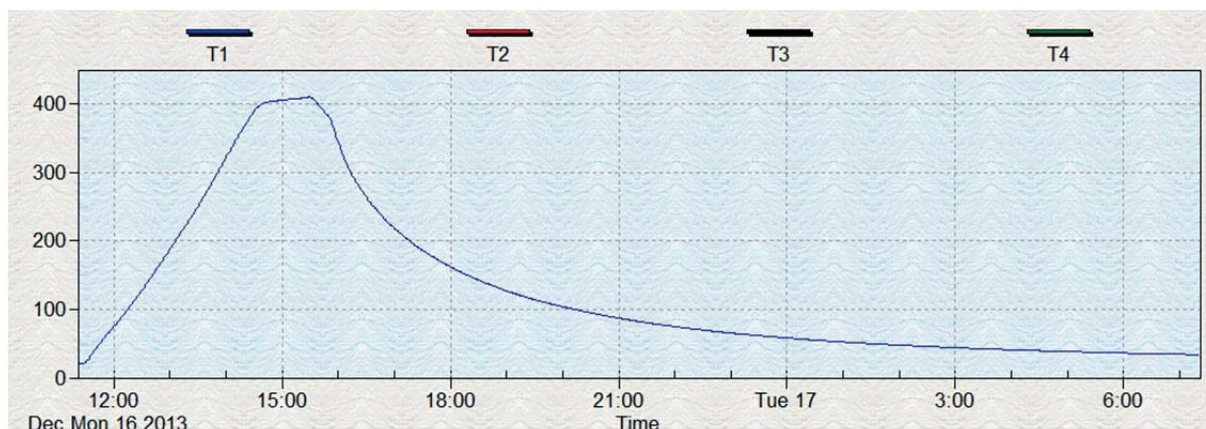
2.1. Pyrolyysi

Pyrolyysi toteutettiin tarkoitusta varten kehitetyllä laboratoriomittakaavan laitteistolla (Kuva 1), jonka kapasiteetti kerta-ajona on useita satoja grammoja raaka-aineen tilavuuspainosta riippuen. Yksinkertaistettuna laitteisto koostuu ilmatiivistä pyrolyysi-uunista, kaasujen ulostuloputkesta sekä varoventtiilistä. Lämmitys tapahtui lämpötilaohjelmoitavan laboratoriuunin (muhveliuuni) avulla. Työn edetessä laitteistoa kehitettiin siten, että ulostulevista kaasuista voitiin kondensoida lauhduttimen avulla nestefraktio talteen otettavaksi. Lisäksi laitteistoon kehiteltiin kaasun talteenotto ja pyrolyysi-uunin sisälämpötilan mittauksen mahdollistava lämpötila-anturointi.



Kuva 1. Pyrolysoitava raaka-aine, laboratoriomittakaavan pyrolyysilaitte sekä pyrolyysissä syntyvät hiili-, neste- ja kaasujakeet.

Ennen pyrolysointia esikuivattujen näytteiden kosteuspitoisuus määritettiin kuivaamalla näyte 105 °C:ssa. Pyrolyysit toteutettiin kahdessa maksimilämpötilassa (310 ja 410 °C, kuva 2). Pyrolyysiprosessin lämpötilan nousunopeudeksi asetettiin 2 °C min⁻¹ (hidaspyrolyysi) ja pitoajaksi maksimilämpötilassa 60 minuuttia. Tämän jälkeen uunin annettiin jäähtyä. Uunin avaamisen jälkeen hiilifraktion massa ja tilavuuspaino määritettiin. Lopuksi näyte homogenisoitiin jauhamalla ja otettiin näytteet laboratorioanalyysijä varten. Alemman lämpötilan pyrolyyseistä otettiin talteen myös nestefraktio ja punnitteen sen massa. Kaasujakeen osuus on laskennallinen (raaka-aineen massa – hiilijakeen massa – nestejakeen massa), joten siihen sisältyy suurin virhemahdollisuus.



Kuva 2. Esimerkki pyrolyysiuunin sisältä mitatusta lämpötilakäyrästä.

Raakalietettä ja mädätettä pyrolysoitaessa ilmenneistä turvallisuusriskeistä johtuen korkeamman lämpötilan (410 °C) pyrolyysit toteutettiin ilman rinnakkaisia näytteitä. Turvallisuusriski liittyi näytteen itsesyttymisominaisuuksiin, kun näyte pääsi kosketuksiin hapen kanssa uunia avattaessa (ks. Luku 4.2.).

2.2. Laboratorioanalyysit

Laboratorioanalyysit tehtiin sekä esikuivatuille raaka-aineille että pyrolyysiprosessissa syntyneille kiinteille hiilijakeille. Näytteistä määritettiin pH ja sähkönjohtavuus (1:5 vesiuutto), hehkutuskevennys 550 °C:ssa (orgaanisen aineksen ja tuhkan osuus), hiili- ja typpipitoisuus (Leco analysaattori) sekä pää- ja hivenravinteet ja raskasmetallit ICP-OES:llä kuningasvesiuuton jälkeen.

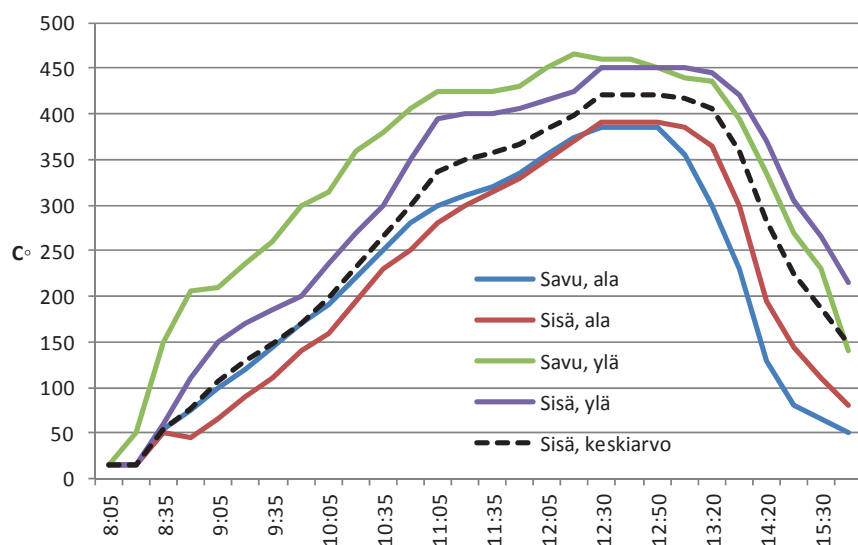
Fosforin käyttökelpoisuutta tarkasteltiin modifioidun Hedleyn fraktiointimenetelmän avulla (Sharpley ja Moyer, 2000). Hedleyn fraktiointia varten näytteet jauhettiin ja uutettiin peräkkäisillä uuttoliuoksilla (uuttosuhde 1:60). Näytteiden hydrofobisesta luonteesta johtuen näytteet (1 g) kostutettiin (5 ml deionisoitua vettä) viikko ennen uuttojen aloitusta. Kostutukseen käytetty vesimäärä otettiin huomioon ensimmäisessä vesiuutossa. Hedleyn fraktiointi koostui seuraavista uutoista: kaksi peräkkäistä vesiuuttoa, sitten 0,5 M NaHCO₃:lla, seuraavaksi 0,1 M NaOH:lla ja viimeiseksi 1 M HCl:lla. Uuttoaika oli 16 tuntia, paitsi ensimmäisessä vesiuutossa, joka kesti neljä tuntia. Jokaisen uuton jälkeen näyte sentrifugoitiin (3000 * g, 15 min) ja suodatetusta uutteesta (0,2 µm Nucleopore membraani, Whatman, Maidstone, UK) määritettiin epäorgaaninen fosfori ja suodattamattomasta uutteesta kokonaisfosfori (rikkihappo/peroksidisulfaatti hajoitus 120 °C:ssa). Orgaaninen fosfori laskettiin kokonaisfosforin ja epäorgaanisen fosforin erotuksena. Lisäksi hiilifraktiolle määritettiin energiasisältö pommikalorimetrillä (Parr 6200 Oxygen Bomb Calorimeter).

2.3. Pilottimittakaavan testipyrolyysi

Pilottimittakaavan pyrolyysi toteutettiin mädätejäännökselle Raussin metalli Oy:n valmistamalla kuutiokokoluokan ”mobiiliretortilla” (Kuva 3). Pyörien päälle rakennettuun panostyyppiseen laitteistoon voidaan ladata kuudessa erillisessä metallikorissa pyrolysoitavaa materiaalia ilmatiiviin uunin sisätilaan. Sisätila lämpenee polttopuiden avulla ja sen lämpötilaa voidaan seurata neljästä eri kohdasta (Kuva 4). Sisätila on varustettu varoventtiilillä ja kaasujen ulostuloputkistolla, joka kulkee vesitäytteen lauhdutinlaitteiston läpi. Kondensoituvat nesteet saadaan kerättyä talteen. Prosessissa syntyvät kaasut johdettiin joko lämmitykseen käytettävään palotilaan prosessin ylläpitämiseksi tai poltettiin erillisessä polttoastiassa (kun energiaa ei enää tarvita prosessin ylläpitämiseen). Laitteiston jäähdettyä nesteen ja hiilen massat punnittiin. Hiilestä määritettiin tilavuuspaino sellaisenaan ja jauhettuna sekä otettiin näyte laboratorioanalyysijä varten. Laboratorioanalyysit toteutettiin edellä esitetyn mukaisesti.



Kuva 3. Mobiili pilot-mittakaavan pyrolyysilaitteisto.



Kuva 4. Pilot-mittakaavan pyrolyysiprosessin lämpötila mitattuna laitteiston eri kohdista. Katkoviiva kuvaa prosessin keskiarvolämpötilaa.

3. Tulokset ja tuloksen tarkastelu

3.1. Raaka-aineet

Taulukossa 1 on esitetty yhteenveto raaka-aineiden ominaisuuksista. Kuivattujen raaka-aineiden tuhkapitoisuudet vaihtelivat välillä 36–78 %. Sakokaivolietteen tuhkapitoisuus oli hyvin korkea 78%, eli materiaalissa oli vain 22 % orgaanista ainetta. Sakokaivoliete erottui myös kalkkistabiloinnin aiheuttaman korkean pH:n (>12) ja kalsiumpitoisuuden perusteella muista raaka-aineista. Fosforipitoisuudet näytteissä olivat 2-3 prosentin luokkaa, joskin sakokaivolietteessä fosforia oli huomattavasti vähemmän (0,2 %).

Raakaliete toimi syötteenä biokaasuprosessille, jonka lopputuotteita kaksi eri aikaan otettua mädäntenäytettä olivat. Näytteenoton toteuttamistavasta johtuen Taulukon 1 erot raakaliete- ja mädäntenäytteiden välillä eivät johdu pelkästään itse biokaasuprosessista. Eroihin on vaikuttanut myös se, että biokaasuprosessiin syötetään satunnaisesti myös muita jakeita kuin pelkkää raakalietettä.

Taulukko 1. Kuivattujen raaka-aineiden tuhkapitoisuus, pH ja sähkönjohtavuus sekä fosfori-, kalium- ja kalsiumpitoisuus ennen pyrolyysiä.

Raaka-aine	Tuhka %	pH	EC ms cm ⁻¹	P g kg ⁻¹	K g kg ⁻¹	Ca g kg ⁻¹
Raakaliete	36±0,1	5,8±0,02	6,3±0,02	23,5±0,4	3,6±0,2	13±0,2
Mädäte	49±0,1	7,7±0,20	1,5±0,21	34,2±0,4	3,1±0,1	22±0,4
Mädäte_pilot	49±0,1	7,5±0,03	2,8±0,03	33,6±0,5	2,2±0,0	21±0,1
Sakokaivoliete	78±1,2	12,1±0,06	1,3±0,62	1,9±0,03	2,7±0,1	241±5,7

Raaka-aineiden perusominaisuuksien perusteella voitiin todeta, että sakokaivoliete on epäsuotuisa raaka-aine pyrolyysiprosessin kannalta. Tuoreen näytteen kuiva-ainepitoisuus oli vain 6 %. Lisäksi kuivatun näytteen tuhkapitoisuus oli korkea ja fosfori pitoisuus alhainen. Näytettä pyrolysoitiin kahdessa lämpötilassa epäsuotuisista lähtökohdista huolimatta, mutta prosessoinnin jälkeenkin lopputuotteen laatu oli olennaisesti heikompi kuin muita raaka-aineita käytettäessä. Vähäisestä orgaanisen aineen määrästä johtuen pyrolysointi ei juuri konsentroinut ravinnepitoisuuksia. Johtopäätöksenä sakokaivolietteen osalta voidaan todeta, että korkean tuhkapitoisuuden ja alhaisen ravinnepitoisuuden omaava materiaali ei ole suotuisa lähtökohta lannoitevalmisteen tuottamiseksi pyrolyysin avulla. Tämän perusteella pyrolysoidun sakokaivolietteen tarkempi tarkastelu katsottiin hyödyttömäksi.

3.2. Saanto

Pyrolyysiprosessi voidaan käsittää jakeistamismenetelmäksi. Hapettomissa olosuhteissa tapahtuvassa pyrolyysissä raaka-aineesta höyrystyy haihtuvia yhdisteitä, joista osa kondensoituu jäähdytettäessä nesteiksi ja osa jää kaasumaiseen muotoon. Kiinteän hiilimäisen jakeen saantoa voidaan kuvata saantoprosentin avulla, joka lasketaan jakamalla jakeen massa raaka-aineen massalla. Kuvassa 5 on esitetty kiinteän hiilijakeen saanto tutkituille raaka-aineille eri prosessiolosuhteissa. Prosessilämpötilan nousu alentaa kiinteän jakeen saantoa. Vastaavasti muodostuvien neste- ja kaasujakeiden osuus lisääntyy. Raaka-aineen ominaisuuksista etenkin tuhkapitoisuus vaikuttaa saantoon. Sakokaivolietteen vähäisestä orgaanisen aineen määrästä (korkea tuhkapitoisuus) johtuen materiaalista haihtui vain vähän yhdisteitä ja kiintoaineen saanto oli korkea (Kuva 5).

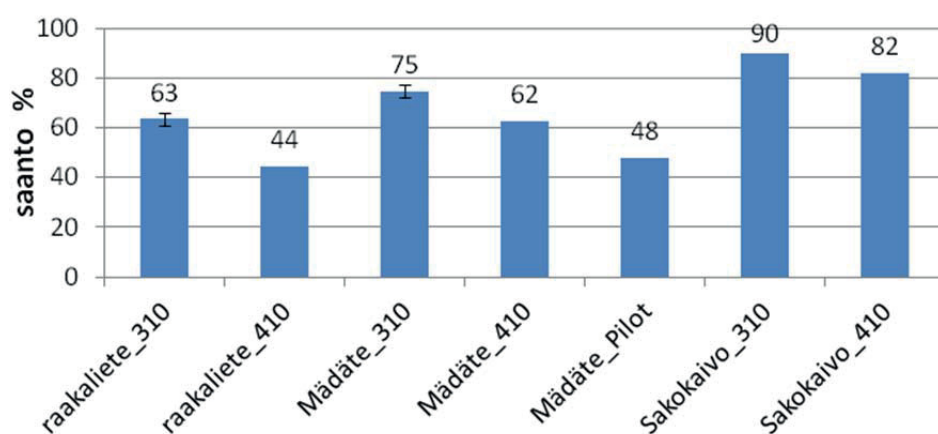
Pyrolysoimalla raakalietettä ja mädätettä laboratorio-olosuhteissa kiintojakeen massa voitiin jopa puolittaa. Raakalietteen alkuperäisestä massasta höyrystyi 37 % jo 310 °C asteen maksimilämpöti-

lassa, kun vastaava arvo mädätteen kohdalla oli vain 25 %. Raakalietteen hiilijakeen saanto oli alhaisempi myös korkeamman lämpötilan pyrolyysissä verrattuna mädätteen saantoon. Pilottimittakaavan laitteistoa käytettäessä myös mädätteen kiintojakeen saanto oli alle 50 %.

Laboratorio-olosuhteissa tehtyjen korkeamman lämpötilan pyrolyysiolosuhteiden (410 °C) tuloksiin tulee kuitenkin suhtautua varauksella. Jäähtyneen hiilijakeen päästyä kosketuksiin ilman hapen kanssa prosessin päätyttyä (ilmatiivin pyrolyysiunin avauksen jäkeen), sen havaittiin kuumenevan uudestaan spontaanisti. Laboratorio-olosuhteissa ilmennyt vakavan turvallisuusriskin aiheuttanut kuumeneminen on myös oletettavasti vaikuttanut hiilijakeen ominaisuuksiin ja niistä saatuihin analyysituloksiin. Mahdollinen selitys ilmiölle on pyrolyysiprosessin aikana pelkistyneen raudan uudelleen reagointi hapen kanssa. Itsesyttymisominaisuus on todennäköisesti vaikuttanut myös hiilijakeen saantoprosentteihin (kuvan 5 näytteet Raakaliete_410 ja Mädäte_410, osittainen palamisprosessi jälkikuumenemisen aikana). Samankaltainen ilmiö lietteiden pyrolyysin yhteydessä on havaittu myös Edinburghissa sijaitsevassa UK Biochar Research Center:in kokeissa (suullinen tiedoksianto 24.2.2014, Jessica Shepherd). Tutkimuskeskuksen kokemusten perusteella yksi mahdollisuus reaktion voimakkuuden hillitsemiseksi on jäädyttää hiilifraktio typpikaasun avulla.

Vastaavaa jälkikuumenemistä ei kuitenkaan havaittu alhaisemmassa pyrolyysilämpötilassa (310 °C), eikä myöskään käytettäessä pilottimittakaavan laitteistoa (425 °C). Pilottilaitteen kohdalla synnä voi olla hitaampi jäähtyminen ja/tai se, että hiilifraktio pääsi vähitellen tekemisiin hapen kanssa. Tulosten perusteella voidaan kuitenkin todeta, että paloturvallisuuteen liittyviin kysymyksiin tulee kiinnittää erityistä huomiota prosessoinnin sekä lopputuotteen varastoinnin ja kuljetuksen aikana. Lisäksi prosessi tulee optimoida raaka-aine ja laitteisto huomioiden sitten, että saavutettu tulos on lopputuotteiden osalta haluttu ja saavutettavissa ilman hallitsemattomia riskejä.

Yleisesti ottaen hiilijakeiden saantoprosentit ovat kuitenkin samansuuntaisia kuin kirjallisuudesta on esitetty, joskin jälleen kerran tulosten vertailtavuuteen vaikuttaa merkittävästi raaka-aineen laatu ja pyrolyysilämpötila. Hossain ym. (2011) tutkimuksessa jätevesilietteen hiilijakeen saannot olivat 72,3 % (300 °C), 63,7 % (400 °C), 57,9 % (500 °C) ja 52,4 % (700 °C) raaka-aineen massasta. Vastaavasti Agrafioti ym. (2013) tutkimuksessa saannot olivat 58,1 % (300 °C), 25,5 % (400 °C) ja 27,0 % (500 °C). Tulosten suuri vaihtelu korostaa tarvetta raaka-ainekohtaiselle tarkastelulle, sillä kirjallisuuden tulosten yleistäminen voi aiheuttaa merkittävästi harhaanjohtavia arvioita raaka-aineen jakautumisesta prosessissa.



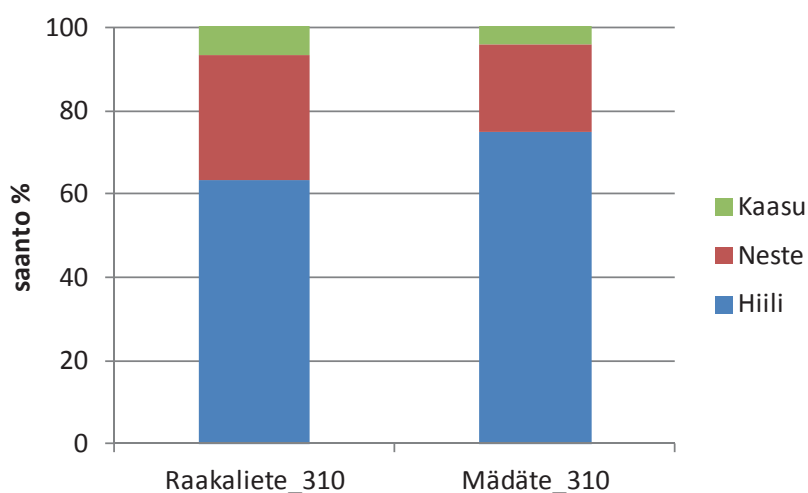
Kuva 5. Hiilijakeen saanto eri raaka-aineille ja prosessiolosuhteille. Luvut 310 ja 410 viittaavat vastaviin prosessilämpötiloihin (°C). Mädäte_Pilot on pilottimittakaavan laitteistoa käytettäessä saatu saanto.

Tässä tutkimuksessa keskityttiin pyrolyysiprosessin kiinteään hiilipitoiseen jakeeseen ja sen ominaisuuksien tarkasteluun. Työn ohessa saatiin kuitenkin suuntaa-antava käsitys neste ja kaasujakei-

den jakautumisesta (Kuva 6). Pyrolysoitaessa raakalietettä ja mädätettä 310 asteessa kaasujakeen osuus oli noin 5-8 % ja nestejakeen 21–29 %.

Kuten todettu, jakeiden suhteet vaihtelevat raaka-aineen ominaisuuksien ja prosessiolosuhteiden mukaan, mikä tekee tulosten vertailusta kirjallisuudesta löytyviin arvoihin hankalaa. Tässä tutkimuksessa saatuja saantoprosentteja vastaavia arvoja hiili-, neste- ja kaasujakeille ovat esittäneet esim. Bridle ja Skrypski-Mantele (2004). Kattavassa jätevesilietteen pyrolyysiä käsittelevässä kokoomajulkaisussa Fonts ym. (2012) esittävät nestejakeen syntyvän 27–57 % raaka-aineen massasta, riippuen mm. pyrolyysilämpötilasta, käytetystä pyrolyysilaitteistosta sekä monista muista prosessin ja raaka-aineen muuttujista. Esimerkiksi hitaan lämpötilan nousun, kuten tässä tutkimuksessa käytetty 2 °C min^{-1} , on osoitettu tuottavan suuremman hiilijakeen saannon kaasujakeiden kustannuksella, kuin mitä käytettäessä nopeampaa lämpötilan nousua (60 °C min^{-1} , Inquanzo ym. 2002).

Tutkimuksen edetessä laitteistoa kehitettiin kaasujakeiden analytiikan osalta, mikä mahdollistaa jatkossa entistä tarkemman tiedon saamisen siitä, miten eri pyrolyysiolosuhteet vaikuttavat raaka-aineen jakautumiseen fraktioiden kesken. Pyrolyysiprosessissa syntyvän neste- ja kaasujakeiden määrän, koostumuksen ja käyttökohteiden selvittäminen on yksi oleellisista jatkotutkimus- tarpeista, sillä näiden jakeiden hyödyntäminen on olennaista pyrolyysiprosessin kokonaiskannattavuuden näkökulmasta.



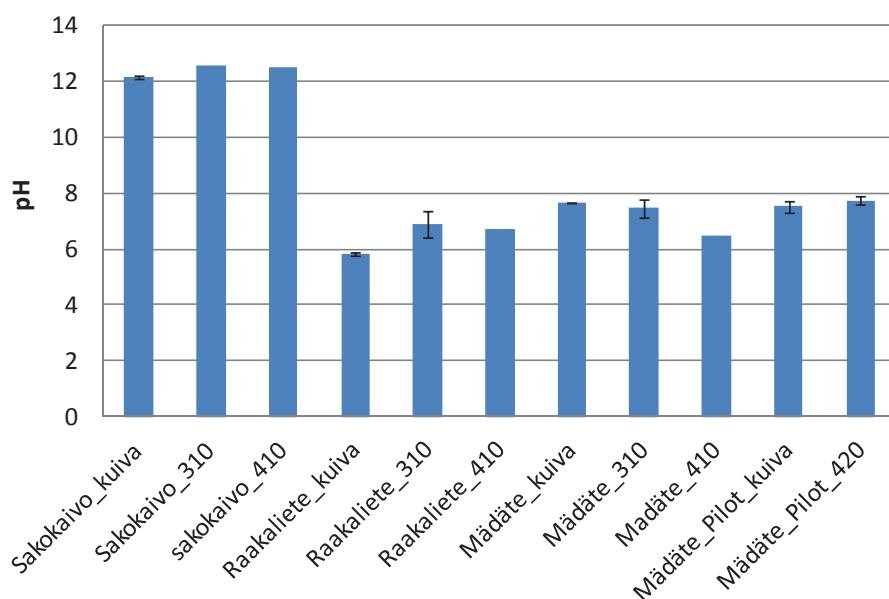
Kuva 6. Hiili-, neste- ja kaasujakeiden jakautuminen pyrolysoitaessa raakalietettä ja mädätettä 310 °C asteessa (jakauma suuntaa-antava).

3.3. Hiilijakeiden pH ja sähkönjohtavuus

Puun poltossa syntyvää tuhkaa on yleisesti käytetty lannoitus ja kalkitusaineina. Myös pyrolyysiprosessissa syntyvän hiilifraktion on useissa tutkimuksissa todettu olevan emäksistä, joskin tämänkin muuttujan kohdalla raaka-aineen laatu ja prosessiolosuhteet vaikuttavat merkittävästi lopputulokseen. Tuotteen happamuus ja sähkönjohtavuus ovat olennaisia muuttujia arvioitaessa hiilifraktion soveltuvuutta käytettäväksi maataloudessa tai viherrakentamisessa.

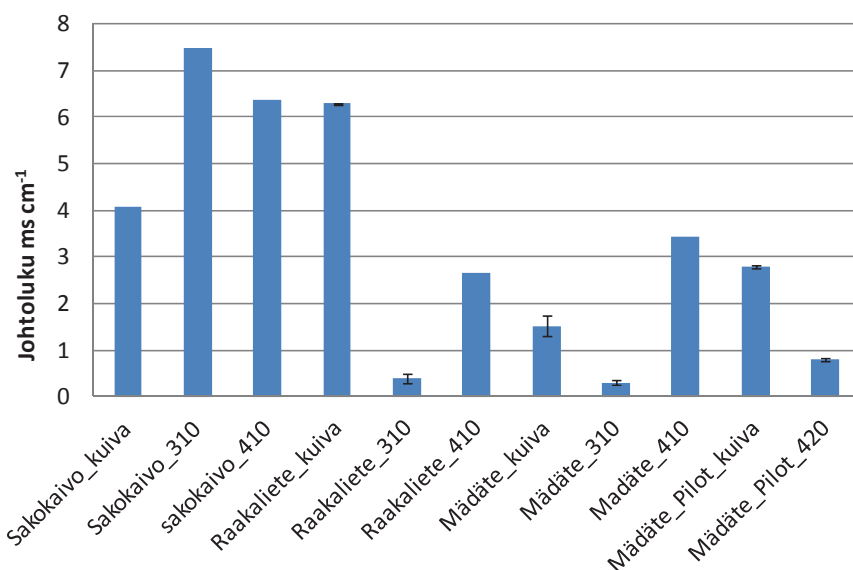
Tässä tutkimuksessa raaka-aineen ominaisuuksilla oli suuri merkitys hiilituotteiden pH:hon (Kuva 7). Sakokaivolietteen kohdalla kalkkilisäys hygienisointitarkoituksissa nosti raaka-aineen pH:n korkeaksi. Myös pyrolysoidun lopputuotteen pH oli korkea, joskin itse pyrolyysiprosessi vaikutti vain vähän hiilifraktion pH:hon. Raakalietteen ja mädätteen pH oli pyrolyysin jälkeen lähellä neutraalia tai lievästi emäksinen. Raakalietteen kohdalla pyrolyysi nosti lopputuotteen pH:tä, mutta mädätteillä vaikutus oli maltillinen. Aiemmissa tutkimuksissa mm. Cantrell ym (2012) havaitsivat viidellä eri lantalajilla 350 °C:een pyrolyysilämpötilan kohottavan hiilijakeen pH:ta raaka-aineeseen verrattuna. Suuntaus oli

sama pyrolyysilämpötilan edelleen noustessa 700 °C:een. Korkeimmassa lämpötilassa pH kohosi lantalaadusta riippuen lähelle tai yli 10.



Kuva 7. Raaka-aineiden ja pyrolysoitujen hiilijakeiden (310 ja 410 °C) pH.

Pyrolyysillä oli huomattava vaikutus raakalietteen ja mädätteen johtolukuun (Kuva 8). Pilotmittakaavan ja 310 C°:n pyrolyysi alensi raaka-aineen johtolukua merkittävästi. Myös Hossain ym. (2011) havaitsivat huomattavan laskun jätevesilietteen sähkönjohtavuudessa jo alhaisessa pyrolyysilämpötilassa (300 C°) ja se pysyi alhaisella tasolla myös korkeammassa lämpötiloissa (400, 500 ja 700 C°). Hossainin tutkimuksessa ei ollut viitteitä tässä tutkimuksessa havaitusta korkeamman pyrolyysilämpötilan (410 C°) aiheuttamasta sähkönjohtavuuden noususta, mikä lienee seurausta jälkiuunemisesta. Tässä tutkimuksessa sakokaivolietteen pyrolyysin kuitenkin nosti sähkönjohtavuutta raaka-aineeseen verrattuna, mutta materiaali poikkeaa huomattavasti raakalietteestä ja mädätteestä suuren tuhkapitoisuuden osalta. Myös Cantrel ym. (2012) havaitsivat pyrolyysin aiheuttavan erisuuntaisia vaikutuksia raaka-aineena käytetyistä lantalaajeista riippuen. Samaisen tutkimuksen mukaan hiilifraktion tuhkapitoisuus ei korreloinut sähkönjohtavuuden kanssa, mutta kaliumin ja natriumin yhteismäärä ennusti sitä verrattain hyvin ($R^2=0,84$).

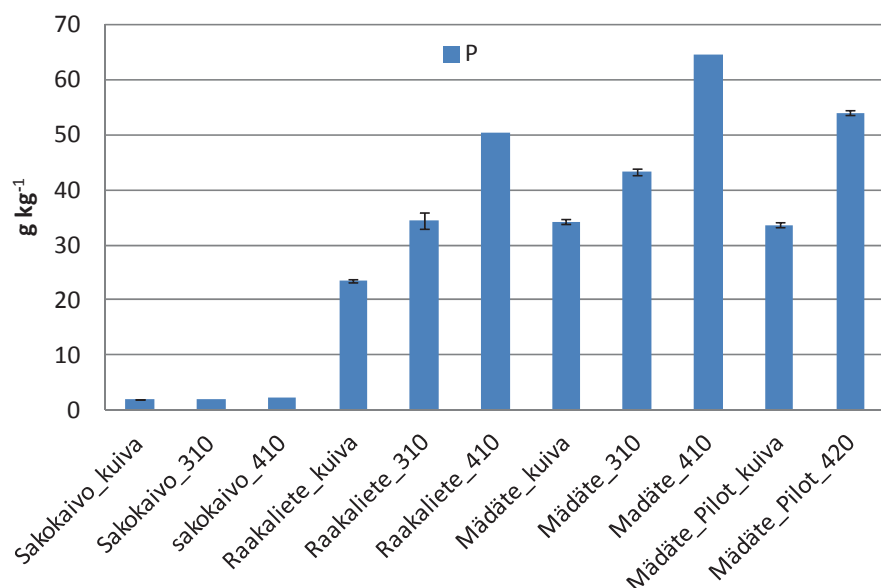


Kuva 8. Raaka-aineiden ja pyrolysoitujen hiilijakeiden (310 ja 410 °C) johtoluku.

3.4. Fosfori

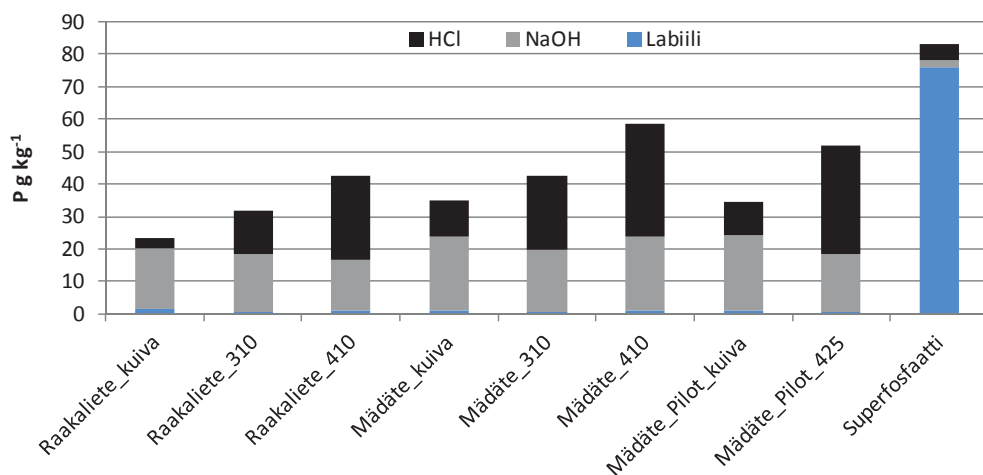
Pilottimittakaavan laitteistoa käytettäessä hiilijakeen fosforipitoisuus kaksinkertaistui kuivatun mädätteen alkuperäiseen pitoisuuteen verrattuna (Kuva 9). Pyrolyysillä saavutettiin fosforipitoisuus, joka on verrannollinen useiden markkinoilla olevien mineraalilannoitteiden fosforipitoisuuksien kanssa (3-6 %). Myös laboratorio-olosuhteissa hiilijakeen fosforipitoisuus kohosi ja jopa kaksinkertaistui. Korkeammassa lämpötilassa ilmenneet turvallisuusriskit (jälkikuumeneminen 410 °C, ks. luku 4.2.) on kuitenkin huomioitava tulosta tarkasteltaessa. Sen sijaan sakokaivolietteen alhaisesta alkuperäisestä fosforipitoisuudesta sekä alhaisesta orgaanisen aineen määrästä johtuen pyrolyysillä ei saavutettu lannoitetarkoitukseen soveltuvia fosforipitoisuuksia.

Pyrolyysilämpötilan nousu kohottaa lopputuotteen fosforipitoisuutta, koska lämpötilan nousu lisää neste- ja kaasujakeeseen höyrystyvien aineiden määrää. Fosfori ja muut haihtumattomat alkuaineet konsentroituvat siten hiilijakeeseen. Edellä olevassa kappaleessa käsitelty kiintojakeen saantoprosentti antaa mahdollisuuden arvioida haihtumattomien alkuaineiden konsentroitumista prosessin aikana.



Kuva 9. Raaka-aineiden ja pyrolysoitujen hiilijakeiden (310 ja 410 °C) konaisfosforipitoisuudet.

Fosforin kokonaispitoisuus ei ole kuitenkaan riittävä tieto kuvaamaan lopputuotteen soveltuvuutta lannoitevalmisteksi, koska vain osa kokonaisfosforista on kasveille helposti käyttökelpoisessa muodossa. Tässä tutkimuksessa fosforin käyttökelpoisuutta kuvaamaan käytettiin peräkkäisten uutujen menetelmää. Menetelmässä labiilin fraktion katsotaan kuvaavan kasveille helposti käyttökelpoista fosforimäärää tuotteessa (vesiuutot ja bikarbonaattiuutto). Vertailukohtaksi on Kuvassa 10 esitetty vastaavan uutun tulokset kaupalliselle mineraalilannoitteelle (superfosfaatti), jonka sisältämästä fosforista noin 90 % on labiilissa, kasveille helposti käyttökelpoisessa muodossa. Sen sijaan kokeessa käytettyjen raaka-aineiden ja niistä pyrolysoitujen lopputuotteiden helposti käyttökelpoisen fosforin osuus oli hyvin alhainen. Myös muissa tutkimuksissa on raportoitu jätevesilietteen pyrolyysissä syntyvän hiilijakeen fosforin olevan verrattain heikosti käyttökelpoista. Esimerkiksi Hossain ym. (2011) tutkimuksessa pyrolysoitujen (300 – 700 °C) jätevesilietteen hiilijakeen kokonaisfosforipitoisuuden oli noin 20 – 35 g kg⁻¹, mutta kasveille käyttökelpoisen fosforin määrän oli vain 0,49 – 0,53 g kg⁻¹ (Colwell P).



Kuva 10. Raaka-aineiden ja pyrolysoitujen hiilijakeiden (310 ja 410 °C) fosforin (P) liukoisuus Hedley'n modifioitujen fraktiointimenetelmän mukaan. Labiili fraktio kuvaa kasveille helposti käyttökelpoisen fosforin määrää. Vertailukohtaksi tutkituille materiaaleille on esitetty superfosfaatin fraktiointitulokset (kaupallinen mineraalilannoite).

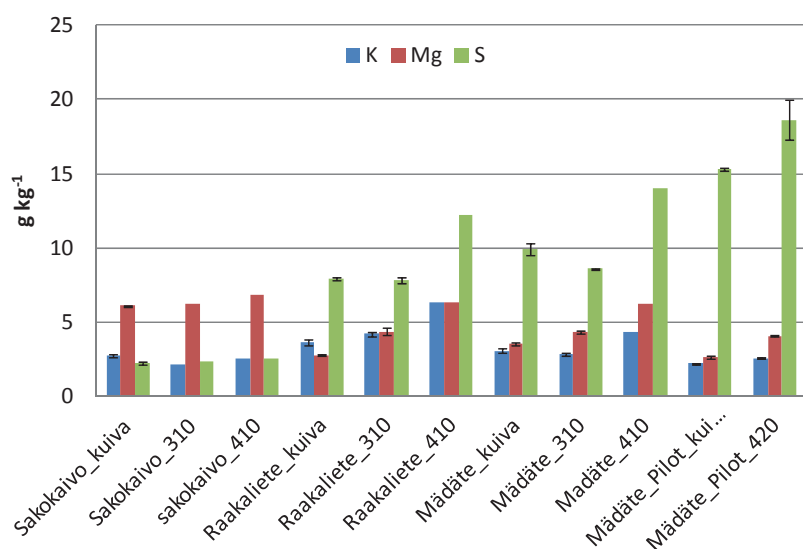
Raaka-aineen alhainen fosforin käyttökelpoisuus on seurausta jätevedenpuhdistuksessa käytävistä rautapohjaisista saostuskemikaaleista. Raakalietteessä ja mädätteessä rautapitoisuus oli korkea, vaihdellen 100 g kg^{-1} molemmin puolin (kuva 12). Peräkkäisten uuttojen menetelmässä raudan saostama fosfori havaittiin pääosin emäkseen uuttuvassa (NaOH) jakeessa, eikä pyrolyysillä ollut juurikaan vaikutusta tähän fosforijakeeseen. Tarkempi fraktiointitulosten tarkastelu osoitti (tuloksia ei esitetty) NaOH-uuttoisesta fosforista yli 92 % olevan epäorgaanisessa muodossa, mikä tukee käsitystä rautaan sitoutuneen fosforin suuresta osuudesta. Fosforin saostuskemikaalien käytön minimointi tai vaihtoehtoisten jätevedenpuhdistusmenetelmien käyttö parantaisi fosforin liukoisuutta lietteessä ja siten myös siitä prosessoitujen tuotteiden käyttökelpoisuutta lannoitevalmisteina.

Pyrolyysissä tapahtuva fosforin konsentroituminen havaittiin pääosin happo-uuttoisen fosforifraktion (HCl) lisääntymisenä. On mahdollista, että happo-uuttoisessa fraktiossa osa fosforista esiintyy kalsiumfosfaatteina, jotka voivat sopivissa peltomaan olosuhteissa muuttua kasveille käyttökelpoiseen muotoon ja siten toimia hidasliukoisena lannoitteena. Kalsiumfosfaattien esiintyminen lopputuotteessa vaatii kuitenkin tarkempia jatkotutkimuksia. Lisäksi kemialliset uutto-menetelmät vaativat tuekseen kasvatuskokeita, jotta fosforin (pitkäaikaisesta) käyttökelpoisuudesta saadaan tarkempi kuva.

3.5. Muut ravinteet

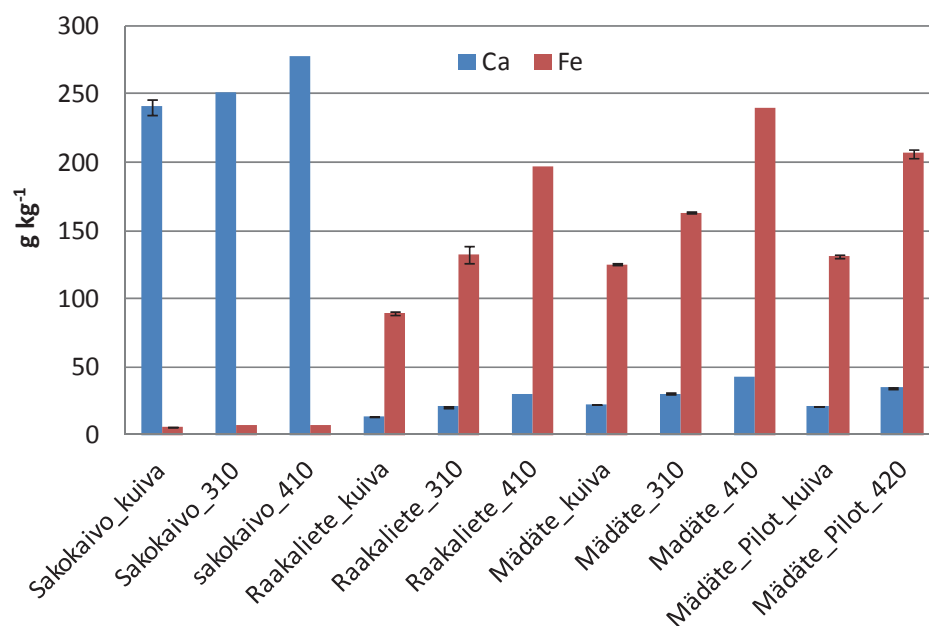
Kaliumin, magnesiumin ja rikin pitoisuudet kohosivat pyrolyysituotteissa raaka-aineisiin verrattuna. Pitoisuudet olivat kuitenkin sekä raaka-aineissa että lopputuotteissa verrattain alhaisia (Kuva 11). Pilot-mittakaavassa pyrolysoidun mädätteen liki kahden prosentin rikkipitoisuus on tosin lannoitusnäkökulmasta hyvä lisä moniravinteiselle lannoitevalmisteelle. Kaikki raaka-aineen rikki ei kuitenkaan päädy maaperään lisättävään kiinteään hiilijakeeseen, vaan esimerkiksi Hossain ym. (2012) mukaan jopa 40 % rikistä voi haihtua. Osa rikistä kondensoituu nestejakeeseen, mutta kaasujakeeseen päätyessä se on suurina määrinä merkittävä haittatekijä kaasun jatkoohdyntämiselle (Fonts ym. 2012).

Tässä tutkimuksessa kaliumin pitoisuudet olivat pääosin alle 5 g kg^{-1} . Vastaavia alle puolen prosentin pitoisuuksia on havaittu myös muissa jätevesilietteen pyrolyysiä käsittelevissä tutkimuksissa (Hossain ym. 2011). Pitoisuudet ovat kaliumlannoitusta tarvitseville maille riittämättömiä, sillä esim. hiilijakeen levitysmäärätysmäärä 10 t ha^{-1} vastaa ainoastaan noin 50 kg ha^{-1} kaliumlisää. Kasvien magnesiumin tarve sen sijaan tyydytetään useimmiten dolomiittikalkilla.



Kuva 11. Raaka-aineiden ja pyrolysoitujen hiilijakeiden (310 ja 410 °C) kalium (K), magnesium (Mg) ja Rikki (S) pitoisuudet.

Kuvassa 12 on havaittavissa jäteveden käsittelyssä käytettävien kemikaalien vaikutukset raaka-aineen ja hiilipitoisten lopputuotteiden laadussa. Sakokaivoliete on hygienisoitu nostamalla sen pH korkeaksi (12,1, taulukko 1) kalkkistabiloinnin avulla, minkä seurauksena sakokaivolietteen kalsiumpitoisuus on korkea. Jätevedenpuhdistamolla käytettävä rautasaostus puolestaan on nostanut raakalietteen ja mädätteen sekä niiden pyrolyysituotteiden rautapitoisuuksia. Pilottilaitteistolla pyrolysoidusta hiilijakeesta noin viidennes on rautaa, mikä kasvinravitsemuksellisesta näkökulmasta on tarpeellista. Molemmat alkuaineet konsentroituvat hiilifraktioon pyrolyysilämpötilan kohotessa.



Kuva 12. Raaka-aineiden ja pyrolysoitujen hiilijakeiden (310 ja 410 °C) kalsium (Ca) ja rauta (Fe) pitoisuudet.

3.6. Raskasmetallit

Kuten fosfori, myös haihtumattomat raskasmetallit konsentroituvat hiilijakeeseen prosessin maksimilämpötilan kohotessa. Tutkittujen materiaalien raskasmetallipitoisuudet eivät kuitenkaan ylittäneet Maa- ja metsätalousministeriön (MMM, asetus 24/11) asettamia raja-arvoja lannoitevalmisteille (Taulukko 2). Kadmiumin osalta arvot olivat verrattain korkeita ja mahdollisuus riskirajat ylittävien pitoisuuksien esiintymisestä tulee huomioida raaka-aineita valittaessa sekä prosessia optimoitaessa. Raskasmetallipitoisuudet aiheuttaisivat rajoituksia myös hiilijakeen levitysmäärille, mikäli hiilipitoista kiintojaetta käytettäisiin lannoitevalmisteena maataloudessa (MMM, asetus 12/12).

Raskasmetallianalytiikka perustui tässä tutkimuksessa vain lopputuotteen kokonaispitoisuuksien määrittämiseen. Tutkimuksessa ei huomioitu sitä, että oletettavasti pyrolyysiprosessin olosuhteet (mm. maksimilämpötila) vaikuttavat myös raskasmetallien liukoisuuteen ja edelleen niiden haitallisuuteen. Raskasmetallien käyttäytymisen tunteminen eri prosessiolosuhteissa mahdollistaa myös ennakoivan raaka-ainevalinnan, jolloin on mahdollista välttää epätoivottuja raskasmetallipitoisuuksia tuottavien prosessiparametri – raaka-aineyhdistelmien käyttöä.

Taulukko 2. Pyrolysoitujen hiilijakeiden (310 ja 410 °C) raskasmetallipitoisuudet kuiva-ainetta kohden ilmoitettuna sekä MMM:n asetuksen 24/11 asettamat raja-arvot lannoitevalmisteille.

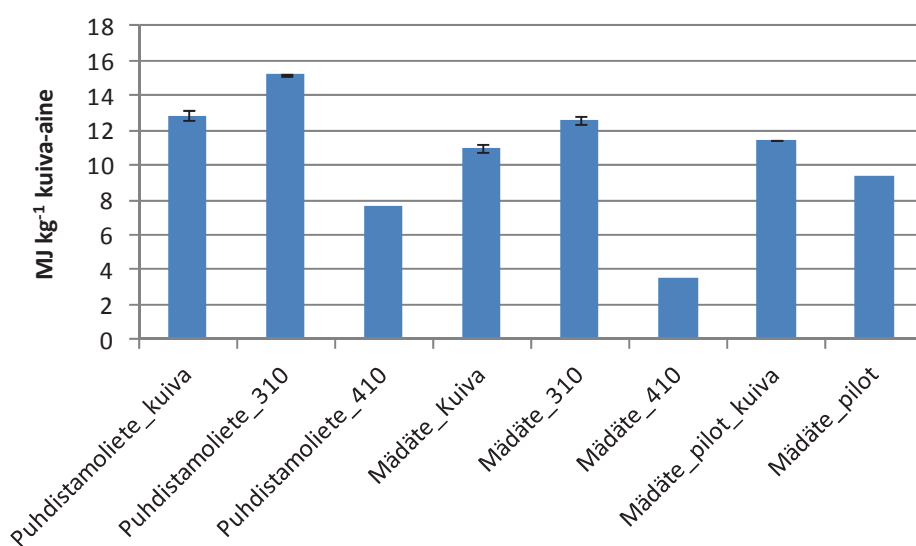
	Hg	Cd	Cr	Cu	Pb	Ni	Zn
Lopputuote	mg kg ⁻¹						
Raakaliete_310	0,03	0,7	56	196	32	33	586
raakaliete_410	0,01	1,0	88	249	42	49	832
Mädäte_310	0,03	1,0	59	280	27	37	691
Mädäte_410	0,00	1,3	80	406	40	52	978
Mädäte_Pilot	0,01	1,0	77	366	32	51	959
Sakokaivo_310	0,04	0,3	11	264	7	4	222
Sakokaivo-410	0,01	0,3	11	291	7	5	244
MMM, Asetus 24/11	1	1,5	300	600	100	100	1500

3.7. Energia

Tutkittujen raaka-aineiden ja niiden kiinteiden pyrolyysituotteiden kalorimetrinen eli ylempi lämpöarvo kuiva-ainetta kohden on esitetty kuvassa 13. Kuivattujen raaka-aineiden sekä 310 C°:ssa ja pilotmittakaavassa pyrolysoitujen hiilijakeiden lämpöarvo vaihteli välillä 9–15 MJ kg⁻¹. Vastaava kalorimetrinen lämpöarvo on ruokohelpille 17–18 MJ kg⁻¹, kierrätyspuulle 18–21 MJ kg⁻¹ ja kivihiilelle 29 MJ kg⁻¹ (Alakangas 2000). MTT:n tutkimuksissa on pyrolysoitu myös erityyppisiä hevosenlantoja 410 C°:ssa ja määritetty hiilijakeen lämpöarvo (julkaisematon aineisto). Kalorimetrinen lämpöarvo hevosen lannoissa oli korkea 21–26 MJ kg⁻¹ riippuen käytetystä kuivikkeesta (olkipelletti, turve, kutterin puru).

Alhaisemmassa lämpötilassa pyrolyysi kohotti jätevesilietepohjaisten hiilijakiedien kuiva-ainetta kohden laskettua lämpöarvoa raaka-aineeseen verrattuna 15–18 %. Sen sijaan laboratorioolosuhteissa 410 asteen pyrolyysilämpötila alensi merkittävästi hiilijakeen lämpöarvoa, mikä johtuu osin näytteen jälkikuumentamisen yhteydessä tapahtuneesta orgaanisen aineen palamisesta. Pilotmittakaavassa lopputuotteen lämpöarvo aleni myös hieman raaka-aineeseen verrattuna. Tulosten perusteella on epäselvää aiheutuuko energiasisällön lasku mahdollisesta jälkikuumentumisesta (viitteitä jälkikuumentumisesta ei havaittu jäähtymisvaiheessa).

Torrefikaatio- ja pyrolyysiteknologiaa on tutkittu hyödynnettäväksi raaka-aineen energiasisällön konsentroimiseksi erityisesti metsäbiomassoja käsiteltäessä. Kirjallisuudessa on esitetty arvioita, että torrefikaatiossa (lämpötila 250-270 °C, 30 minuuttia) puun lämpöarvo kohoaa 10-22 prosenttia (Laitila ym. 2010). Tämä vastaa lämpöarvon kohoamista myös lietteen ja mädätteen kohdalla (310 °C), mutta tästä huolimatta lämpöarvo jää merkittävästi alhaisemmaksi kuin useimmilla yleisesti käytetyillä polttoaineilla. BIOBOOST hankkeen tulosten mukaan hiilijakeen lämpöarvon tulisi olla yli 20 MJ kg⁻¹, jotta sen käyttö olisi mielekästä antrasiittia hyödyntävän CHP-laitoksen polttoaineena ilman merkittäviä laitteistomodifikaatioita. Lisäksi hiilijakeiden yli 40 %:n tuhkapitoisuus ja pyrolyysilämpötilasta riippuen korkea rikkipitoisuus (Kuva 11) vähentäneen mielenkiintoa niiden energiakäyttöä kohtaan.

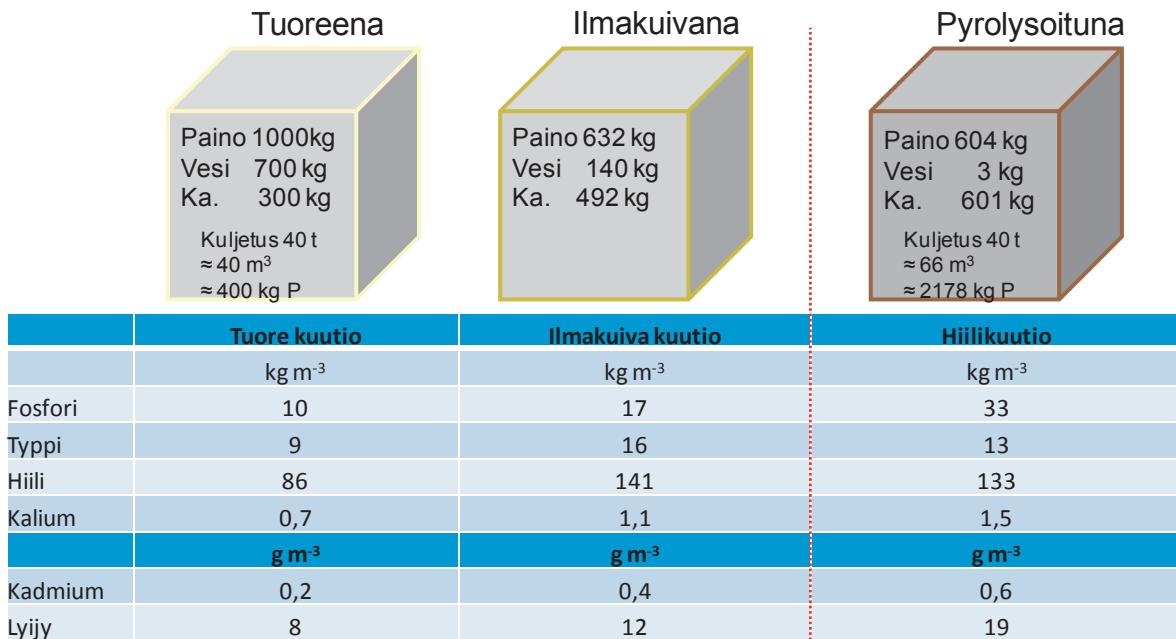


Kuva 13. Raaka-aineiden ja pyrolysoitujen hiilijakeiden (310 ja 410 °C) kalometrinen eli ylempi lämpöarvo kuiva-ainetta kohden esitettynä.

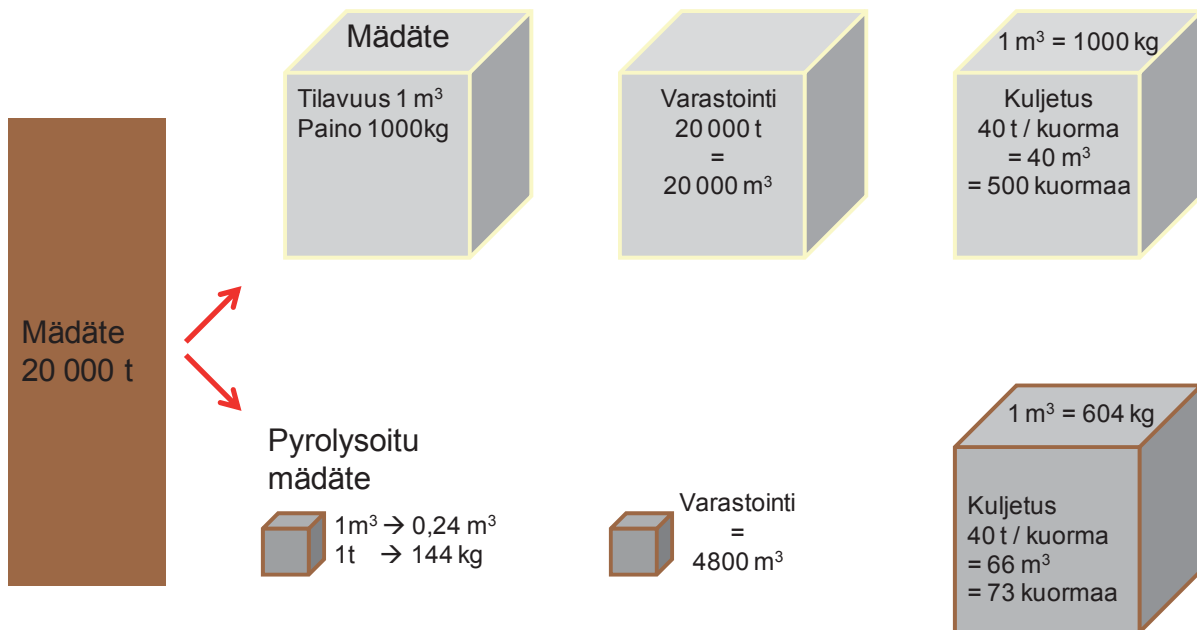
3.8. Varastointi ja kuljetettavuus

Pyrolyysin vaikutuksia raaka-aineen varastoitavuudelle ja kuljetettavuudelle tarkasteltiin biokaasulaitoksen mädätysjäännöksen pilot-mittakaavan tuloksia hyödyntäen. Varastoitavuuden ja kuljetettavuuden havainnollistamisessa käytettiin kahta eri lähestymistapaa, joista toinen kuvaa pääosin kemiallisen koostumuksen muutoksia kuution tilavuudessa (varastoitavan/kuljetettavan tuotteen laatu, Kuva 14) ja toinen raaka-aineen volyymin muutosta (Kuva 15). Kuivattujen ja pyrolysoitujen tuotteiden tilavuuspainon muutokset perustuu standardoituun määritysmenetelmään, mutta tulokset voivat poiketa merkittävästi käytännön tilanteesta. Pyrolyysissä jakeistuvien neste- ja kaasufraktioiden jatkoprosessointi- tai varastointitarvetta ei ole tarkastelussa huomioitu.

Lähtökohtana kuvan 14 tarkastelussa on kuution tilavuus jätevesilietettä raaka-aineena käyttävän biokaasulaitoksen mädätysjäännös. Kyseisen materiaalin tilavuuspainoksi oletetaan yksi ja kuution raaka-ainetta sisältävän vettä 700 kiloa. Kuivattaessa mädätteen vesipitoisuus ja tilavuuspaino muuttuvat, jolloin varastoitavaan kuutioon mahtuu huomattavasti enemmän kuiva-ainetta (492 kg) verrattuna tuoreeseen materiaaliin (300 kg). Pyrolyysiprosessissa raaka-aineesta poistuu kaikki vesi, mutta materiaaliin imeytyy ilmankosteuden vaikutuksesta jonkin verran vettä varastoinnin aikana (varastointikosteus). Lisäksi pyrolyysissä osa raaka-aineen kuiva-aineesta höyrystyy kaasuksi ja kondensoituviksi nesteiksi. Kuutio hiilipitoista lopputuotetta sisältää 600 kg kuiva-ainetta. Kuivaus ja pyrolyysi kohottavat varastoitavan tuotteen fosfori- ja raskasmetallipitoisuuksia, esimerkiksi kuution sisältämä fosforimäärä kolminkertaistuu prosessin aikana. Tarkastelussa ei ole otettu huomioon mahdollisuutta edelleen tiivistää pyrolysoitua materiaalia kokoonpuristamalla, pelletöimällä tai rakeistamalla.



Kuva 14. Tuoreen ja ilmakuivan mädätekuution sekä pyrolysoidun hiilikuution varastointiominaisuuksia. Laskennallisissa arvioissa on huomioitu materiaalin kuivuminen, muutokset tilavuuspainossa sekä pyrolyysissä materiaalista höyrystyvät jakeet (pyrolyysikaasu ja kondensoituvat nesteet). Ka. = kuiva-aine.



Kuva 15. Mädätejäännöksen ja siitä pyrolysoidun hiilijakeen laskennallinen varastointitilan tarve. Kuljetuskapasiteetin tarve on arvioitu olettaen kuorman maksimipainoksi 40 tonnia.

Kemiallisten ominaisuuksien muutosten lisäksi pyrolysointi vaikuttaa merkittävästi lopputuotteen tilavuuteen. Kuvassa 15 on esitetty laskennallinen esimerkki 20 000 tonnin mädätejäännöksen (tilavuuspaino 1 t m^{-3}) varastointitilan ja kuljetuskapasiteetin tarpeesta sellaisenaan ja pyrolyysin jälkeen. Mädätteestä poistuu kuivauksen ja pyrolyysiprosessin aikana 700 kg vettä ja lisäksi noin puolet kuiva-aineen massasta. Kosteuden poistuminen ja kuiva-aineen jakeistuminen pyrolyysi-prosessin aikana pienentää tuoreen mädätekuution tilavuuden noin neljännekseen. Varastointitilan tarve alenee 20 000 kuutiosta 4800 kuutioon. Vastaavasti alkuperäinen massa pienenee 2880 tonniin. Kuormapainoltaan 40 tonnin ajoneuvoyhdistelmä voi kuljettaa 40 kuutiota tuoretta mädätettä, kun taas pyrolysoitua mädätettä mahtuu painon puolesta kuormaan 66 kuutiota. Kuljetuskuormien määrä laskee tuoreen mädätteen tarvitsemasta 500 kuormasta hiilipitoisen lopputuotteen tarvitsemaan 73 kuormaan, olettaen ettei kuorman tilavuus muodostu rajoittavaksi tekijäksi.

4. Yhteenveto

Jätevesilietteiden ja niitä raaka-aineena käyttävien biokaasulaitosten mädätejäännöksen sisältämien ravinteiden ja energian entistä tehokkaamman hyödyntämisen edistämiseksi tarvitaan uusia ratkaisumalleja. Tässä tutkimuksessa tarkasteltiin erilaisten jätevesipohjaisten raaka-aineiden käyttäytymistä pyrolyysiprosessissa sekä arvioitiin syntyvien lopputuotteiden soveltuvuutta kasvinravitseukseen. Pyrolyysiteknologiasta on markkinoilla sovelluksia, joita hyödynnetään mm. puupohjaisten materiaalien ja auton renkaiden prosessoinnissa. Ravinnerikkaiden biomassojen, kuten jätevesiliete ja lanta, pyrolyysiin liittyy kuitenkin avoimia kysymyksiä sekä itse prosessimuuttujien (aika, lämpötila) että lopputuotteiden ominaisuuksien osalta.

Tutkimuksissa havaittiin jätevesilietettä sisältävien materiaalien pyrolysoimiseen liittyvän merkittävä turvallisuusriski. Prosessissa syntyvän hiilijakeen päästyä uudelleen kosketuksiin hapen kanssa, se alkoi voimakkaasti kumentua. Paloturvallisuusriskin lisäksi jälkikuumeneminen vaikuttaa lopputuotteen ominaisuuksiin. Tulokset viittasivat kuitenkin siihen, että raaka-aine ja laitteistokohtaisella prosessin optimoinnilla riskiä voidaan hallita.

Pyrolyysiprosessissa haihtumattomat alkuaineet konsentroituvat hiilijakeeseen. Esimerkiksi pyrolysoitaessa raakalietettä ja mädätettä hiilijakeen kokonaisfosforin määrä kohosi normaalisti markkinoilla olevien mineraalilannoitteiden tasolle (3–6 %). Peräkkäisten uuttojen menetelmällä arvioituna tutkittujen raaka-aineiden fosforin käyttökelpoisuus oli lähtökohtaisesti niukka, eikä pyrolyysi juuri vaikuttanut helposti kasveille käyttökelpoisen fosforin määrään. Tulokset perustuva kuitenkin kemiallisiin laboratorioanalyysiin ja tarvitsevat tuekseen astia ja kenttäkokeita. Erityisesti hiilijakeiden sisältämän fosforin pitkäaikainen käyttökelpoisuus tulisi selvittää jatkokokeiden avulla. On mahdollista, että tutkitut hiilijakeet voisivat toimia hidasliukoisina lannoitevalmisteina.

Hiilijakeen maatalouskäyttöä arvioitaessa lopputuotteen turvallisuuteen ja puhtauteen raskasmetallien suhteen tulee kiinnittää huomioita. Tutkittujen materiaalien pitoisuudet eivät ylittäneen nykyisiä raja-arvoja. Haihtumattomina yhdisteinä monet raskasmetallit kuitenkin konsentroituvat fosforin lailla hiilijakeeseen. Erityisesti kadmiumin kohonneet pitoisuudet tulee huomioida peltokäyttöä suunniteltaessa (mm. vuotuinen haitallisten metallien kuormitus maanviljelyssä).

Tutkimuksessa arvioitiin myös sitä, millaisia vaikutuksia pyrolyysiteknologian käyttöön otolla olisi materiaalivirtoihin kuljetuksen ja varastoinnin näkökulmasta. Laskennallisesti kiintojakeen osalta voitaisiin alentaa varastotilan tarve neljännekseen, samoin kuljetuskapasiteetin tarve alenee huomattavasti. Koska mahdollisen maatalouskäytön näkökulmasta lannoitevalmisteiden peltolevitys onnistuu vain rajallisessa ajan puitteissa, jätevesilietteen prosessointi hiilipitoiseksi lopputuotteeksi voisi helpottaa ja tuottaa kustannussäästöjä logistiikan osalta. Hiilijakeen jatkojalostaminen rakeiseen muotoon mahdollistaisi mieraalilannoitteita vastaavan käsittelyketjun toteuttamisen.

Pyrolyysiteknologia voi tulevaisuudessa olla yksi vaihtoehto ravinnerikkaiden orgaanisten materiaalivirtojen hyödyntämiseksi. Tällöin tavoitteena tulee olla korkealaatuinen lisäarvotuote kustannusten kattamiseksi. Lisäksi kaikille prosessissa syntyville jakeille on kehitettävä mielekäs ja ympäristön kannalta suotuisa käyttökohde. Erityisesti maatalouskäyttöön tähtäävillä tuotteilla turvallisuus, puhtaus ja helppokäyttöisyys ovat avaintekijöitä. Hyvään lopputulokseen pääseminen vaatii kuitenkin vielä laitteisto- ja raaka-ainekohtaista prosessin optimointia sekä tutkimustietoa lopputuotteiden käyttökelpoisuudesta.

5. Viitteet

- Agrafioti, E., Bouras, G., Kalderis, D. & Diamadopoulos, E. 2013. Biochar production by sewage sludge pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 101. 72-78.
- Alakangas, E. 2000. Suomessa käytettävien polttoaineiden ominaisuuksia. VTT Tiedotteita 2054. 172 s.
- Antikainen, R., Lemola, R., Nousiainen, J.I., Sokka, L., Esala, M., Huhtanen, P. & Rekolainen, S. 2005. Stocks and flows of nitrogen and phosphorus in the Finnish food production and consumption system. *Agriculture Ecosystems & Environment*, 107. 287-305.
- Bioboost. Deliverable 5.1 Energy carrier specifications. Energy carrier specifications for utilization in heat & power, gasification, refinery and chemical industry. Saatavissa www.bioboost.eu. Viitattu 26.2.2015.
- Bridle, T.R. & Pritchard, D. 2004. Energy and nutrient recovery from sewage sludge via pyrolysis. *Water Science and Technology*, 50. 169-175.
- Bridle, T.R. & Skrypski-Mantele, S. 2004. Experience and lessons learned from sewage sludge pyrolysis in Australia. *Water Science and Technology*, 49. 217-223.
- Cantrell, K.B., Hunt, P.G., Uchimiya, M., Novak, J.M. & Ro, K.S. 2012. Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar. *Bioresource Technology* 107: 419-428.
- Chan, K.Y. & Xu, Z. 2009. Biochar: nutrient properties and their enhancement. 67-84. Teoksessa: Biochar for environmental management. Lehmann, J. & Joseph, S. (Eds.). Earthscan, London. 416 s.
- Cordell, D., Drangert, J.-O. & White, S. 2009. The story of phosphorus: Global food security and food for thought. *Global Environmental Change*, 19. 292-305
- Fonts, I., Gea, G., Azuara, M., Ábrego, J. & Arauzo, J. 2012. Sewage sludge pyrolysis for liquid production: A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16. 2781-2805.
- Gerlach H., & Schmidt H.-P. 2012. Biochar in poultry farming. *Ithaka Journal*, 1. 262-264.
- Heikkinen, J., Ketoja, E., Nuutinen, V. & Regina, K. 2013. Declining trend of carbon in Finnish cropland soils in 1974-2009. *Global Change Biology*, 19. 1456-1469.
- Hossain, M.K., Strezov, V., Yin Chan, K. & Nelson, P.F. 2010. Agronomic properties of wastewater sludge biochar and bioavailability of metals in production of cherry tomato (*Lycopersicon esculentum*). *Chemosphere*, 78. 1167-1171.
- Hossain, M.K., Strezov, V., Yin Chan, K., Ziolkowski, A. & Nelson, P.F. 2011. Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar. *Journal of Environmental Management*, 92. 223-228.
- Inquanzo, M., Domínguez, A., Menéndez, J.A., Blanco, C.G. & Pis, J.J. 2002. On the pyrolysis of sewage sludge: the influence of pyrolysis conditions on solid, liquid and gas fractions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 63. 209-222.
- Kutlu, H.R., Ünsal, I., Görgülü, M. 2001. Effects of providing dietary wood (oak) charcoal to broiler chicks and laying hens. *Animal Feed Science and Technology* 90. 213-226.
- Laitila, J., Leinonen, A., Flyktman, M., Virkkunen, M & Asikainen, A. 2010. Metsähakkeen hankinta- ja toimituslogistiikan haasteet ja kehittämistarpeet. VTT Tiedotteita 2564. 143 s.
- Liu, W.-J., Zeng, F.-X. & Yu, H.-Q. 2011. Total recovery of nitrogen and phosphorus from three wetland plants by fast pyrolysis technology. *Bioresource Technology*, 102. 3471-3479.
- McHenry, M.P. 2010. Carbon-based stock feed additives: a research methodology that explores ecologically delivered C biosequestration, alongside live weights, feed use efficiency, soil nutrient retention, and perennial fodder plantations. *Journal of Food and Agricultural Sciences*, 90. 183-187.
- MMM 24/11, Maa ja Metsätalousministeriön asetus lannoitevalmisteista. 2011.
- MMM 12/12, Maa- ja metsätalousministeriön asetus lannoitevalmisteista annetun maa- ja metsätalousministeriön asetuksen muuttamisesta. 2012.
- Sharpley, A. & Moyer, B. 2000. Phosphorus forms in manure and compost and their release during simulated rainfall. *Journal of Environmental Quality* 29: 1462-1469.
- Ro, K.S., Cantrell, K.B. & Hunt, P.G. 2010. High-temperature pyrolysis of blended animal manures for producing renewable energy and value-added biochar. *Industrial & Chemistry Engineering Research*, 49. 10125-10131.
- vesi- ja viemärlaitosyhdistys. Tilasto lietteen hyödyntämisestä 1998-2011. Saatavissa: http://www.vvy.fi/vesihuolto_linkit_lainsaadanto/liete. Viitattu 28.10.2014.



luke.fi

Luonnonvarakeskus
Viikinkaari 4
00790 Helsinki
puh. 029 532 6000