

Pro gradu –tutkielma

Biokaasuntuotanto naudun kuivikelannasta

Elina Korhonen



Jyväskylän yliopisto

Bio- ja ympäristötieteiden laitos

Ympäristötiede ja –teknologia

9.2.2010

JYVÄSKYLÄN YLIOPISTO, Matemaattis-luonnontieteellinen tiedekunta

Bio- ja ympäristötieteiden laitos

Ympäristötiede ja -teknologia

KORHONEN, M. ELINA: Biokaasuntuotanto naudun kuivikelannasta

Pro gradu: 38 s.

Työn ohjaajat: Prof. Jukka Rintala, MMM Elina Virkkunen

Tarkastajat: Prof. Aimo Oikari, Prof. Jukka Rintala

Helmikuu 2010

Hakusanat: biokaasu, metaani, kuivikelanta, turve, olki, kutterinpuru, kuorike, säilörehu

TIIVISTELMÄ

Naudun kuivikelantaa muodostuu navetoissa, joissa käytetään kuivikkeita, kuten olkea, turvetta tai kutterinpurua. Kuivikelanta voi lannan lisäksi sisältää myös virtsaa. Mikäli virtsa imeytetään kuivikkeisiin, kuivikelantaa muodostuu tilalla vuoden aikana noin kaksinkertainen tilavuus verrattuna tilanteeseen, jossa virtsa erotellaan lannasta. Käsittelemällä kuivikelanta anaerobisesti saadaan metaania, jota polttoaineena käyttämällä voidaan vähentää kasvihuonekaasupäästöjä. Tässä tutkimuksessa määritettiin viiden erilaisen kuivikelannan, viiden kuivikkeen sekä säilörehun metaanintuottopotentiaalit. Lisäksi testattiin yhden kuivikelannan soveltuvuutta biokaasuntuotantoon kokeilumittakaavan reaktorissa. Lannoista, joissa yhtenä kuivikkeena oli käytetty turvetta, tuli vähemmän metaania ($0,18-0,21 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{kg VS}$) kuin kutterinpurulannasta ja kutterinpuru-säilörehulannasta ($0,25-0,26 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{kg VS}$). Turpeen metaanintuottopotentiali oli $0,05 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{kg VS}$, kuorikkeen $0,08 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{kg VS}$, oljen $0,21-0,22 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{kg VS}$ ja säilörehun $0,37 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{kg VS}$. Kutterinpuru inhiboi metaanintuottoa. Reaktorikokeessa oli 43 vuorokautta kestänyt panosvaihe ja 37 vuorokautta kestänyt jatkuvatoiminen vaihe, jonka aikana kuormitus oli $1 \text{ kg VS}/\text{m}^3 \text{ d}$. Hydraulinen viipymäaika jatkuvatoimisen vaiheen aikana oli 107-122 d, ja metaania muodostui enimmillään $0,16 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{kg VS}$. Reaktorikokeessa käytetyn lannan laboratorikokeissa määritetty metaanintuottopotentiaali ($0,18 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{kg VS}$) ei siis toteutunut kokonaan reaktorikokeessa, vaikka hydraulinen viipymäaika reaktorikokeessa oli enimmillään yli puolitoistakertainen laboratorikokeisiin verrattuna.

UNIVERSITY OF JYVÄSKYLÄ, Faculty of Science

Department of Biological and Environmental Science

Environmental Sciences

KORHONEN, M. ELINA: Biogas production of cow litter manure

Master of Science Thesis: 38 p.

Supervisors: Prof. Jukka Rintala, M.Sc. Elina Virkkunen

Inspectors: Prof. Aimo Oikari, Prof. Jukka Rintala

February 2010

Key Words: Biogas, methane, litter manure, peat, straw, wood dust, bark, silage

ABSTRACT

Cow litter manure is formed on cow houses where litter like straw, peat, or cutter chips is used as litter. Litter manure can besides manure include also urine. In case urine is absorbed on litter, the volume of litter manure formed on a farm during a year is twice as much as in case urine is separated from the manure. By treating litter manure anaerobically methane is obtained. When methane is used as fuel greenhouse gas emissions are decreased. In this study methane potentials of five different litter manures, five litter substrates, and silage were determined. Besides that the suitability of one litter manure on biogas production in a pilot-scale reactor was tested. Less methane was obtained of those manures in which peat was one of the litters used ($0,18-0,21 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{kg VS}$) than of wood dust manure and wood dust-silage manure ($0,25-0,26 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{kg VS}$). Methane potentials of peat, bark, straw, and silage were $0,05 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{kg VS}$, $0,08 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{kg VS}$, $0,21-0,22 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{kg VS}$, and $0,37 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{kg VS}$, respectively. Wood dust inhibited methane production. Reactor experiment consisted of batch period of 43 days and continuous period of 37 days during which the loading rate was $1 \text{ kg VS}/\text{m}^3 \text{ liquid volume of the reactor d}$. Hydraulic retention time during the continuous period was 107-122 days, and $0,16 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{kg VS}$ was produced when the methane production was as highest. Consequently, the methane potential ($0,18 \text{ m}^3 \text{ CH}_4/\text{kg VS}$) determined on the laboratory assay of the manure used on the reactor experiment was not fully realised on the reactor experiment even though the hydraulic retention time of the reactor experiment was as highest over one and a half times longer than during the laboratory assay.

SISÄLTÖ

Sanasto	4
1. Johdanto	4
2. Tutkimuksen tausta	5
2.1. Anaerobinen hajotus	5
2.1.1. Yleistä anaerobisesta hajotuksesta.....	5
2.1.2. Lämpötilan vaikutus	7
2.1.3. Kosteuspitoisuuden vaikutus	8
2.1.4. Orgaaninen kuormitus ja hydraulinen viipymäaika.....	8
2.2. Naudanlanta ja kuivikkeet	9
2.2.1. Naudanlannan ja kuivikkeiden ominaisuuksia	9
2.2.2. Naudanlannan ja kuivikkeiden anaerobinen hajotus	12
3. Aineisto ja menetelmät	16
3.1. Metaanintuottopotentialien määrittäminen ja muut laboratoriotestit	16
3.1.1. Ympäristö	16
3.1.2. Syötteet	16
3.1.3. Koejärjestelyt.....	17
3.2. Kokeilumittakaavan reaktorikoe.....	18
3.2.1. Syöte	18
3.2.2. Reaktori	18
3.2.3. Koejärjestelyt.....	20
3.2.4. Analyysi- ja laskentamenetelmät.....	21
4. Tulokset	21
4.1. Kuivikelannan ja kuivikkeiden ominaisuudet.....	21
4.1.1. Kuiva-ainepitoisuudet.....	21
4.1.2. Metaanintuotto	22
4.1.3. pH:n muutos	24
4.1.4. Kuiva-ainepitoisuuksien vähenemät kokeen aikana.....	25
4.2. Reaktorikoe.....	27
5. Tulosten tarkastelu	30
Kiitokset	32
Kirjallisuus	32
Liitteet	35

SANASTO

HRT	Hydraulinen viipymäaika (hydraulic retention time). Aika, jonka syöte viipyy reaktorissa.
OLR	Orgaaninen kuormitus (organic loading rate). Reaktoriin lisättävän orgaanisen aineksen määrä reaktoritulavuutta kohden vuorokaudessa (kg VS/m ³ reaktorin nestetilavuus d).
Syöte	Reaktoriin lisättävä materiaali, josta metaania muodostuu. Esim. lanta tai kuivike
TS	Kokonaiskuiva-aine (total solids)
VS	Orgaaninen kuiva-aine (volatile solids)
Ympäri	Anaerobiseen hajotukseen kykeneviä mikrobeja sisältävä materiaali

1. JOHDANTO

Suomessa tuotettiin vuonna 2008 yli kaksi miljardia litraa maitoa (Anonyymi 2009a) ja yli 80 miljoonaa kilogrammaa naudanlihaa (Anonyymi 2009b). Nautoja Suomessa oli samana vuonna yli 600 000 kappaletta (Taulukko 1). Karjatalouden sivutuotteena muodostuu lantaa, jonka käsittelystä aiheutuu noin prosentti Suomen kasvihuonekaasupäästöistä (Anonyymi 2009c). Päästöjä voidaan vähentää muun muassa käsittelemällä lannat anaerobisesti ja hyödyntämällä tuotettu metaani polttoaineena fossiilisten polttoaineiden sijasta.

Nautoja kasvatetaan yleensä joko parsi- tai pihattonavetassa. Parsinavetassa eläimet on kytketty parsiin ja pihattonavetassa ne liikkuvat vapaasti. Pihattonavetat voivat olla joko lämmitettyjä tai kylmiä. Lihanautoja voidaan kasvattaa myös ulkotarhassa (Huuskonen 2003). Kesällä monet navetoiden asukitkin pääsevät ulos laiduntamaan.

Lanta poistetaan navetasta joko nestemäisenä lietelantana tai kuivikelantana eli imeytettynä kuivikkeeseen, esimerkiksi turpeeseen, olkeen tai kutterinpuruun. Virtsa voidaan joko imeyttää kuivikkeeseen tai erottaa lannasta. Mikäli virtsa imeytetään kuivikkeisiin, kuivikkeita tarvitaan enemmän ja kuivikelantaa muodostuu eläintä kohden enemmän kuin silloin jos virtsa erotetaan (Taulukko 1).

Kuivikkeiden käyttö lisää eläinten viihtyvyyttä ja vähentää infektoriskiä. Kuivikkeilla pidetään ulosteiden ravinteita ja saadaan lanta helpommin käsiteltävään muotoon. Kutterinlastu ja turve sitovat kosteutta paremmin kuin perinteisesti käytetty olki. Oljen suosiota on tilojen kasvaessa vähentänyt myös sen huono saatavuus (Huuskonen 2003). Navetasta poistettavassa lannassa voi ulosteiden, virtsan ja kuivikkeiden lisäksi olla myös rehun jätteitä ja navetanpesuvesiä (Rico ym. 2007, Sakar ym. 2009). Laitumilla olevaa lantaa ei yleensä kerätä talteen.

Lietelannan suosio lannankäsittelymenetelmänä on kasvanut Suomessa vuoden 1990 jälkeen. Kuivikelanta on silti yhä yleisin lannankäsittelymenetelmä lypsylehmien lantaa lukuun ottamatta kaikelle Suomessa muodostuvalle naudanlannalle (Taulukko 2). Lannan anaerobisia käsittelymenetelmiä on kuitenkin kehitetty lähinnä lietelannalle (Schäfer ym. 2006).

Tämän tutkimuksen tavoite oli määrittää erilaisten kuivikelantojen ja kuivikkeiden metaanintuottopotentiaaleja sekä testata kuivikelannan soveltuvuutta täyssekoitteen kokeilumittakaavan biokaasureaktorin syötteeksi.

Taulukko 1. Nautojen määrä Suomessa 1.5.2008 (Anonyymi 2009d) ja vaadittu lannan ja virtsan varastointitilavuus eläintä kohden vuodessa (Anonyymi 2002).

Kotieläin	Määrä (kpl)	Kuivikelanta (virtsa imeytetty)	Kuivikelanta (virtsa erotettu)	Virtsa
		Vaadittu varastointitilavuus m ³ /eläin/a		
Lypsylehmät	289 281	24	12	8
Emolehmät	48 220	15	9	4
Hiehot	164743	15	9	4
Sonnit	108524	15	9	4
Vasikat	304577 ^a	4,0 - 8,0 ^b	2,4 - 4,8 ^b	1,2 - 2,4 ^b
Naudat yht.	610 768			
Lähde	Anonyymi 2009d	Anonyymi 2002		

^a Alle yhden vuoden ikäiset naudat.

^b Ensimmäinen luku viittaa alle 6 kk ja toinen luku 6-8 kk ikäisiin nautoihin.

Taulukko 2. Lannankäsittelytavat (% käsitellystä lannasta) eläinryhmittäin Suomessa vuosina 1990-2007 (Anonyymi 2009c, s. 211-212)

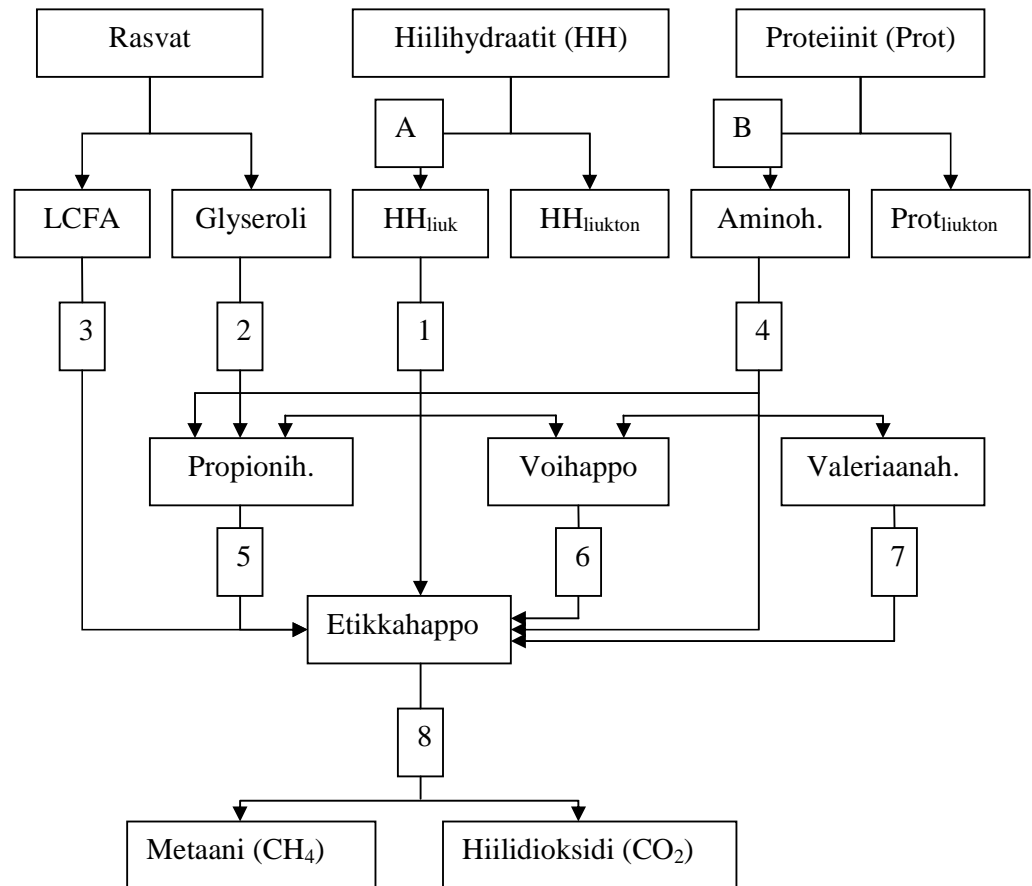
	1990	1995	2000	2006	2007
Lypsylehmät					
Kuivikelanta	50	47	40	25	24
Lietelanta	22	25	32	47	48
Laidun	28	28	28	28	28
Emolehmät					
Kuivikelanta	61	61	48	44	44
Lietelanta	3	3	16	20	20
Laidun	36	36	36	36	36
Sonnit (yli 1 v.)					
Kuivikelanta	70	60	60	60	60
Lietelanta	30	40	40	40	40
Laidun	0	0	0	0	0
Hiehot					
Kuivikelanta	47	43	43	43	43
Lietelanta	20	24	24	24	25
Laidun	33	33	33	33	33
Vasikat (alle 1 v.)					
Kuivikelanta	47	42	42	42	42
Lietelanta	20	26	26	26	26
Laidun	33	33	33	33	33

2. TUTKIMUKSEN TAUSTA

2.1. Anaerobinen hajotus

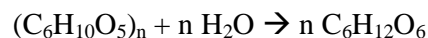
2.1.1. Yleistä anaerobisesta hajotuksesta

Eloperäinen aines, kuten kasvit tai lanta, koostuu orgaanisista ja epäorgaanisista aineista. Orgaanisia aineita ovat proteiinit, hiilihydraatit ja lipidit eli rasva-aineet. Epäorgaanisia aineita ovat muun muassa vesi, ammoniakki (NH₃), ja fosfaatti (PO₄³⁻). Eloperäisen aineksen joutuessa anaerobisiin eli kosteisiin ja hapettomiin oloihin kyseisessä ympäristössä kasvavien bakteerien ja arkkien joukko alkaa hajottaa orgaanista ainesta. Anaerobisen hajotuksen vaiheet ovat hydrolyysi, happokäyminen, asetogeneesi ja metanogeneesi (Kuva 1). Seuraavassa kerrotaan tarkemmin kustakin vaiheesta.



Kuva 1. Anaerobisen hajotuksen vaiheet ja niihin osallistuvat mikrobit. A = hiilihydraattien entsyymaattinen hydrolyysi, B = proteiinien entsyymaattinen hydrolyysi, 1 = glukoosia käyttävät haponmuodostajat, 2 = lipolyttiset bakteerit, 3 = pitkäketjuisia rasvahappoja (LCFA) hajottavat asetogeenit, 4 = aminohappoja hajottavat haponmuodostajat, 5 = propionihappoa hajottavat asetogeenit, 6 = voihappoa hajottavat asetogeenit, 7 = valeriaanahappoa hajottavat asetogeenit, 8 = asetoklastiset metanogeenit. Haponmuodostajabakteerit tuottavat LCFA:sta myös vetyä (H₂) ja hiilidioksidia (CO₂), joista hydrogenotrofiset metanogeenit tuottavat metaania (Angelidaki ym. 1999).

Hydrolyysi tarkoittaa sitä, että yhdiste hajoaa vettä lisättäessä lähtöaineikseen. Esimerkiksi glukoosimolekyyleistä koostuva selluloosa hajoaa glukoosiksi:



Anaerobisessa reaktorissa olevat asidogeeniset mikro-organismit erittävät entsyymejä, jotka edistävät hydrolyysiä. Eniten erittyy sitä entsyymiä, jonka pilkkomaa yhdistettä (Taulukko 3) reaktorissa on eniten (Parawira ym. 2005).

Hemiselluloosa pilkkoutuu hydrolyysissä ksyloosiksi, glukoosiksi, galaktoosiksi, pentoosiksi, arabinoosiksi ja mannoosiksi (Parawira ym. 2005). Ligniini on monimutkainen, aromaattisia renkaita sisältävä yhdiste, joka ei juurikaan hajoa anaerobisissa oloissa. Mikäli ligniini on liittynyt selluloosaan ja hemiselluloosaan (lignoselluloosa), myös näiden hydrolyysi vaikeutuu tai estyy jopa kokonaan. Ligniinipitoisuudesta ei kuitenkaan voi suoraan ennustaa materiaalin anaerobista biohajoavuutta, sillä ligniinin kemialliset ominaisuudet ja sitoutuneisuus selluloosaan ja hemiselluloosaan vaihtelevat kasvilajeittain. Puumaisten kasvien ligniini estää selluloosan

ja hemiselluloosan hydrolyysiä enemmän kuin ruohomaisten kasvien (Tong ym. 1990, Rittman ja McCarty 2001).

Taulukko 3. Hydrolyyttisten entsyymien hajottamat yhdisteet ja hajoamisen lopputuotteet (Parawira ym. 2005).

Entsyymi	Lähtöaine	Lopputuote
Amylaasi	Tärkkelys	Glukoosi
Karboksimetyyliselullaasi	Selluloosa	Glukoosi
Ksylanaasi	Ksylaani	Ksyloosi
Pektinaasi	Pektiini	Monogalakaturonihappo
Proteaasi	Proteiinit	Aminohapot
Suodatinpaperiselullaasi	Selluloosa	Glukoosi

Happokäymisessä hydrolyysin lopputuotteet hajoavat edelleen haihtuviksi rasvahapoiksi (VFA), joista merkittävimmät ovat propionihappo ($C_3H_6O_2$), voi happo ($C_4H_8O_2$) ja valerianahappo ($C_5H_{10}O_2$). Rasvat hajoavat pitkäketjuisiksi rasvahapoiksi (LCFA = long chain fatty acid) ja glyseroliksi, joka pilkkoutuu edelleen propionihapoksi (Angelidaki ym. 1999).

Asetogeneesissä happokäymisen lopputuotteet pilkkoutuvat edelleen vedyksi ja etikkahapoksi ($C_2H_4O_2$) (Angelidaki ym. 1999, Montero ym. 2008), joka myös kuuluu haihtuviin rasvahappoihin. Hiilihydraatit ja aminohapot voivat hajota etikkahapoksi myös ilman happokäymisvaihetta (Angelidaki ym. 1999).

Metanogeenivaiheessa asetoklastiset metanogeenit tuottavat metaania (CH_4) ja hiilidioksidia (CO_2) etikkahaposta ja hydrogenotrofiset metanogeenit metaania vedystä ja hiilidioksidista (Angelidaki ym. 1999, Biswas ym. 2006, Klocke ym. 2008). Hydrogenotrofiset metanogeenit ovat merkittävämmässä asemassa anaerobisen reaktorin toiminnan alkuvaiheessa ja asetoklastiset metanogeenit reaktorin toiminnan vakiintuessa (Montero ym. 2008).

Aminohappojen hajotessa vapautuu ammoniakkaa, joka voi inhiboida eli estää metanogeenien toimintaa (Angelidaki ym. 1999, Kayhanian 1999, Fujishima ym. 2000). Tällöin reaktoriin alkaa kertyä haihtuvia rasvahappoja, jotka edelleen inhiboivat hydrolyysiä (Angelidaki ym. 1999). Selluloosan hydrolyysin on havaittu hidastuvan, kun VFA-pitoisuus on 2 g/l, ja loppuvan kokonaan, kun pitoisuus on 16 g/l. (Siegert ja Banks 2005). Rasvahappojen kertyminen laskee pH:ta, jolloin ammoniakki muuttuu vähemmän haitalliseen ammonium-muotoon (NH_4^+). Pitkäketjuiset rasvahapot puolestaan inhiboivat kaikkia anaerobiseen hajotukseen osallistuvia bakteereita (Angelidaki ym. 1999). Inhibition estämiseksi kolme ensimmäistä vaihetta voidaan toteuttaa eri reaktorissa kuin metanogeneesi. Kaksivaiheinen reaktori ei kuitenkaan ole kannattava silloin, jos hydrolyysi on kokonaisreaktionopeutta rajoittava vaihe (Parawira ym. 2007).

2.1.2. Lämpötilan vaikutus

Mikrobit voidaan jakaa neljään ryhmään sen perusteella, missä lämpötiloissa ne pystyvät kasvamaan (Taulukko 4). Anaerobinen reaktori pyritään yleensä pitämään joko mesofiilisten tai termofiilisten mikrobien optimilämpötilassa eli 35 tai 55-60 °C:ssa. Mikäli reaktorin lämpötila vaihtelee kovin paljon, anaerobinen hajotus hidastuu, koska olot eivät ole optimaaliset millekään mikrobiryhmälle (Rittman ja McCarty 2001). Termofiiliset mikrobit selviävät kuitenkin hengissä myös reaktorissa, jonka lämpötila on optimaalinen mesofiilille mikroobeille (Lepistö ja Rintala 1995). Ilmeisesti sama pätee myös toisin päin, sillä syntypaikkalajitellusta kotitalousjätteestä saatiin metaania jopa 5 °C:n lämpötilassa,

vaikka kokeessa käytetty ymppe oli peräisin termofiilisten mikrobin optimilämpötilassa toimivasta reaktorista (Taulukko 5) (Angelidaki ym. 2006).

Taulukko 4. Mikrobin kasvu- ja optimilämpötilat °C (Rittman ja McCarty 2001).

Ryhmä	Kasvulämpötila	Optimilämpötila
Psykrofiilit	-5 - 20	ei ilmoitettu
Mesofiilit	8 - 45	35
Termofiilit	40 - 70	55 - 60
Hypertermofiilit	65 - 110	ei ilmoitettu

Vaikka nimitykset psyko-, meso- ja termofiilinen viittaavat nimenomaan lämpötilaan, jossa tietyt mikrobit viihtyvät (kreik. filia = ystävyys, ystävien välinen rakkaus), niitä käytetään yleisesti myös kuvaamaan lämpötilaa, jossa reaktorit toimivat. Mesofiilinen reaktori tarkoittaa yleensä noin 35 °C:n ja termofiilinen 55 °C:n lämpötilassa toimivaa reaktoria. Näitä nimityksiä käytetään jatkossa myös tässä tutkimuksessa.

Ammoniumtyypen muuntumista metanogeeniksi inhihoivaksi ammoniakiksi edistää pH:n nousun lisäksi myös lämpötilan nousu. Mikäli pH ja TAN-pitoisuus (total ammonia nitrogen = ammoniakki + ammonium) pysyvät samana, vapaan ammoniakin pitoisuus on yli kolme kertaa korkeampi 55 °C:n kuin 35 °C:n lämpötilassa (Kayhanian 1999). Ammoniakki-inhibitio saattoi olla syynä siihen, että metaanintuotto syntypaikkalajitellusta kotitalousjätteestä oli suurempi 45 kuin 55-60 °C:n lämpötilassa, vaikka ymppe oli termofiilisestä reaktorista (Taulukko 5), (Angelidaki ym. 2006)

Taulukko 5. Lämpötilan vaikutus metaanintuottoon syntypaikkalajitellusta. Ymppeinä käytettiin termofiilisen biokaasureaktorin mädätettä (Angelidaki ym. 2006).

Lämpötila °C	m ³ CH ₄ /kg VS
5	0,001
15	0,003
20	0,13
30	0,3
45	0,58
55	0,42
60	0,52

2.1.3. Kosteuspitoisuuden vaikutus

Vesi ei sisällä hiiltä, joten siitä ei muodostu metaania. Vettä kuitenkin tarvitaan, jotta olot ylipäätään olisivat anaerobiset. Lisäksi mikrobit tarvitsevat vettä elintoimintoihinsa.

Anaerobisesti hajotettavaa materiaalia pidetään kiinteänä, mikäli sen kosteusprosentti on alle 90 % (Mata-Alvarez 2000). Fujishima ym. (2000) tutkivat kosteuspuiteisuuden (89-97 %) vaikutusta anaerobiseen hajotukseen ja havaitsivat VS:n hajoamisen ja metaanintuottopotentialin olevan korkeimmillaan, kun täyssekoitteen reaktorin syötteenä käytetyn kuivatun jätevesilietteen kosteuspuiteisuus oli 92,9 %. Hiilihydraattien hajoaminen väheni ja proteiinien hajoaminen lisääntyi, kun kosteuspuiteisuus oli tätä alhaisempi. Selittävänä tekijänä saattoi kuitenkin olla pikemminkin ammoniumpitoisuuden kuin kuiva-ainepitoisuuden nousu. Syötteen kuiva-ainepitoisuuden kohoaminen alentaa metaanintuottoa myös Angelidakin ym. (2006) mukaan.

2.1.4. Orgaaninen kuormitus ja hydraulinen viipymäaika

Sitä, miten paljon ja millaista syötettä anaerobiseen reaktoriin syötetään, kuvataan kahdella tunnusluvulla: orgaanisella kuormituksella (OLR = organic loading rate) ja

hydraulisella viipymääjalla (HRT = hydraulic retention time). Orgaaninen kuormitus kertoo siitä, kuinka monta kilogrammaa orgaanista kuiva-ainetta (VS) reaktorin nestetilavuutta kohden syötetään päivässä. Hydraulinen viipymäaika puolestaan kuvaa sitä, kuinka kauan reaktoriin lisätty materiaali keskimäärin viipyy reaktorissa.

Jotta anaerobinen hajotus onnistuisi, hajotukseen osallistuvien mikrobien tulee viipyä reaktorissa vähintään niin kauan, että ehtivät kaksinkertaistua. Esimerkiksi pitkäketjuisista rasvahapoista metaania tuottavat mikrobit pystyisivät ihanteellisissa oloissa kaksinkertaistumaan noin kolmessakymmenessä tunnissa ($(\ln 2/0,559\text{d}^{-1}) * 24\text{h/d}$) (Taulukko 6 ja Droste 1997). Täyssekoitteisessa reaktorissa mikrobit viipyvät yhtä kauan kuin kaikki muukin reaktoriin laitettu materiaali. Täyssekoitteisen reaktorin HRT:n täytyy siis olla vähintään mikrobien kaksinkertaistumisajan pituinen. Käytännössä HRT on kuitenkin vähintään 10 vuorokautta (Rittman ja McCarty 2001).

Anaerobisessa reaktorissa olevien mikrobien kasvunopeus ja metaanin tuottonopeus riippuvat mikrobien ravintonaan käyttämien materiaalien pitoisuuksista. Esimerkiksi sakkaroosista happoa muodostavien mikrobien kasvunopeus on puolet suurimmasta mahdollisesta lajityypillisestä kasvunopeudesta silloin, kun reaktorin sisällön sakkaroosipitoisuus on $0,518\text{ kg/m}^3$ (Taulukko 6). Mikrobit tarvitsevat energiaa myös rakenteidensa ylläpitoon. Mikäli reaktorissa ei ole tarpeeksi ulkopuolista ravintoa, mikrobit alkavat käyttää itseään energianlähteenä (Rittman ja McCarty 2001).

Taulukko 6. Anaerobiseen hajotukseen osallistuvien mikrobien suurimmat mahdolliset lajityypilliset kasvunopeudet (μ_{\max} , d^{-1}) ja kyllästymisvakiot (K_s , kg/m^3) (Biswas ym. 2006).

Reaktiotyyppi	μ_{\max}	K_s
Haponmuodostus hiilihydraateista	5,170	0,518
Haponmuodostus aminohapoista	6,400	0,200
Haponmuodostus rasvoista	0,550	0,100
Metanogeneesi VFA:sta	2,440	0,049
Metanogeneesi LCFA:sta	0,559	0,019

Anaerobisen reaktorin OLR voi Rittmanin ja McCarty (2001) mukaan olla 1,6-4,8 $\text{kg VSS/m}^3\text{ d}$ (VSS = volatile suspended solids eli suspentoitunut orgaaninen aines). Sopiva OLR riippuu kuitenkin siitä, miten helposti biohajoavaa syötteessä oleva orgaaninen aines on. Helposti biohajoavaa jätettä käsitellyt täyssekoitteinen reaktori toimi Pavanin ym. (2000) tutkimuksessa $6,0\text{ kg VS/m}^3\text{ d}$ kuormituksella ja vaikeammin hajoavaa jätettä käsitellyt $12,1\text{-}12,6\text{ kg VS/m}^3\text{ d}$ kuormituksella. Mikäli syötteen VS-pitoisuus on kovin alhainen, OLR:n täytyy olla alhainen, ettei hydraulisesta viipymääjasta tulisi liian lyhyt.

2.2. Naudanlanta ja kuivikkeet

2.2.1. Naudanlannan ja kuivikkeiden ominaisuuksia

Naudanlanta koostuu ulosteista ja virtsasta. Lannan sisältämiä ulosteita kutsutaan myös sonnaksi. Lannan koostumukseen vaikuttaa eläinten syömän rehun laatu. Naudoille syötetään nopeasti sulavaa väkirehua sekä hitaasti sulavaa karkearehua eli kuivaheinää tai säilörehua. Karkearehussa on enemmän ligniiniin liittyneitä hiilihydraatteja kuin sioille syötettävässä vilja- ja soijaperäisessä rehussa. Tämän vuoksi naudanlannassa on enemmän ligniiniä ja hitaasti hajoavia hiilihydraatteja kuin sianlannassa. Proteiineja ja rasvoja naudanlannassa on vähemmän kuin sianlannassa (Moller ym. 2004). Naudanlannan kokonaiskuiva-ainepitoisuus (TS = total solids) vaihtelee noin 8 (Rico ym. 2007) ja 16 %

välillä (Liao ym. 2004 ja Moller ym. 2004). Noin 80-90 % TS:stä on orgaanista kuiva-ainetta (VS = volatile solids) (Taulukko 7).

Taulukko 7. Naudanlannan ominaisuuksia.

Ominaisuus	Yksikkö	Naudanlanta	Naudanlanta	Naudan sonta	Naudan lietelanta	Naudanlanta
TS	% mm	14,6	15,5	13,8 - 15,6	9,8 - 10,5	7,7
VS	% mm	ei ilm.	ei ilm.	12,4 - 13,5	8,3 - 9,8	6
VS	% TS	ei ilm.	ei ilm.	86,0 - 90,3 ^a	79,7 - 93,9 ^a	77,9 ^a
Happoliukoinen ligniini (ADL)	% TS	11,2	13,9	ei vertailukelpoista tulosta		13,2
Selluloosa	% TS	26,6	21,9	ei ilmoitettu		24,2
Hemiselluloosa	% TS	11,3	12,5	ei ilmoitettu		20,9
N _{tot}	% TS	3	2,6	1,2 - 2,5	5,1	4,0 ^a
NH ⁴⁺ -N	% TS	ei ilm.	ei ilm.	0,1 - 0,2	2,6	ei ilm.
Lähde		Wen ym. 2004	Liao ym. 2004	Moller ym. 2004		Rico ym. 2007

^a Laskettu artikkelissa esitettyjen tulosten perusteella.

Taulukko 8. Kuivikkeiden ja säilörehun ominaisuuksia.

Ominaisuus	Yksikkö	Olki	Olki	Olki	Puulastut	Turve	Säilörehu
TS	% mm	90,5	92,8 - 93,5	95,6	93,5	54,1	25,9
VS	% mm	86,8	84,1 - 85,4	87,5 ^a	92,8 ^a	53,0 ^a	24
VS	% TS	95,9	90,6 - 91,3	91,5 ^a	99,3 ^a	98 ^a	92,7
Klason-ligniini	% TS	ei ilmoitettu	17,2 - 17,4		ei ilmoitettu		13
Happoliukoinen ligniini	% TS	ei ilmoitettu	ei ilmoitettu		ei ilmoitettu		4,1
Holoselluloosa ^b	% TS	ei ilmoitettu	52,3 - 53,2		ei ilmoitettu		ei ilmoitettu
N _{tot}	% TS	0,59	ei ilmoitettu	0,47	0,06	0,92	1,69
NH ⁴⁺ -N	% TS	0	ei ilmoitettu		ei ilm.		0,14
Lähde		Moller ym. 2004	Tong ym. 1990	Eklind & Kirchmann 2000		Lehtomäki ym. 2008	

^a VS-pitoisuus laskettiin artikkelissa esitetyn tuhkapitoisuuden perusteella.

^b Holoselluloosa = selluloosa + hemiselluloosa

Suomessa yleisesti käytetyistä kuivikkeista alhaisin TS-pitoisuus (54,1 %) on turpeella ja korkein oljella (95,6 %) (Taulukko 8). Typen osuus TS:stä on korkein turpeella (0,92 %) ja alhaisin kutterinpurulla, jonka ominaisuudet vastannevat Eklindin ja Kirchmannin (2000) ilmoittamia kuusi- ja mäntylastujen ominaisuuksia (kokonaistyyppipitoisuus 0,06 % TS:stä).

Männyn ja kuusen TS:sta on selluloosaa 40-45 %, hemiselluloosaa 25-28 % ja ligniiniä 24-33 % (Alakangas 2000). Puussa on myös uuteaineita kuten terpeenejä ja stilbeenejä, jotka ovat myrkyllisiä monille eliöryhmille, kuten bakteereille, sienille ja hyönteisille (Hirsilä 2005). Erityisen paljon uuteaineita on puun kuoressa (kirjallisuuskatsaus Alakangas 2000).

Turpe muodostuu, kun suokasvit hajoavat anaerobisissa oloissa. Turpeen maatuessa ligniiniin suhteellinen osuus kokonaismassasta kasvaa ja selluloosa- ja hemiselluloosa-pitoisuudet laskevat. Ligniiniä ja sen kaltaisia aineita turpeessa on maatumisasteesta riippuen 5-40 %, selluloosaa 0-20 %, hemiselluloosaa 0-30 %, humusaineita 0-60 % ja proteiineja 3-25 % (Alakangas 2000).

Kuivikelannan kokonaistyyppipitoisuus on korkeampi ja liukoisen typen pitoisuus alempi kuin lietelannan (Taulukko 9). Tämä tarkoittaa, että kuivikelannassa on enemmän aminohappoihin sitoutunutta typpeä kuin lietelannassa.

Taulukko 9. Naudanlantojen keskimääräiset ravinnepitoisuudet Suomessa vuosina 2000-2004 (Anonyymi 2005).

Ravinne	Yksikkö	Kuivikelanta	Lietelanta	Virtsa
N _{liuk}	kg/t ^a	1,7	1,8	1,8
N _{tot}	kg/t	5,4	3	2,5
P	kg/t	1,6	0,5	0,1
K	kg/t	4,7	3,3	3,7
Mg	kg/t	1,2	0,4	0,1
Ca	kg/t	2,7	0,8	0,1
Na	kg/t	0,4	0,3	0,2
B	g/t	2,9	1,3	0,7
Cu	g/t	6	2,7	0,3
Mn	g/t	45,5	12,4	1,5
Zn	g/t	42,6	17,1	1,8

^a kg/t_{tuoretta lantaa}

Schäferin ym. (2006) tutkimuksessa 53-70 % kuivikelannan VS:stä oli peräisin kuivikkeista. Yleistä kaavaa kuivikkeiden ja lannan suhteesta ei kuitenkaan voida esittää, sillä kuivittamiskäytännöt vaihtelevat tilojen välillä.

2.2.2. Naudanlannan ja kuivikkeiden anaerobinen hajotus

Naudanlanta on eloperäistä materiaalia, joka on naudan pötsissä jo kertaalleen käsitelty anaerobisesti (Ong ym. 2002). Naudanlannan anaerobista hajotusta on tutkittu paljon niin laboratoriossa kuin pilot-mittakaavan kokeissakin (Sakar ym. 2009). Nautojen ikä, ravinto ja navetassa käytetyn kuivikkeen laatu ja määrä vaikuttavat siihen, kuinka paljon lannasta saadaan metaania. Pelkkää karkearehua syöneiden nautojen sonnan metaanintuottopotentiaali on alhaisempi (0,1 m³ CH₄/kg VS) kuin sekä karkea- että väkirehua syöneiden nautojen sonnan (0,12-0,16 m³ CH₄/kg VS). Mikäli lantaa varastoidaan ennen biokaasureaktoriin laittamista, osa orgaanisesta aineesta ehtii hajota varastoinnin aikana ja metaanintuotto reaktorissa alenee (Moller ym. 2004).

Naudanlannan mesofiilisen anaerobisen käsittelyn HRT:ksi on suositeltu 12-25 vuorokautta. Mikäli lannan seassa on kuivikkeena olkea, suositeltu HRT on 15-35 vuorokautta. Pelkkää lantaa mesofiilisessa reaktorissa käsiteltäessä OLR:ksi suositellaan 2,5-3,5 kg VS/m³ d, lantaa ja lisämateriaaleja käsiteltäessä 5-7 kg VS/m³ d (kirjallisuuskatsaus Sakar ym. 2009).

Naudanlannasta ja energiakasveista (apila, nurmi ja kauran olki) saatiin laboratoriomittakaavan kokeissa (Taulukko 10) enemmän ja täyden mittakaavan reaktorikokeessa (Taulukko 11) yhtä paljon metaania VS:a kohden kuin pelkästä naudanalannasta (Kaparaju ym. 2002). Koska oljen VS-pitoisuus on korkea, metaanintuotto tilavuusyksikköä kohden on korkeampi oljella kuivitetusta kuin kuivittamattomasta lannasta. Yhden olkikilogramman lisäyksen lannan sekaan on havaittu nostavan metaanintuottoa kymmenellä prosentilla (Moller ym. 2004). Rehukasvien metaanintuottopotentiali on korkeampi kuin lannan (Taulukko 10).

Lietelanta lisätään biokaasureaktoriin usein pumpaamalla. Korkean kuiva-ainepitoisuuden (TS > 10 %) vuoksi kuivikelanta syötetään reaktoriin toisenlaisilla menetelmillä (Demirer ja Chen 2008), kuten ruvikuljettimella.

Täyssekoitteen reaktorin sisältöä sekoitetaan, jotta mikrobit pääsisivät käsiksi ravintoonsa, syötteeseen. Sekoitus myös vapauttaa reaktorissa muodostunutta kaasua. Sekoituksen on toisinaan todettu lisäävän, toisinaan vähentävän metaanintuottoa. Ong ym. (2002) havaitsivat, että biokaasua muodostui naudanalannasta enemmän sekoittamattomassa kuin sekoitetussa reaktorissa. Syynä lisääntyneeseen kaasuntuottoon voi olla se, että mikrobit pystyvät sekoittamattomassa reaktorissa liittymään toisiinsa. Toisiinsa liittyneet mikrobit painuvat reaktorin pohjalle eivätkä poistu reaktorista yhtä helposti kuin nesteessä vapaana leijuvat mikrobit, mikäli mädäte poistetaan reaktorin keski- tai yläosasta. Jaksoittaisesti sekoitetusta reaktorista saatiin yhtä paljon metaania kuin jatkuvasti sekoitetusta (Taulukko 11) (Ong ym. 2002).

Lietelantareaktorit ovat yleensä täyssekoitteisia, mutta kiinteämmän kuivalannan käsittelyyn soveltuu myös tulppavirtausreaktori. Tulppavirtausreaktoreissa mädätettävä massa kulkee eteenpäin juurikaan sekoittumatta aiemmin tai myöhemmin lisättävään massaansa. Jotta mikrobikanta reaktorissa säilyisi, osa poistovirrasta täytyy palauttaa reaktorin alkuun. Teoriassa aineiden hajoaminen tulppavirtausreaktorissa on täydellisempää kuin täyssekoitteisessa, koska koko sisään laitettu massa viipyy reaktorissa täyden hydraulisen viipymäajan verran (Rittman ja McCarty 2001).

Biokaasuntuotantoa kuivikelannasta (kuivikkeina käytetty kauran akanoita ja olkia) on tutkittu maatilamittakaavassa kaksiosaisen reaktorin avulla. Metaania muodostui enemmän kiinteää jaetta käsitellessä hydrolyysireaktorissa kuin nestemäistä jaetta käsitellessä metaanireaktorissa. Lisättyä VS-kilogrammaa kohden metaanintuotto oli kuitenkin korkeampi metaani- kuin hydrolyysireaktorissa (Taulukko 11). Keskimääräinen metaanintuotto koko kaksiosaisessa reaktorissa oli 0,08 m³ CH₄/kg VS. Reaktoritilavuutta kohden metaania muodostui 0,68 m³ CH₄/m³_{reaktoritilavuus} d, mikä on hieman enemmän kuin lietelantareaktoreissa. (Schäfer ym. 2006).

Taulukko 10. Naudanlantojen, rehukasvien ja oljen metaanintuottopotentiaaleja.

Syöte	Koeastian nestetil. / koko (l)	T °C	HRT d	Syötteen		Metaanintuotto m ³ CH ₄			Lähde
				TS %	VS %	/kg VS	/kg TS	/kg mm	
Naudan sonta Naudan lietelanta	1,1	35	> 100	11 - 14	11 - 13	0,10 - 0,16	0,09 - 0,15 ^a	0,01 - 0,02 ^a	Moller ym. 2004
Naudanlanta	2 / 2,5	35	45	7,7	6,0	0,31	0,24 ^a	0,02 ^a	Rico ym. 2007
Koiranheinä	0,75 / 1	35	75 - 95	17 - 39	16 - 35	0,31 - 0,38	0,25 - 0,33	0,05 - 0,12	Seppälä ym. 2009
Ruokonata	0,75 / 1	35	75 - 95	17 - 44	16 - 39	0,30 - 0,39	0,27 - 0,35	0,06 - 0,15	Seppälä ym. 2009
Timotei	0,75 / 1	35	75 - 95	20 - 37	18 - 34	0,31 - 0,37	0,28 - 0,34	0,06 - 0,12	Seppälä ym. 2009
Apila	1,5 / 2	35	155	14 - 19	12 - 17	0,14 - 0,21	0,12 - 0,19	0,02 - 0,04	Kaparaju ym. 2002
Kuivaheinä	1,5 / 2	35	155	25,9	23,6	0,3 - 0,35	0,25 - 0,32	0,06 - 0,08	Kaparaju ym. 2002
Kauran olki	1,5 / 2	35	155	60,2	55,9	0,25 - 0,26	0,23 - 0,24	0,14 - 0,15	Kaparaju ym. 2002

^a Laskettu artikkelissa ilmoitettujen tietojen perusteella.

Taulukko 11. Naudanlantaa syötteenä käyttäneiden reaktorikokeiden tuloksia.

Syöte	Reaktorin koko	Reaktorin tyyppi	T °C	HRT	OLR kg VS/m ³ d	Syötteen TS %	Syötteen VS %	Metaanintuotto m ³ CH ₄ /kg VS	Erytystä	Lähde
Naudanlanta + biojäte	4,2 / 5 l	CSTR	35	20	2,2 - 2,7	5,1 - 6,8	4,3 - 5,5	0,21 - 0,25		Paavola ym. 2006
Naudanlanta + biojäte	4,2 / 5 l	CSTR	35	20	2,2 - 2,7	5,1 - 6,8	4,3 - 5,5	0,25 - 0,28	Biojätteen hygienisointi 1 h 70 °C:ssa	Paavola ym. 2006
Naudanlanta + biojäte	4,2 / 5 l	CSTR	55	20	2,2 - 2,7	5,1 - 6,8	4,3 - 5,5	0,22 - 0,29		Paavola ym. 2006
Naudanlanta + biojäte	4,2 / 5 l	CSTR	55	15	1,9 - 2,7	3,5 - 5,1	2,9 - 4,2	0,19 - 0,24		Paavola ym. 2006
Naudanlanta	10 l	CSTR	35	10	7,2 ^a	8,0	7,2	0,09 ^a	Jatkuva sekoitus	Ong ym. 2002
Naudanlanta	10 l	CSTR	35	10	7,3 ^a	8,0	7,2	0,09 ^a	Sekoitus 4 * 30 min/d	Ong ym. 2002
Naudanlanta	120 / 150 m ³	CSTR	35-37	22	ei ilm.	ei ilm.	ei ilm.	0,22		Kaparaju ym. 2002
Naudanlanta + energiakasvit	120 / 150 m ³	CSTR	35-37	22	ei ilm.	ei ilm.	ei ilm.	0,21		Kaparaju ym. 2002
Naudanlanta + makeisteoll. jäte	120 / 150 m ³	CSTR	35-37	22	ei ilm.	ei ilm.	ei ilm.	0,28		Kaparaju ym. 2002
Naudan kuivikelannan kiinteä jae	53 m ³	hydr. ^b	38	22-25	6 - 7	17 - 19 ^a	15 - 17 ^a	0,05 - 0,07	2-vaiheisen reaktorin 1. osa	Schäfer ym. 2006
Naudan kuivikelannan nestejae	18 m ³	met. ^c	38	15-16	2 - 3	ei ilm.	3 - 6 ^a	0,10 - 0,20	2-vaiheisen reaktorin 2. osa	Schäfer ym. 2006
Naudan kuivikelanta	71 m ³	hydr. + met.	38	37-41	ei ilm.	ei ilm.	ei ilm.	0,09 - 0,10	2-vaiheinen reaktori yhteensä	Schäfer ym. 2006

^a Laskettu raportissa ilmoitettujen tietojen perusteella.

^b hydr = hydrolyysireaktori

^c met = metaanireaktori

3. AINEISTO JA MENETELMÄT

3.1. Metaanintuottopotentialien määrittäminen ja muut laboratoriokokeet

3.1.1. Ympäri

Ympäri oli laukaalaisen Kalmarin tilan biokaasureaktorin (lämpötila noin 35 °C) mädätysjäynnöstä. Reaktorin syötteinä oli käytetty lehmän lietelantaa, jonka seassa oli hieman kuivikkeena käytettyä turvetta, sekä makeistehtaan suklaa- ja lakritsijätettä. Ympäri noudettiin 4.4.2008 ja säilytettiin avonaisessa kanisterissa 35 °C:ssa. Ympäriin TS- ja VS-pitoisuudet lanta- ja ensimmäisiä kuivikekokeita (turve, kuorike ja säilörehu) varten määritettiin 10.-11.4.2008 ja toisia kuivikekokeita (oljet ja kutterinpuru) varten 29.-30.4.2008.

3.1.2. Syötteet

Kokeissa käytettiin viittä erilaista kuivikelantaa ja kuutta kuiviketta. Turpeella ja purulla kuivitetut lannat valittiin kokeeseen, koska turve ja puru ovat yleisesti käytettyjä kuivikkeita Kainuussa, jossa reaktorikokeet tehtiin. Muut näytteet otettiin tiloilta, joilla tiedettiin harkitun biokaasuntuotannon aloittamista.

Lanta-, turve-, säilörehu-, kutterinpuru- ja kuorikenäytteet noudettiin tiloilta 7.4.2008 ja olkinäytteet 28.4.2008. Mahdollisimman tuoretta lantaa otettiin useista kohdista lapiolla saaviin, jossa se sekoitettiin. Saavista otettiin osanäyte 10 l kannelliseen ämpäriin. Kuivikenäytteet otettiin muovipusseihin. Näytteet säilytettiin yön yli n. 0 °C lämpötilassa ja lähetettiin seuraavana päivänä linja-autolla Jyväskylään. Jyväskylässä näytteitä säilytettiin kylmähuoneessa (4 °C)

Lannat nimettiin tiloilla käytettyjen kuivikkeiden perusteella. Kahdessa navetassa kaikki virtsa imeytettiin kuivikkeisiin. Mikäli virtsa on imeytetty kuivikkeisiin, se mainitaan lannan nimessä (esim. turve-olki-virtsalanta). Kolmessa navetassa osa virtsasta erotettiin lannasta. Näiltä tiloilta saadun lannan nimessä ei mainita virtsaa. Mikäli samanlaista kuiviketta saatiin useilta tiloilta, suluissa on ilmoitettu lyhenne, jota käytettiin koejäsenten erottamiseen kokeiden aikana.

Kutterinpuru-säilörehulanta, kutterinpuru (KUT) ja säilörehu saatiin tilalta, jonka eläimet ovat parsinavetassa. Navetan lantakäytävät on varustettu virtsanerotusritilöin, joiden kautta virtsa johdetaan virtsakaivoon ja edelleen virtsa-pesuvesisäiliöön. Lanta siirretään lantakäytävältä poikittaiskouruun parin tunnin välein kulkevilla raapoilla. Myös poikittaiskouru on varustettu virtsanerotusritilöin. Virtsanerotus toimii huonosti, ja lanta jää kosteaksi. Kokeessa käytetty lantanäyte otettiin navetan ulkopuolelta, jonne lanta ohjataan poikittaiskourusta.

Turve-kuorike-olki-virtsalanta ja turvelanta, metaanintuottokokeessa käytetty turve (T), kuorike ja toinen olkinäytteistä (SO, kauran olkea) saatiin Kainuun ammattiopiston Seppälän koulutustilalta, jossa on sekä kylmäpihatto että lämmin navetta. Turve-kuorike-olki-virtsalanta otettiin lantalasta, jonne se oli siirretty muutamaa tuntia aikaisemmin kylmäpihatosta. Turvelanta otettiin lämpimästä navetasta, jossa lanta kuivikkeineen putoaa ritilän läpi lantakouruun, josta raappa vetää ne kokoojakouruun, jossa virtsa erotetaan. Näyte otettiin ritilän alta.

Turve-olki-virtsalanta ja toinen olkinäytteistä (LO, kauran olkea) saatiin lihakarjatilalta, jossa on eläinsuojana kylmäpihatto. Näyte otettiin karsinasta. Samalta

tilalta saadusta turpeesta (LT) määritettiin kuiva-ainepitoisuudet (TS ja VS), mutta ei metaanintuottopotentiaalia. Tältä tilalta saatu olki sisälsi myös timoteitä ja oli silminnähden kosteampaa kuin Seppälästä saatu.

Kutterinpurulanta saatiin tilalta, jossa on lämmin pihattonavetta. Lantanäyte otettiin navetan ulkopuolelta puristimelta. Näytteessä oli myös jonkin verran olkia. Samalta tilalta saadusta kutterinpurusta (KK) määritettiin kuiva-ainepitoisuudet, mutta ei metaanintuottopotentiaalia (Näytteenottojen kuvaus Elina Virkkunen, henkilökohtainen tiedonanto).

3.1.3. Koejärjestelyt

Metaanintuottopotentiaalit määritettiin kustakin syötteestä kolmena rinnakkaisena näytteenä (Kuva 2). Lantojen metaanintuottopotentiaalın määrittämiseen käytettiin 2 l ja kuivikkeiden 1 l lasipulloja. Pulloihin lisättiin ymppeä ja syötettä siten, että VS:VS-suhde oli 1 (Liite 1). Vesijohtovettä lisättiin siten, että nestetilavuus oli lantakokeissa noin 1600 ml ja kuivikekokeissa noin 800 ml. Natriumbikarbonaattia (NaHCO₃ powder, puriss, alkuperämaa Puola, Riedel de Haën, M = 84,01 g/mol) lisättiin puskuriksi noin 4 g/l. Pulloja ravisteltiin käsin ja niiden sisältöjen pH mitattiin ennen ja jälkeen puskurin lisäyksen. Ympistä muodostuvan metaanin osuuden määrittämiseksi kullakin kokeenaloituskerralla täytettiin myös kolme pulloa (ymppipulloa), joihin lisättiin vain ymppeä, vettä ja natriumbikarbonaattia.

Täytön jälkeen pullojen sisältöä huuhdeltiin hapettomuuden varmistamiseksi vähintään viiden minuutin ajan typpikaasulla (N₂, Aga), minkä jälkeen pullo suljettiin välittömästi kumikorkeilla. Korkkien läpi kulkeneiden putkien kautta pullossa muodostunut kaasu johdettiin alumiinisiin kaasunkeräyspusseihin. Pulloa ja alumiinipussia yhdistävän putken välillä oli kaasunäytteiden ottoa varten lasiset septapullot, joiden suut suljettiin metaania läpäisemättömillä butyylikumikorkeilla (Z166065-100EA Butyl rubber stoppers, grey, 20 mm) ja alumiinikrimpeillä (CHROMACOL LTD 500 X 20-ACB 650). Putkien saumat tiivistettiin teflonteipillä.

Koepullot olivat joko lämpökaapissa tai –huoneessa 35 °C lämpötilassa muulloin paitsi metaanipitoisuusanalyysin teon aikana, jolloin niitä pidettiin huoneenlämmössä. Lantakoepullot sijoitettiin Friocell-lämpökaappiin (ohjelma P1=/, tuulettimen nopeus 80 %) ja kuivikekoepullot Finero-lämpöhuoneeseen.

Kokeiden päätyttyä kunkin pullon sisällön pH mitattiin välittömästi kumikorkin avaamisen jälkeen. Tämän jälkeen kolmen rinnakkaisen pullon sisällöt yhdistettiin sangossa, säilörehun, oljen ja kuorikkeenkappaleet pilkottiin saksilla ja seoksen TS- ja VS-pitoisuus määritettiin.



Kuva 2. Kolme rinnakkaista lantakoejäsentä.

3.2. Kokeilumittakaavan reaktorikoe

3.2.1. Syöte

Reaktorikokeessa käytettiin ymppinä ja syötteenä turpeella ja oljella tai ruokohelvellä kuivittua lihanautojen lantaa. Lantaa noudettiin sotkamolaiselta lihakarjatilalta ympiksi 18.8.2008 ja syötteenä 30.9.2008 (reaktorikokeen koepäivä 42). Metaanintuotokokeissa käytetty turve-olki-virtsalanta oli aiemmin otettu samasta navetasta. Lanta varastoitettiin ulkona peräkärnyssä, jonne kärryn päälle pingotetusta pressusta huolimatta tuli ajoittain sadevettä. Kerran viikossa määritettiin lannan TS- ja VS-pitoisuus ja punnittiin Precica-vaa'alla viiteen saaviin viikon aikana käytettävät päivittäiset lanta-annokset. Saavit säilytettiin katoksen alla ulkolämpötilassa.

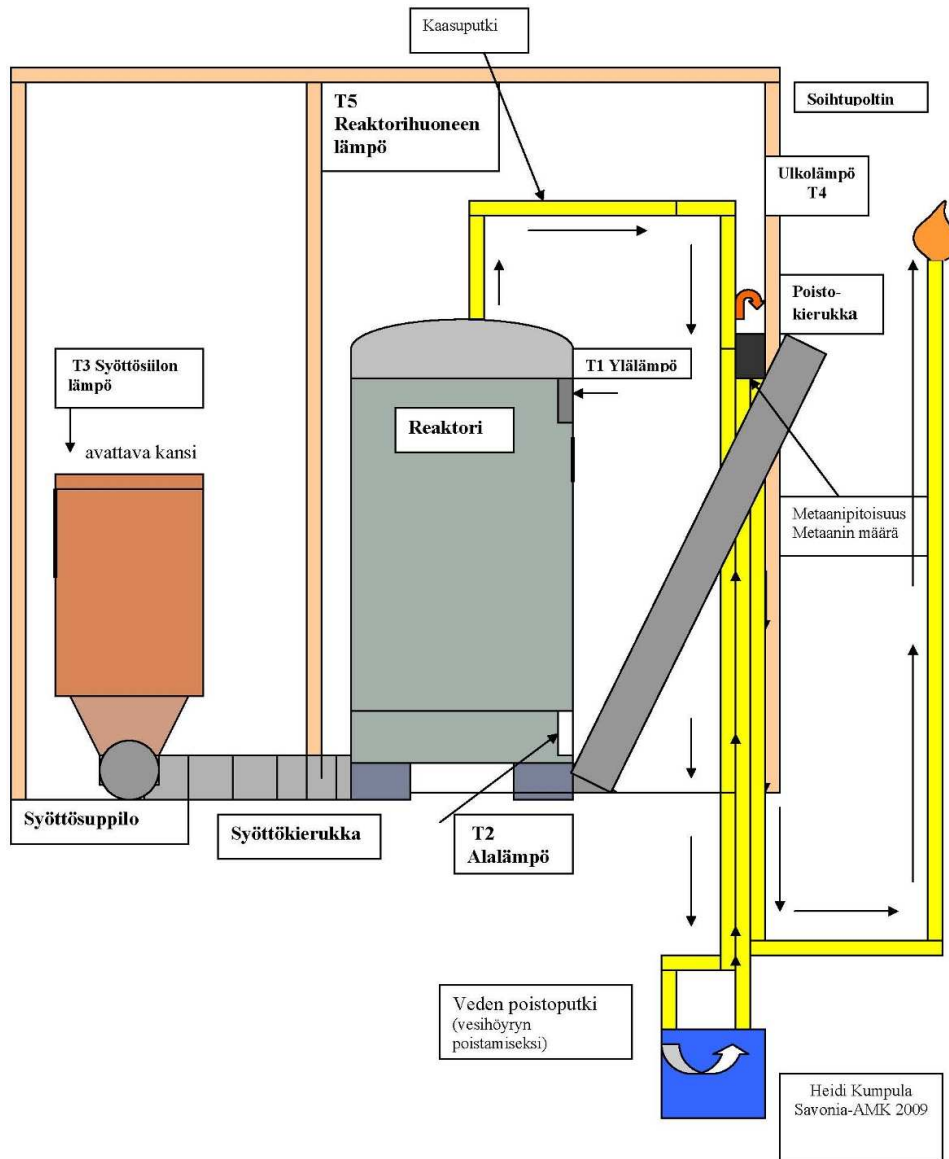
3.2.2. Reaktori

Koe tehtiin MTT:n Sotkamon toimipaikalla reaktorissa, jonka tilavuus on 4,5 m³ ja nestetilavuus noin 3 m³. Reaktorin suunnittelija on Timo Heusala ELBio Ky:stä ja valmistaja Konetyöt Jukka Korhonen.

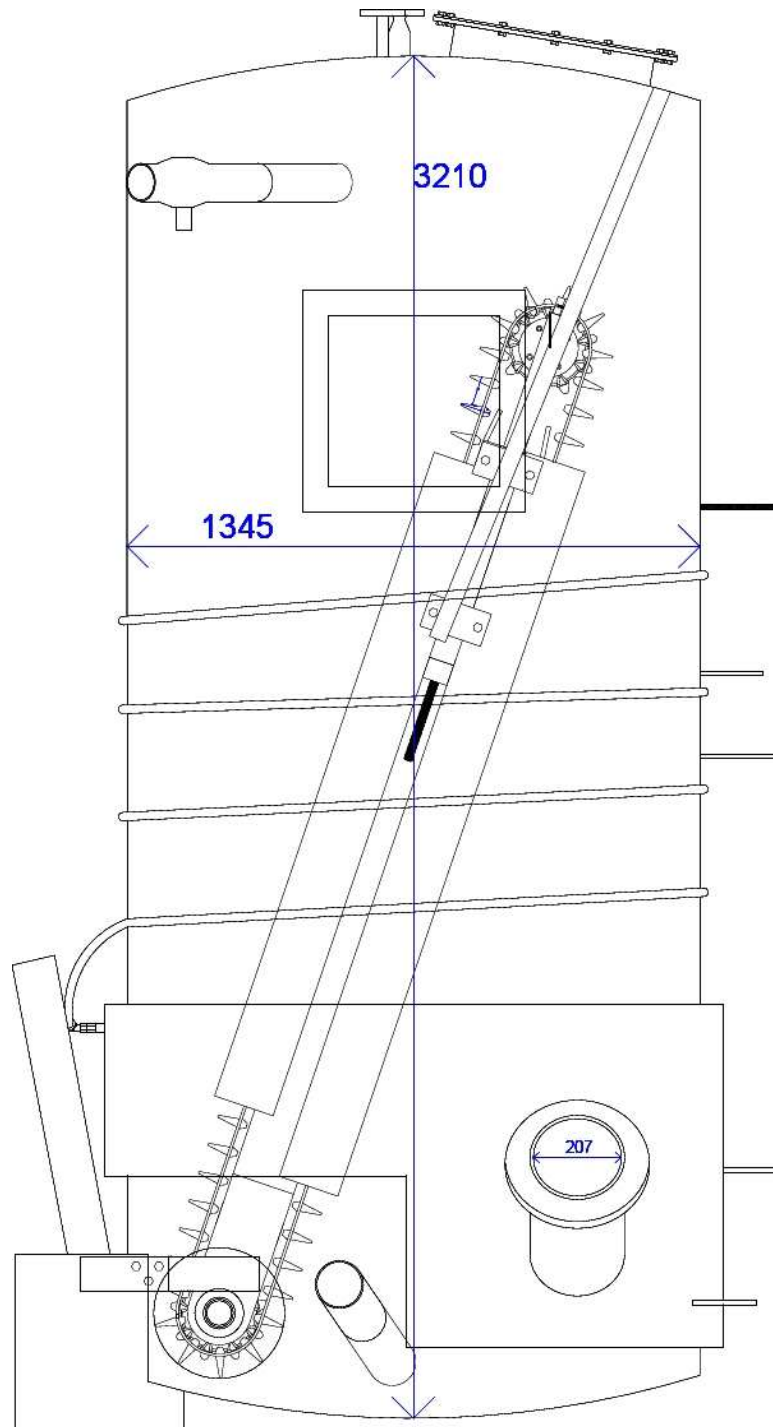
Lanta syötettiin reaktorin alaosaan kannella peitetyn syöttösuppilon kautta syöttökierukalla (Kuva 3). Reaktorin sisältöä sekoitettiin kuljettimen avulla (Kuva 4). Sekoitus oli päällä noin puoli tuntia ennen mädätteen poistoa ja puoli tuntia lannan lisäyksen jälkeen. Näköhavainnon perusteella ainakaan reaktorin pinta-kerros ei tuossa ajassa ehtinyt sekoittua kokonaan. Päivänä 70 sekoitin jäin päälle lähes kahdeksi tunniksi lannan lisäyksen jälkeen. Tällöin myös lannan pintakerros sekoittui. Mädäte poistettiin reaktorin alaosaan poistokierukalla.

Reaktoria lämmitettiin kierrättämällä 3 kW:n sähkövastuksella lämmitettyä vettä tai pakkasnestettä (päivästä 50 alkaen) reaktoria ympäröivien putkien ja vesivaipan läpi. Reaktorin ulkoseinämän lämpötilaa mitattiin lämpötila-antureilla poistokierukan juurelta (alaosa) ja nestepinnan tasolta (yläosa). Alaosan lämpötila vaihteli kokeen aikana välillä 31,3-54,3 °C ja yläosan 24,3-27,3 °C. Korkeimmillaan (reaktorin alaosassa 46,8-54,3 °C) lämpötila oli päivinä 9-13. Päivinä 13-30 lämpötila vaihteli reaktorin alaosassa huomattavasti (jopa 11,5 °C lämpötilaero peräkkäisinä päivinä). Päivinä 31-80 lämpötila pysyi tasaisempaan (35,1-40,3 °C).

Reaktorissa muodostuva kaasun tilavuus ja metaanipitoisuus mitattiin, minkä jälkeen kaasu johdettiin putkia pitkin poltettavaksi ulkona sijainneessa soihdussa. Kaasua kuivatettiin kondenssivesikaivoissa ennen mittareille ja soihdulle johtamista. Ilmeisesti vähäisen kaasuntuoton vuoksi tuli paloi soihdussa vain lyhyitä aikoja kerrallaan.



Kuva 3. Kaaviokuva syöttösuppilosta, reaktorista ja soihdunpoltimesta. Mittasuhteet eivät ole oikeat; esimerkiksi reaktorin ja soihdun välinen etäisyys on kuvassa esitettyä pidempi. Koetta tehtäessä ylälämpö mitattiin kuvaan merkittyä alemmaa, reaktorin oikealla sivulla olevan paksunnetulla viivalla kuvatun ikkunan alapuolelta.



Kuva 4. Kaaviokuva reaktorista. Keskellä lannan sekoitukseen käytetty kuljetin ja edessä oikealla poistoruuvin tyvi. Reaktoria ympäröivät lämmitysputket ja –vaippa (Kuva Matti Schroderus 2008).

3.2.3. Koejärjestelyt

Koe aloitettiin 19.8.2008 (päivä 0) lisäämällä neljä traktorin etukuormaajan kauhallista (kauhan tilavuus noin 300 l) lantaa reaktoriin, jossa oli lämmintä vettä. Päivinä 0-42 reaktorin sisältöä sekoitettiin satunnaisesti ja reaktorissa muodostuneen biokaasun tilavuus mitattiin arkipäivinä. Soihtu sytytettiin päivänä 13, jolloin biokaasun metaanipitoisuus oli 57 prosenttia (metaanipitoisuusmittari Dräger Multiwarn).

Päivästä 43 lähtien reaktoriin syötettiin lantaa viitenä päivänä viikossa (jatkuvatoiminen koe) siten, että seitsemän päivän ajalla orgaaninen kuormitus oli keskimäärin $1 \text{ kg VS/m}^3_{\text{nestetilavuus}}$ d. Mädatettä poistettiin ennen syöttöä 0-5 litraa/kerta päivinä 48-57 ja 25-26 l/kerta päivästä 58 alkaen. Päivänä 43 mädatettä poistettiin 84 l. Mädatteen pH määritettiin joka kerta, kun mädatettä poistettiin reaktorista, ja syötteen pH kolme kertaa koejakson aikana.

Jatkuvatoimisen kokeen aikana reaktorissa muodostuneen biokaasun määrä ja metaanipitoisuus mitattiin viitenä päivänä viikossa.

3.2.4. Analyysi- ja laskentamenetelmät

TS- ja VS-pitoisuudet määritettiin SFS 3008 –standardin mukaisesti ja kolmen rinnakkaisen näytteen keskiarvona.

Metaanintuottopotentialikokeen materiaalit punnittiin AND EK-200G vaa’alla (max 200 g, d = 0,1 g). pH määritettiin kokeen alussa Metrohm 744 -mittarilla ja kokeen lopussa PHM82 Standard -mittarilla. Reaktorikokeessa pH:n määrittämiseen käytettiin Orion research SA 720 pH/ISE –mittaria.

Metaanintuottopotentialikokeissa kaasunäytteiden metaanipitoisuus määritettiin Perkin Elmer Alner Clarus 500 -kaasukromatografilla liekki-ionisaatiodektoilla (FID = flame ionisation detector) (uuni 100 °C, detektori 225 °C, injektioportti 225 °C, kantajakaasu argon, kolumni PE alumina column 30 m * 0,53 mm). Standardikaasuna käytettiin metaanin (30 %) ja typen (70 %) seosta (Aga). Kaasunäytteet otettiin Pressure-Lok, Series A-2 -ruiskuun Gas A-2, C&D 022” x. 0,12” x2 –neulalla (sideport, taper, pkg./3). Kaasutilavuudet mitattiin vedensyrjäytysmenetelmällä.

Syöttestä muodostuneen metaanin määrä laskettiin vähentämällä pullossa muodostuneen metaanin määrästä ympipulloissa muodostuneiden metaanimäärien keskiarvo.

Reaktorikokeessa kaasun tilavuus mitattiin BK-G4-kaasutilavuusmittarilla (Elster G4 2008, $Q_{\text{max}} = 6 \text{ m}^3/\text{h}$, $Q_{\text{min}} = 0,04 \text{ m}^3/\text{h}$, $V = 1,2 \text{ dm}^3$, $p_{\text{max}} = 0,5 \text{ bar}$, $t_m = -25-55 \text{ °C}$, $t_g = -10-40 \text{ °C}$) ja metaanipitoisuus Simrad GD10P –IR-kaasuilmallisella. Maanantaisin vuorokautiset biokaasun- ja metaanintuotot laskettiin jakamalla viikonlopun aikana muodostuneen kaasun määrä kolmella.

4. TULOKSET

4.1. Kuivikelannan ja kuivikkeiden ominaisuudet

4.1.1. Kuiva-ainepitoisuudet

Lantojen TS-pitoisuudet olivat 13-30 % (Taulukko 12). VS:TS-suhde oli korkein (90,5 %) turve-olki-virtsalannassa ja matalin (86,5 %) kutterinpuru-säilörehulannassa. Oljen ja kutterinpurun kuiva-ainepitoisuudet olivat kaikista tutkituista materiaaleista korkeimmat. Eri tiloilta peräisin olevien olkien TS-pitoisuuksissa oli lähes kymmenen prosenttiyksikön ero. Ympin kuiva-ainepitoisuudet laskivat lämpökaappisäilytyksen aikana.

Taulukko 12. Laboratoriokokeissa käytettyjen lantojen, kuivikkeiden ja ymppien kokonais- (TS) ja orgaanisen (VS) kuiva-aineen pitoisuudet prosentteina märkämässasta sekä VS:TS-suhde prosentteina \pm keskihajonta.

Näyte	TS %	VS %	VS/TS %
Lannat			
Turve-olki-virtsalanta	30,2 \pm 0,4	27,3 \pm 0,4	90,5 \pm 0,3
Kutterinpurulanta	13,9 \pm 0,3	12,3 \pm 0,3	88,4 \pm 0,3
Turvelanta	12,9 \pm 0,4	11,5 \pm 0,4	89,0 \pm 0,3
Turve-kuorike-olki-virtsalanta	17,4 \pm 0,1	15,6 \pm 0,1	89,6 \pm <0,1
Kutterinpuru-säilörehulanta	14,3 \pm 0,2	12,4 \pm 0,2	86,5 \pm 0,2
Ympä 10.4. ^a	6,0 \pm <0,1	4,8 \pm <0,1	80,7 \pm 0,1
Ympä 29.4.	4,3 \pm 0,1	3,3 \pm 0,1	76,2 \pm 0,4
Kuivikkeet			
Turve (T) ^b	52,6 \pm 0,2	51,9 \pm 0,2	98,6 \pm <0,1
Kuorike	40,4 \pm 2,4	39,8 \pm 2,4	98,6 \pm 0,1
Olki (LO)	79,3 \pm 1,2	74,0 \pm 0,9	93,4 \pm 0,7
Olki (SO)	89,0 \pm 0,2	82,8 \pm 0,3	93,1 \pm 0,1
Kutterinpuru (KUT)	89,2 \pm 0,1	88,9 \pm 0,1	99,8 \pm <0,1
Turve (LT) ^c	51,0 \pm 0,6	50,3 \pm 0,6	98,6 \pm 0,1
Kutterinpuru (KK) ^c	86,0 \pm 0,1	85,7 \pm 0,1	99,7 \pm <0,1
Säilörehu	21,7 \pm 0,9	19,9 \pm 0,6	91,9 \pm 0,8

^a Ympä, jonka kuiva-ainepitoisuudet määritettiin 10.4., käytettiin lantakokeissa ja ensimmäisissä kuivikekokeissa. Ympä, jonka kuiva-ainepitoisuudet määritettiin 29.4., käytettiin toisissa kuivikekokeissa.

^b Sulkuihin on merkitty lyhenteet, joita käytettiin samanlaisten mutta eri tiloilta saatujen näytteiden erottamiseen kokeen aikana.

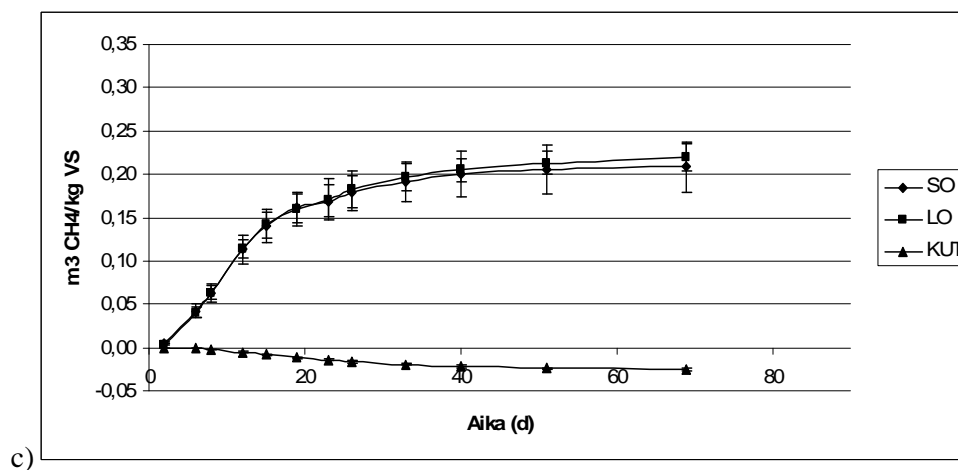
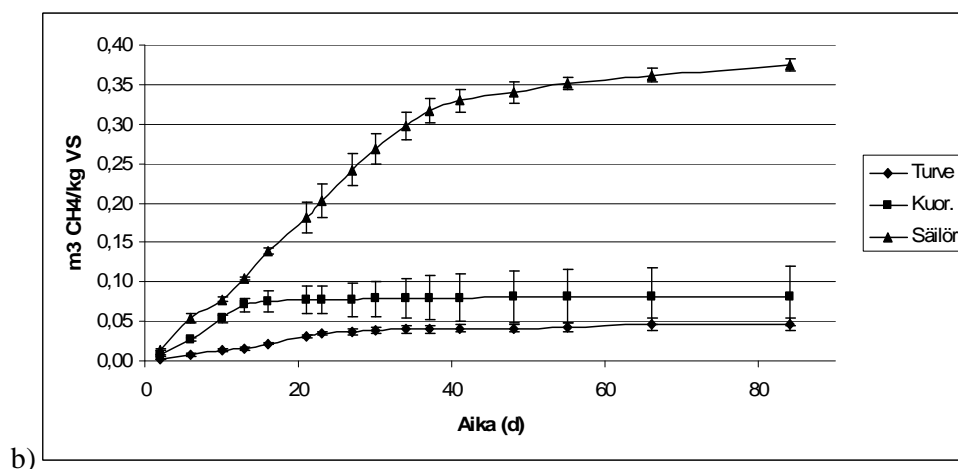
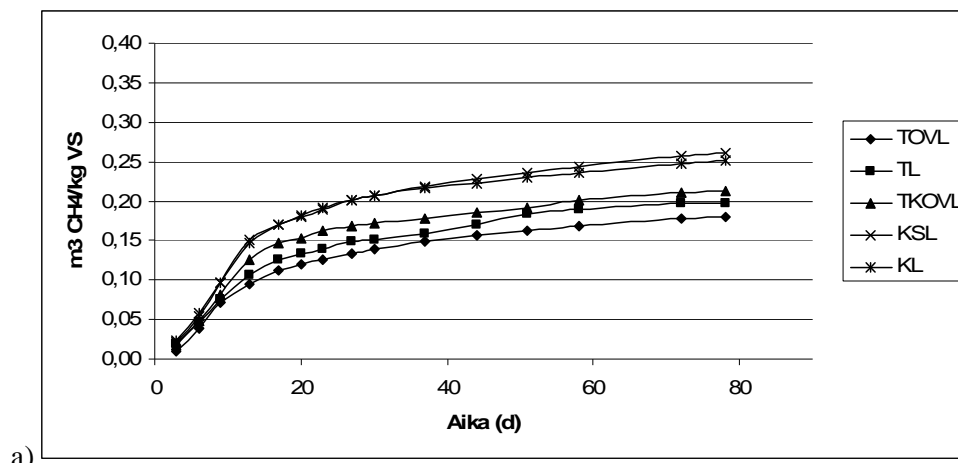
^c LT-turpeen ja KK-kutterinpurun metaanintuottopotentiaaleja ei määritetty.

4.1.2. Metaanintuotto

Metaanintuotto kaikista lannoista ja kutterinpurua lukuun ottamatta kaikista kuivikkeista (Kuva 5) alkoi toiseen tai kolmanteen koepäivään mennessä. Metaanintuotto lannoista ja kuorikkeesta hidastui kolmentoista koepäivän jälkeen. Säilörehun ja olkien metaanintuotto hidastui vasta pidemmän ajan kuluttua, 37. ja 15. koepäivästä lähtien. Rinnakkaisten lantakoejäsenten metaanintuottopotentiaalien keskihajonta oli enintään 7,3 % keskiarvosta (turve-kutteri-olkivirtsalanta, m^3 CH₄/kg VS). Rinnakkaisten kuivikekoejäsenten metaanintuottopotentiaalit vaihtelivat tätä enemmän. Merkittävintä vaihtelu oli kuorikkeen tapauksessa (keskihajonta 46,5 % keskiarvosta). Vähiten vaihtelivat rinnakkaisten säilörehukoejäsenten tulokset (keskihajonta 2,1 % keskiarvosta)

Lantojen metaanintuotto vaihteli välillä 0,18-0,26 m^3 CH₄/kg VS (Taulukko 13). Lannat, joissa oli käytetty yhtenä kuivikkeena turvetta, poikkesivat metaanintuotoltaan niistä, joissa turvetta ei ollut käytetty. VS- ja TS-grammaa kohden eniten metaania muodostui kutterinpuru-säilörehulannasta (0,23 m^3 CH₄/kg TS). Märkämässaa kohden eniten metaania muodostui puolestaan turve-olki-virtsalannasta (0,05 m^3 CH₄/kg tuoretta lantaa), jonka metaanintuotto VS-grammaa kohden oli alhaisin.

Kuivikkeiden metaanintuotto vaihteli välillä 0,05 m^3 CH₄/kg VS (turve) ja 0,22 m^3 CH₄/kg VS (olki) (Taulukko 13). Oljista tuli lähes yhtä paljon metaania märkämässaa (0,16-0,17 m^3 CH₄/kg tuoretta olkea) kuin VS-grammaa kohden (0,21-0,22 m^3 CH₄/kg VS). Kutterinpurukoejäsenistä tuli vähemmän metaania (-0,03 m^3 CH₄/kg VS) kuin pelkkää ympä sisältäneistä verrokeista. Säilörehun metaanintuottopotentiaali oli 0,37 m^3 CH₄/kg VS.



Kuva 5. a) Lantojen sekä b) ja c) kuivikkeiden metaanintuottopotentialit. TOVL = turve-olki-virtsalanta, TKOVL = turve-kuorike-olki-virtsalanta, KSL = kutterinpuru-säilörehulanta, KL = kutterinpurulanta, Kuor = kuorike, Säilör. = säilörehu, SO = olki, LO = olki, KUT = kutterinpuru. Rinnakkaisten kuivikkekoejäsenten (3 kpl) keskihajonnat on merkitty kuvaajiin virhepalkkein. Lantakoejäsenten keskihajontoja ei merkitty, jotta kuvaaja pysyisi luettavana. Lantakoejäsenten keskihajonnat olivat koko ajan alle 0,02 paitsi turve-kuorike-olki-virtsalannalla ja kutterinpurulannalla alle 0,03. Tiedon voi suhteuttaa siihen, että säilörehukoejäsenten keskihajonta oli koko ajan alle 0,03. Huomaa muista poikkeavat y-akselin arvot kuvaajassa c.

Taulukko 13. Kuivikelantojen ja kuivikkeiden metaanintuotto panoskokeissa. Metaanintuottopotentialikokeiden kesto sekä materiaalien metaanintuotto kuutiometreinä orgaanisen (VS) ja kokonaiskuiva-aineen (TS) sekä tuoreen materiaalin kilogrammaa kohden \pm keskihajonta.

Syöte	Kesto (d)	m ³ CH ₄ /kg VS	m ³ CH ₄ /kg TS	m ³ CH ₄ /kg tuore
Lannat				
Turve-olki-virtsalanta	78	0,18 \pm 0,01	0,16 \pm 0,01	0,05 \pm <0,01
Kutterinpurulanta	78	0,25 \pm 0,02	0,22 \pm 0,02	0,03 \pm <0,01
Turvelanta	78	0,20 \pm 0,01	0,18 \pm 0,01	0,02 \pm <0,01
Turve-kuorike-olki-virtsal.	78	0,21 \pm 0,02	0,19 \pm 0,01	0,03 \pm <0,01
Kutterinpuru-säilörehul.	78	0,26 \pm 0,01	0,23 \pm 0,01	0,03 \pm <0,01
Kuivikkeet				
Turve	84	0,05 \pm 0,01	0,05 \pm 0,01	0,02 \pm <0,01
Kuorike	84	0,08 \pm 0,04	0,08 \pm 0,04	0,03 \pm 0,02
Olki (LO)	69	0,22 \pm 0,02	0,21 \pm 0,02	0,16 \pm 0,01
Olki (SO)	69	0,21 \pm 0,03	0,19 \pm 0,03	0,17 \pm 0,02
Kutterinpuru	69	-0,03 \pm <0,01	-0,03 \pm <0,01	-0,02 \pm <0,01
Säilörehu	84	0,37 \pm 0,01	0,34 \pm 0,01	0,07 \pm <0,01

4.1.3. pH:n muutos

Koepullojen sisältöjen pH ennen koetta oli 7,26-8,20 ja kokeen jälkeen 7,31-7,60. pH laski mädätyksen aikana lähes kaikissa koejäsenissä. Yhden turve- ja kaikkien säilörehukoejäsenten pH nousi mädätyksen aikana. Kolmen rinnakkaisen koejäsenen keskimääräiset pH:t on kerrottu taulukossa 14.

Taulukko 14. Koejäsenten pH kokeen alussa ja kokeiden päätyttyä \pm keskihajonta. Rinnakkaisten koejäsenten keskimääräinen pH laskettiin muuntamalla ensin koejäsenten pH-arvot H⁺-ionipitoisuuksiksi kaavalla 10^{-pH}. Keskihajonnat laskettiin alkuperäisten pH-arvojen perusteella.

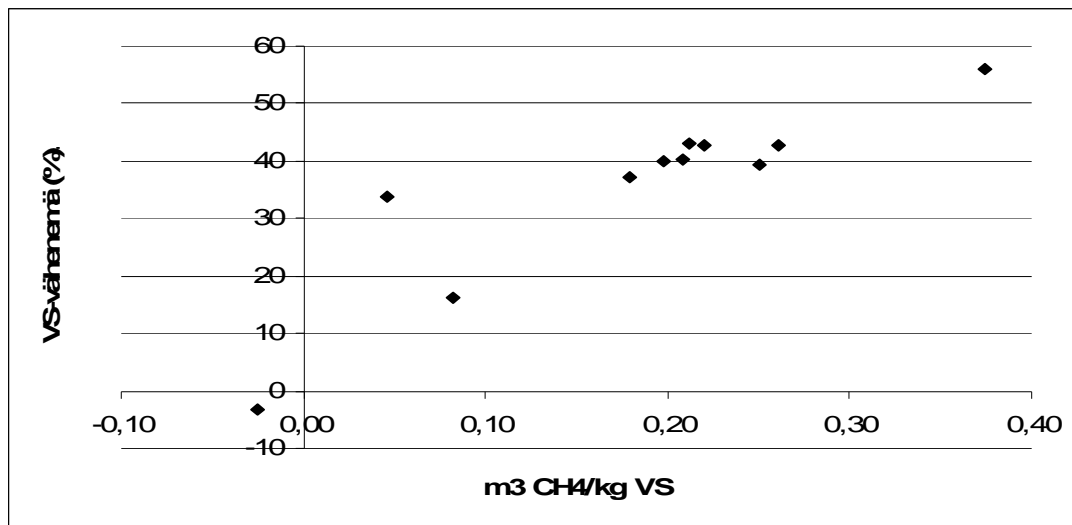
Koejäsen	pH alussa ^a	pH lopussa
Lantakokeet (15.4.-2.7.2008)		
Turve-olki-virtsalanta	8,06 \pm 0,02	7,43 \pm 0,01
Kutterinpurulanta	7,86 \pm 0,02	7,41 \pm 0,01
Turvelanta	7,94 \pm 0,01	7,45 \pm 0,03
Turve-kuorike-olki-virtsalanta	8,06 \pm 0,02	7,42 \pm 0,01
Kutterinpuru-säilörehulanta	7,95 \pm 0,03	7,44 \pm 0,02
Ymppi1	7,89 \pm 0,06	7,33 \pm 0,03
Kuivikekokeet (22.4.-15.7.2008)		
Turve	7,38 \pm 0,05	7,38 \pm 0,03
Säilörehu	7,32 \pm 0,06	7,52 \pm 0,03
Kuorike	7,85 \pm 0,02	7,42 \pm 0,06
Ymppi	8,07 \pm <0,01	7,48 \pm 0,03
Kuivikekokeet (6.5.-15.7.2008)		
Olki (LO)	8,16 \pm 0,01	7,42 \pm 0,02
Olki (SO)	8,16 \pm 0,03	7,44 \pm 0,01
Kutterinpuru	8,05 \pm 0,03	7,58 \pm 0,02
Ymppi	8,16 \pm 0,01	7,49 \pm 0,04

^a Natriumbikarbonaatin lisäyksen jälkeen.

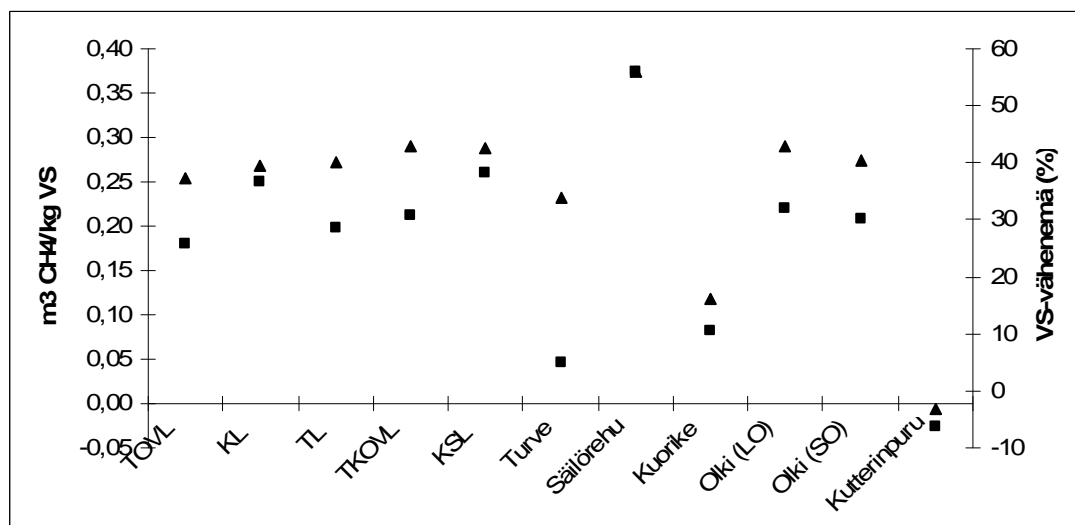
4.1.4. Kuiva-ainepitoisuuksien vähenemät kokeen aikana

Kaikkien lantakokeen koejäsenten TS laski mädätyksen aikana noin 30 ja VS noin 40 % (Taulukko 15). Eniten metaania tuottaneen säilörehun kuiva-ainevähenemät olivat suurimmat, TS-vähenemä 43 ja VS-vähenemä 56 %. Kutterinpurukoejäsenten kuiva-ainepitoisuudet ovat näennäisesti nousseet, mikä kertoo edustavan näytteenoton vaikeudesta nestemäisestä näytteestä, jonka pinnalla kellui kutterinpurua.

Koejäsenten kuiva-ainevähenemien ja metaanintuottojen välillä on havaittavissa yhdensuuntaisuutta (Kuva 6). Ainoastaan turpeen VS-vähenemä vaikuttaa suuremmalta kuin metaanintuotosta voisi päätellä (Kuva 7).



Kuva 6. VS-vähenemän (%) suhde metaanintuottoon (m³ CH₄/kg VS).



Kuva 7. Kuivikelantojen ja kuivikkeiden metaanintuotto (m³ CH₄/kg VS, ■) ja VS-vähenemät mädätyksen aikana (% , ▲). TOVL = turve-olki-virtsalanta, KL = kutterinpurulanta, TL = turvelanta, TKOVL = turve-kuorike-olki-virtsalanta, KSL= kutterinpuru-säilörehulanta.

Taulukko 15. Kokonais- (TS) ja orgaanisen (VS) kuiva-aineen prosenttiosuus kokeen alussa ja lopussa ± keskihajonta.

Näyte	TS		VS		TS- vähenemä	VS- vähenemä
	% pullossa olevasta märkämässasta					
	Alku ^a	Loppu ^b	Alku ^a	Loppu ^b		
Lantakokeet (15.4.-2.7.2008)						
Turve-olki-virtsalanta	4,6 ± <0,01	3,3 ± 0,1	3,9 ± <0,01	2,5 ± 0,1	27,9	37,2
Kutterinpurulanta	4,6 ± <0,01	3,3 ± 0,1	3,9 ± <0,01	2,4 ± 0,1	29,8	39,5
Turvelanta	4,6 ± <0,01	3,3 ± <0,01	3,9 ± <0,01	2,4 ± <0,01	29,6	40,1
Turve-kuorike-olki-virtsalanta	4,6 ± <0,01	3,1 ± 0,1	3,9 ± <0,01	2,2 ± 0,1	32,2	43,0
Kutterinpuru-säilörehulanta	4,7 ± 0,1	3,2 ± <0,01	3,9 ± <0,01	2,2 ± <0,01	32,1	42,7
Ymppi	2,4 ± <0,01	1,7 ± <0,01	2,0 ± <0,01	1,1 ± <0,01	29,4	45,2
Kuivikekokeet (22.4.-15.7.2008)						
Turve	4,4 ± <0,01	3,3 ± 0,2	3,9 ± <0,01	2,6 ± 0,2	25,2	33,9
Säilörehu	4,6 ± <0,01	2,6 ± <0,01	3,9 ± <0,01	1,7 ± <0,01	43,1	56,0
Kuorike	4,4 ± <0,01	4,0 ± 0,6	3,9 ± <0,01	3,3 ± 0,6	9,5	16,3
Ymppi	2,4 ± <0,01	1,7 ± <0,01	2,0 ± <0,01	1,1 ± <0,01	28,9	46,0
Kuivikekokeet (6.5.-15.7.2008)						
Olki (LO)	3,2 ± <0,01	2,3 ± 0,1	2,7 ± <0,01	1,5 ± 0,1	28,5	42,8
Olki (SO)	3,2 ± <0,01	2,4 ± 0,1	2,7 ± <0,01	1,6 ± 0,1	25,8	40,4
Kutterinpuru	3,1 ± <0,01	3,4 ± 0,3	2,7 ± <0,01	2,8 ± 0,3	-10,6	-3,2
Ymppi	1,8 ± <0,01	1,7 ± <0,01	1,3 ± <0,01	1,0 ± <0,01	3,2	23,0

^a TS- ja VS-prosenttiosuudet pulloissa olleesta märkämässasta kokeen alussa laskettiin kolmen rinnakkaisen koejäsenen keskiarvona kaavalla: (pulloon laitetun syötteen sisältämä TS- tai VS-määrä (g) + pulloon laitetun ympin sisältämä TS- tai VS-määrä (g))/pullon sisällön kokonaismassa (g) * 100 %.

^b TS- ja VS-prosenttiosuudet kokeen lopussa määritettiin kolmen rinnakkaisen koejäsenen mädätysjäännöksistä kuten edellä on kuvattu (kappale 3.1.3).

4.2. Reaktorikoe

Reaktorikoe koostui 43 vuorokautta kestäneestä panosvaiheesta ja 37 vuorokautta kestäneestä jatkuvatoimisesta vaiheesta, jonka aikana reaktoriin syötettiin kuivikelantaa 1 kg VS/m³ d kuormituksella. Hydraulinen viipymäaika oli jatkuvatoimisen vaiheen aikana 107-122 d.

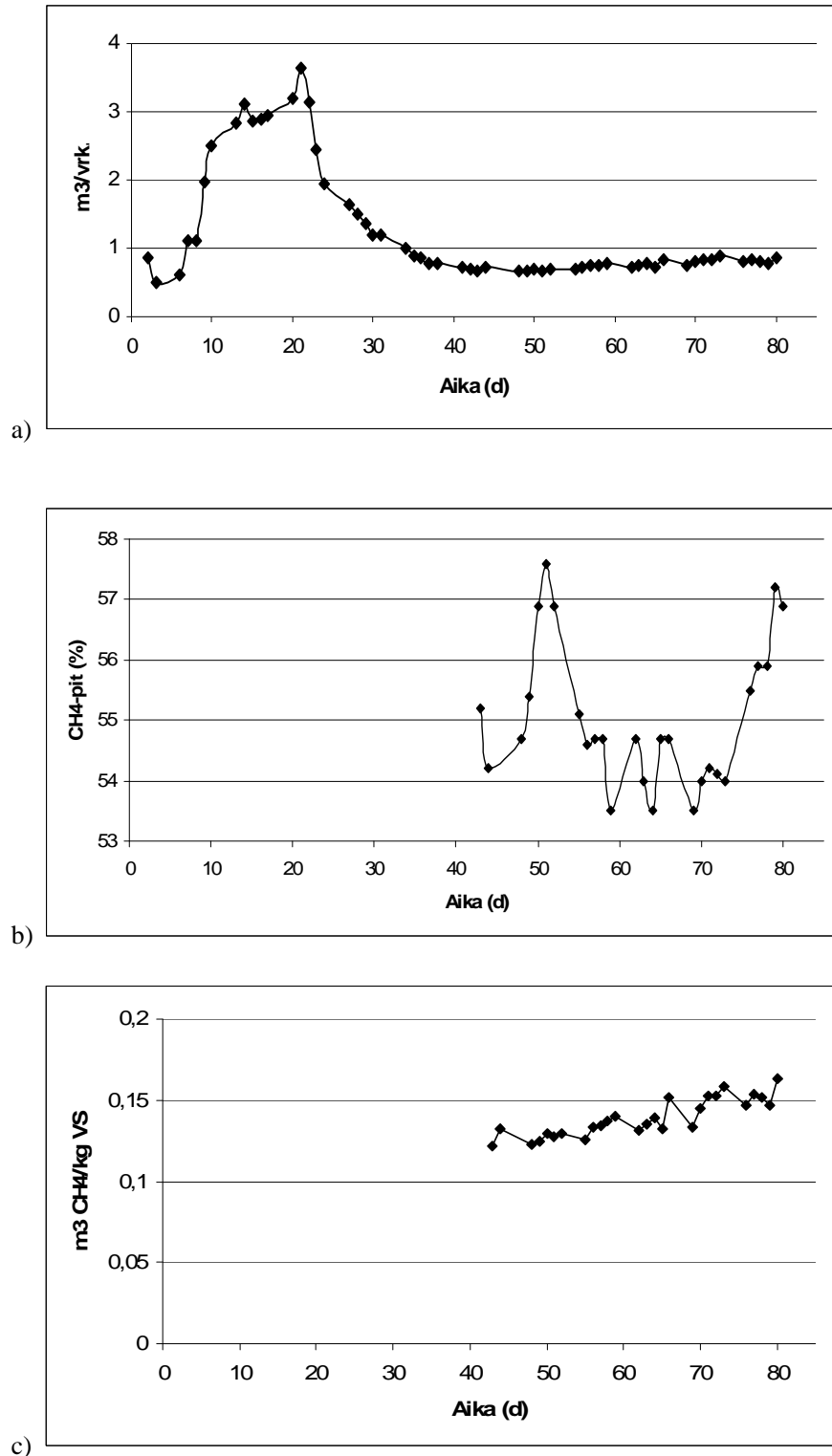
Syötteenä käytetyn lannan TS-pitoisuus oli kokeen aikana 19-21 % ja VS-pitoisuus 17-19 % (Taulukko 16). Vaikka lannan ja mädätteen kuiva-ainepitoisuudet nousivat ja laskivat lähes samassa tahdissa (Kuva 9), kyseessä ei ole syy-seuraussuhde, koska kunakin kuiva-aineen määrityspäivänä otettu mädäthenäyte kuvastaa tilannetta reaktorissa ennen samana päivänä tutkitun lannan lisäämistä.

Taulukko 16. Jatkuvatoimisessa vaiheessa käytetyn lannan ja reaktorista poistetun mädätteen kokonais- (TS) ja orgaanisen (VS) kuiva-aineen pitoisuudet prosentteina märkämässasta sekä niiden suhde prosentteina ± keskihajonta. Pitoisuudet on määritetty kolmen rinnakkaisen näytteen keskiarvona. Päivä 42 oli 30.9.2008. Jatkuvatoiminen vaihe alkoi päivänä 43.

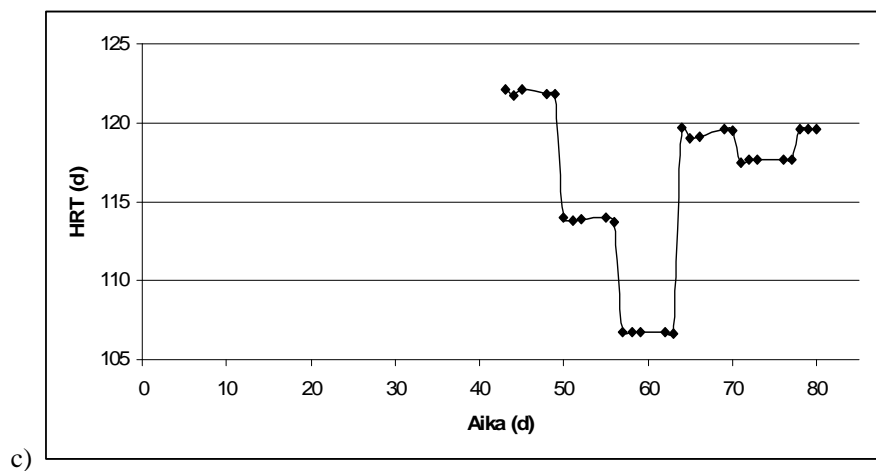
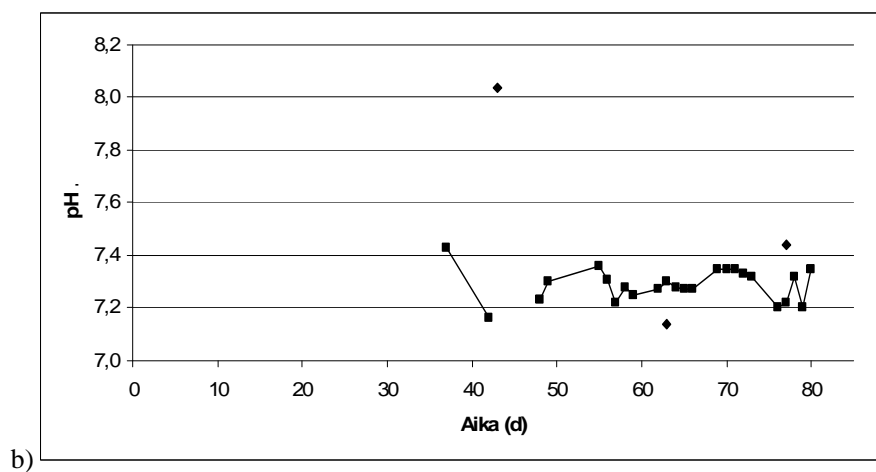
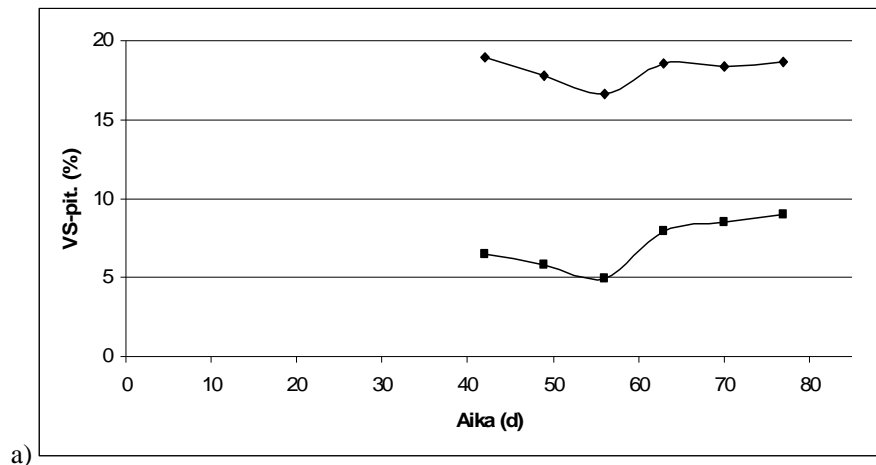
Näyte	Aika (d)	TS %	VS %	VS/TS %
Lanta	42	21,3 ± 0,5	19,0 ± 0,5	89,0 ± 0,3
Lanta	49	20,0 ± 0,3	17,7 ± 0,3	88,6 ± 0,6
Lanta	56	19,2 ± 0,2	16,6 ± 0,2	86,6 ± 1,9
Lanta	63	21,1 ± 0,2	18,6 ± 0,1	87,9 ± 0,3
Lanta	70	20,5 ± 0,1	18,3 ± 0,1	89,3 ± 0,1
Lanta	77	20,9 ± 0,2	18,6 ± 0,2	89,4 ± 0,1
Mädäte	42	7,6 ± 0,1	6,4 ± 0,1	84,6 ± <0,1
Mädäte	49	6,9 ± <0,1	5,8 ± <0,1	83,2 ± <0,1
Mädäte	56	6,0 ± 0,1	4,9 ± 0,1	86,6 ± 0,1
Mädäte	63	9,4 ± <0,1	8,0 ± <0,1	84,7 ± <0,1
Mädäte	70	10,0 ± <0,1	8,5 ± <0,1	84,6 ± 0,1
Mädäte	77	10,6 ± <0,1	9,0 ± <0,1	84,7 ± 0,1

Lannan pH vaihteli kokeen aikana 7,14:sta 8,04:än. Mädätteen pH oli korkeimmillaan (7,43) päivänä 37 ja alimmillaan (7,16) päivänä 42. Tämän jälkeen pH pysytteli arvojen 7,20 ja 7,36 välillä (Kuva 9).

Biokaasuntuotto alkoi kahden ensimmäisen koepäivän aikana. Tuoton notkahtaminen kolmantena koepäivänä voi tosin kertoa siitä, että kokeen alussa reaktorista tullut kaasu on ollut sekoituksen poistamaa ilmaa, ei biokaasua. Kaasuntuotto pieneni päivästä 21 lähtien (Kuva 8). Metaanintuotto lisättyä orgaanista ainesta kohden lisääntyi jatkuvatoimisen kokeen kuluessa (Kuva 8 ja Liite 2) ja oli suurimmillaan (0,16 m³ CH₄/kg VS) päivänä 80.



Kuva 8 a) Biokaasuntuotanto (m³ biokaasua/vrk) reaktorikokeen panosvaiheen (päivät 0-42) ja jatkuvatoimisen vaiheen (päivät 43-80) aikana. b) Biokaasun metaanipitoisuus (%). c) metaanintuotanto (m³ CH₄/kg VS). Koska reaktorin OLR oli 1 kg VS/m³ reaktorin nestetilavuus d, kuvaajasta c nähdään myös metaanintuotto reaktorin nestetilavuutta kohden (m³ CH₄/m³ reaktorin nestetilavuus d).



Kuva 9. Lanna (♦) ja mädätteen (■) a) VS-pitoisuus (%) ja b) pH sekä c) reaktorin HRT (vrk) jatkuvatoimisen vaiheen aikana.

5. TULOSTEN TARKASTELU

Nimityksellä kuivikelanta voidaan viitata keskenään hyvin erilaisiin lantoihin. Tässä tutkimuksessa käytettyjen kuivikelantojen TS-pitoisuudet olivat 12,9-30,2 %. Kuivimpia olivat ne lannat (turve-olki-virtsalanta 30,2 % TS ja turve-kuorike-olki-virtsalanta 17,4 % TS), joissa virtsa oli imeytetty kuivikkeeseen. Näissä lannoissa kuiviketta oli oletettavasti enemmän suhteessa lannan määrään kuin niissä lannoissa, joista virtsa oli erotettu. Säilörehun TS-pitoisuus oli 21,7 % ja kuivikkeiden 40,4 (kuorike) – 89,2 % (kutterinpuru).

Naudan kuivikelantojen metaanintuottopotentiaaleja ei tiettävästi ole aiemmin määritetty laboratoriokeihin. Tässä tutkimuksessa havaittiin, että niistä lannoista, joissa yhtenä kuivikkeena oli turve, tuli vähemmän metaania ($\text{m}^3 \text{CH}_4/\text{kg VS}$) kuin muulla tavoin kuivitetuista. Turpeella kuivitetujen lantojen metaanintuottopotentiaalit ($0,18\text{-}0,21 \text{ m}^3 \text{CH}_4/\text{kg VS}$) olivat samansuuntaisia kuin aiemmassa tutkimuksessa todettu naudnan lietelannan metaanintuottopotentiaali ($0,15\text{-}0,21 \text{ m}^3 \text{CH}_4/\text{kg VS}$, Moller ym. 2004). Kutterinpurulannan ($0,25 \text{ m}^3 \text{CH}_4/\text{kg VS}$) ja kutterinpuru-säilörehulannan ($0,26 \text{ m}^3 \text{CH}_4/\text{kg VS}$) metaanintuottopotentiaalit olivat tätä korkeampia, mutta kuitenkin alempia kuin aiemmin havaittu naudnanlannan ($0,31 \text{ m}^3 \text{CH}_4/\text{kg VS}$, Rico ym. 2007) metaanintuottopotentiaali. Märkämassaa kohden metaanintuotto kuivikelannoista oli korkeampi ($0,02\text{-}0,05 \text{ m}^3 \text{CH}_4/\text{kg mm}$) kuin naudnan lannasta, sonnasta tai lietelannasta ($0,01\text{-}0,02 \text{ m}^3 \text{CH}_4/\text{kg mm}$, Moller ym. 2004 ja Rico ym. 2007).

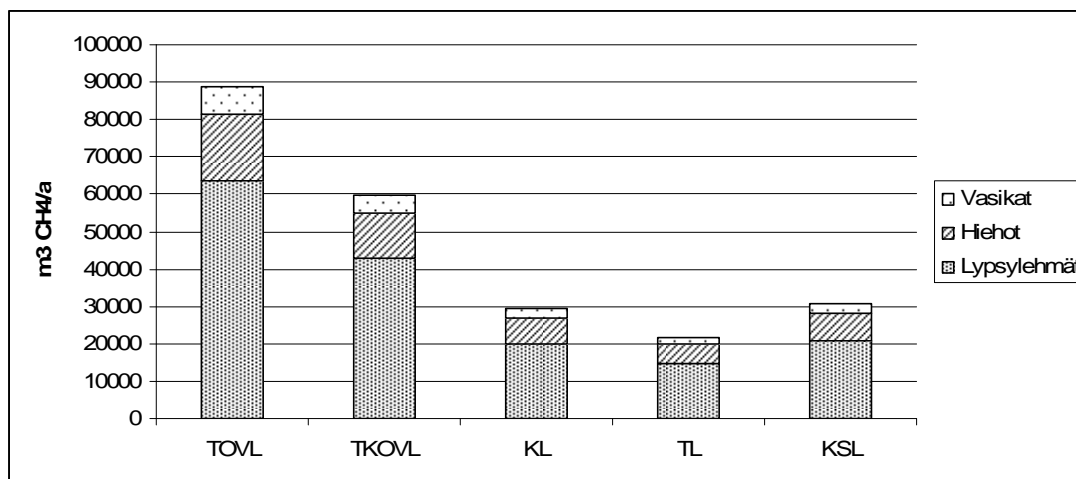
Muista tutkituista materiaaleista korkein metaanintuottopotentiaali oli säilörehulla, jonka soveltuvuus biokaasuntuotantoon on todettu useissa aiemmissakin tutkimuksissa (mm. Lehtomäki ym. 2007, Seppälä ym. 2009). Kuivikkeista korkein metaanintuottopotentiaali oli oljilla ($0,21\text{-}0,22 \text{ m}^3 \text{CH}_4/\text{kg VS}$), joiden käytön kuivikkeena on aiemmin havaittu lisäävän metaanintuottoa lannasta (Moller ym. 2004). Turpeen alhaista metaanintuottoa ($0,05 \text{ m}^3 \text{CH}_4/\text{kg VS}$) selittää se, että turve on suossa muodostuessaan jo kertaalleen anaerobisesti hajotettu (Alakangas 2000). Kutterinpurun alhainen metaanintuottopotentiaali oli odotettavissa, onhan puun huono anaerobinen biohajoavuus todettu aiemminkin (Tong ym. 1990). Se, että kutterinpurukoejäsenistä tuli vähemmän metaania kuin pelkästä ympistä, voisi johtua puun uuteaineiden aiheuttamasta inhibitiosta. Toisaalta silloin voisi olettaa, että vielä puutakin enemmän uuteaineita sisältävästä (Alakangas 2000) kuorikkeesta tulisi myös vähemmän metaania kuin pelkästä ympistä. Nyt metaania kuitenkin muodostui kuorikkeesta $0,08 \text{ m}^3 \text{CH}_4/\text{kg VS}$. Lannan seassa kuivikkeena olleen kutterinpurun ei havaittu inhiboivan metaanintuottoa.

Reaktorikokeessa käytettiin syötteenä saman tilan lantaa, josta laboratoriokeissa käytetty turve-olki-virtsalanta oli peräisin. Lannan kuiva-ainepitoisuudet olivat reaktorikokeen aikana huomattavasti alemmat ($19,2\text{-}21,3 \%$ TS) kuin laboratoriokeiden aikana ($30,2 \%$ TS). Tämä kertoo siitä, että samallakin tilalla voidaan eri aikoina käyttää erisuuruisia määriä kuiviketta.

Reaktorikokeessa orgaaninen kuormitus ($1 \text{ kg VS}/\text{m}^3_{\text{reaktorin nestetilavuus d}}$) oli matalampi ja hydraulinen viipymäaika ($107\text{-}122 \text{ d}$) huomattavasti pidempi kuin aiemmissa tutkimuksissa. Oletettavasti tästä johtuen myös metaanintuotto reaktorin nestetilavuutta kohden (korkeimmillaan $0,16 \text{ m}^3 \text{CH}_4/\text{m}^3_{\text{reaktorin nestetilavuus d}}$) pysyi koko jatkuvatoimisen kokeen ajan huomattavasti alempana kuin Schäferin ym. (2006) kuivalantatutkimuksessa ($0,68 \text{ m}^3 \text{CH}_4/\text{m}^3_{\text{reaktoritulavuus d}}$).

Tiloilla, joilla virtsa imeytetään kuivikkeisiin, vuosittain muodostuvan kuivikelannan määrä on lähes kaksi kertaa niin suuri kuin tiloilla, joilla virtsa erotetaan lannasta (Taulukko 1). Tämän vuoksi, mikäli otetaan huomioon pelkästä kuivikelannasta saatava metaani, metaanintuottopotentiaali näyttää olevan huomattavasti korkeampi ensin

mainituilla tiloilla (noin 89 000 m³ CH₄ vuodessa tilalla, jolla on 60 lypsylehmää, 27 hiehoa ja 27 vasikkaa ja lanta tässä tutkimuksessa tutkitun turve-olki-virtsalannan kaltaista) kuin jälkimmäisillä (noin 22 000 m³ CH₄ vuodessa vastaavanlaisella tilalla, jonka lanta on nyt tutkitun turvelannan kaltaista) (Kuva 7.).



Kuva 7. Vuosittainen metaanintuottopotentiali tilalla, jolla on 60 lypsylehmää, 27 hiehoa ja 27 vasikkaa. Tämänkokoisella tilalla muodostuu vuosittain kuivikelantaa noin 2000 m³, mikäli virtsa imeytetään kuivikkeisiin (TOVL, TKOVL), ja noin 1000 m³, mikäli virtsa erotetaan lannasta (KL, TL, KSL) (ks. taulukko 1). Metaanintuottopotentialit on laskettu laboratoriokokeiden tulosten perusteella, ja lannan tiheydeksi on oletettu 900 kg/m³. TOVL = turve-olki-virtsalanta, TKOVL = turve-kuorike-olki-virtsalanta, KL = kutterinpurulanta, TL = turvelanta, KSL = kutterinpurusäilörehulanta.

Metaanin energiasisältö on noin 10 kWh/m³ CH₄. Nyt tutkituista lannoista saatavan metaanin energiasisältö olisi edellä kuvatun kaltaisella tilalla siis teoriassa noin 220-890 MWh/a. Käytännössä koko metaanintuottopotentiali ei kuitenkaan aina toteudu täyden mittakaavan biokaasureaktorissa, ja osa metaanin energiasisällöstä kuluu reaktorin lämmittämiseen ja sekoittamiseen. Tässä tutkimuksessa metaanintuotto orgaanista kuiva-ainetta kohden oli reaktorikokeen aikana alempi (0,16 m³ CH₄/kg VS) kuin laboratoriokokeissa (0,18 m³ CH₄/kg VS), vaikka hydraulinen viipymäaika reaktorikokeen aikana oli enimmillään yli puolitoistakertainen laboratoriokokeisiin verrattuna. Reaktorissa muodostuneen metaanin energiasisältöä ei käytetty hyödyksi vaan lämmittämiseen ja sekoittamiseen käytettiin ulkopuolista sähköenergiaa.

Edellä esitettyjen laskelmien perusteella vaikuttaa siltä kuin metaania saataisiin enemmän tiloilla, joilla virtsa imeytetään kuivikkeisiin. Laskelmat antanevat kuitenkin ylimitoitettun kuvan virtsaa sisältävien lantojen metaanintuottopotentialeista. Nämä näet sisältävät oletetusti enemmän kuivikkeita kuin lannat, joista virtsa on erotettu. Kuivikkeiden osuuden kasvamisen voi puolestaan olettaa alentavan lannan tiheyttä ja sen myötä tietystä lantakuutiomäärästä saatavan metaanin määrää. Laskelmissa ei myöskään ole otettu huomioon sitä että myös erotettu virtsa (noin 600 m³/a edellä kuvatun kokoisella tilalla) voidaan johtaa biokaasureaktoriin. Mikäli näin tehtäisiin, metaanintuottopotentiali olisi oletettavasti tässä esitettyä suurempi. Ulkolaidunnus kesällä puolestaan alentaa metaanintuottoa, sillä osa lannasta jää laiturille.

KIITOKSET

Monet henkilöt ja yhteisöt ovat antaneet oman panoksensa tämän gradun valmistumiseksi. Erityisesti haluan kiittää:

Jukka Rintalaa ja Elina Virkkusta työni ohjauksesta ja nopeista vastauksista kysymyksiini. On ollut ilo saada työskennellä kahden tieteellisillä ja sosiaalisilla lahjoilla varustetun ihmisen ohjauksessa.

Pekka Heikkistä asiantuntevasta ja ystävällisestä työtoveruudesta reaktorikokeiden aikana.

Nipa Pukkilaa ja Leena Siitosta ohjeista, joita ilman laboratoriokokeiden teko olisi ollut mahdotonta, sekä monista keskusteluista, jotka piristivät työpäiviäni.

Mari Seppälää monipuolisesta avusta laboratoriokokeiden suunnittelussa ja toteutuksessa.

Jussi Lätelää monenlaisista ohjeista, avusta ympin hakemisessa ja Excel-taulukoiden laatimisessa, kaasumittareiden lähettämisestä sekä auttavaisesta mielestä.

Eeli Mykkästä avusta ympin hakemisessa ja siitä, että rohkaisit rehellisellä palautteellasi minua tekemään uudestaan pilalle menneet kuiva-ainemäärityskokeet.

Kaikkia MTT Sotkamon palveluksessa kesällä 2008 työskennelleitä.

Kalmareita ympin lahjoittamisesta, avusta metaanipitoisuusmittarin hankinnassa sekä rohkaisusta.

Kainuulaisten tilojen väkeä lantojen ja kuivikkeiden lahjoittamisesta.

Önder Bozkurtia avusta gradun muuttamisessa PDF-muotoon, Jenni Päällysahoa kirjallisuusvinkistä, Meri-Heini Siirilää yksityisen biokaasuoppitunnin kuuntelemisesta ja Satu Turtolaa graduni lukemisesta ja kommentoimisesta.

Aimo Oikaria gradun tarkastamisesta.

MTT Sotkamaa, Jyväskylän kaupungin sosiaalitoimistoa, Vårdön kuntaa ja Helsingin kaupunkia tutkimuksen rahoittamisesta.

Kaikkia ystäviäni, jotka olette tukeneet ja kuunnelleet minua tätä gradua tehdessäni. Graduntekoon liittyneet vaikeudet unohtunevat ajan myötä, mutta yhteiset hetket Ylistöllä, raamiksissa, OPKO:lla, EO:lla, 3K-illoissa, Lutherin kirkolla, naisterapeuttisilla kävelyillä, Skarphagenissa ja monissa muissa tilanteissa ja paikoissa pysynevät mielessä pitkään. Kiitos kun olette rukoilleet puolestani!

Perheeni jäseniä siitä, että rakastatte minua.

Suurin kiitos kuuluu tietysti Jumalalle, joka on antaa minulle kaiken, mitä tarvitsen.

KIRJALLISUUS

Alakangas, E. 2000. Suomessa käytettävien polttoaineiden ominaisuuksia. Espoo, Valtion teknillinen tutkimuskeskus. VTT Tiedotteita 2045. 172 s. + liitt. 17 s.

Angelidaki, I., Ellegaard, L., & Ahring, B. 1999. A comprehensive model of anaerobic bioconversion of complex substrates to biogas. *Biotechnology and Bioengineering* 63: 363-372.

Angelidaki, I., Chen, X., Cui, J., Kaparaju, P. & Ellegaard, L. 2006. Thermophilic anaerobic digestion of source-sorted organic fraction of household municipal solid waste: Start-up procedure for continuously stirred tank reactor. *Water Research* 40: 2621 – 2628

Anonyymi 2002. Maa- ja metsätalousministeriön asetus tuettavaa rakentamista koskevista rakentamismääräyksistä ja suosituksista. Liite 12: MMM-RMO C4, Kotieläinrakennusten ympäristöhuolto. MMM asetus Nro. 100/01.

Anonyymi 2005. Lantatilastot. Viljavuuspalvelu Oy.

Anonyymi 2009a. Maidon kokonaistuotanto 2008. Maa- ja metsätalousministeriön tietopalvelukeskus, Tike.

Anonyymi 2009b. Lihan kokonaistuotanto 2008. Tike.

Anonyymi 2009c. Greenhouse gas emissions in Finland 1990-2007. National inventory report under UNFCCC and Kyoto protocol. 8 April 2009. Suomen tilastokeskus.

Anonyymi 2009d. Koko maa. Maatilojen ja kotieläinten lukumäärä 1.5.2004 - 2008. Maatilarekisteri. Tike.

Biswas, J., Chowdhury, R. & Bhattacharya, P. 2006. Kinetic studies of biogas generation using municipal waste as feed stock. *Enzyme and Microbial Technology* 38: 493–503

Arpiainen, V., Kyllönen, H. & Nissilä, M. 1986. Turpeen, puun, kuoren ja ligniinin flash-pyrolyysi. Osa 1. Tutkimusten nykytila ja arvio teollisista sovellusmahdollisuuksista. Espoo, Valtion teknillinen tutkimuskeskus, Tutkimuksia 455. Viitattu teoksessa: Alakangas 2000.

Demirer, G & Chen, S. 2008. Anaerobic biogasification of undiluted dairy manure in leaching bed reactors. *Waste Management* 28: 112–119

Droste, R. 1997. Theory and practice of water and wastewater treatment. John Wiley & Sons Inc. USA. 800 pp.

Eklind, Y. & Kirchmann, H. 2000. Composting and storage of organic household waste with different litter amendments. I: carbon turnover. *Bioresource Technology* 74: 115-124

Fujishima, S., Miyahara, T. & Noike, T. 2000. Effect of moisture content on anaerobic digestion of dewatered sludge: ammonia inhibition to carbohydrate removal and methane production. *Water Science and Technology* 41 (3): 119-127.

Hirsilä, M. 2005. Männyn (*Pinus sylvestris*) ja kuusen (*Picea abies*) kaupallisesti hyödynnettävissä olevat pienimolekyyliset yhdisteet. Pro Gradu tutkielma, Jyväskylän yliopisto, Kemian laitos, Orgaanisen kemian osasto, 15.12.2005

Huuskonen, A. (toim.) 2003. Lihautojen kasvatusta kylmissä tuotantoympäristöissä. Kehittämishankkeen loppuraportti. MTT:n selvityksiä 53

Kaparaju, P., Luostarinen, S., Kalmari, E., Kalmari, J. & Rintala, J. 2002. Co-digestion of energy crops and industrial confectionery by-products with cow manure: batch-scale and farmscale evaluation. *Water Science and Technology* 45 (10): 275-280.

Kayhanian, M. 1999. Ammonia inhibition in high-solids biogasification: an overview and practical solutions. *Environmental Technology* 20: 355-365.

Klocke, M., Nettmann, E., Bergmann, I. & Mundt, K., Soudia, K., Mummea, J. & Linke, B. 2008. Characterization of the methanogenic Archaea within two-phase biogas reactor systems operated with plant biomass. *Systematic and Applied Microbiology* 31: 190–205

Lehtomäki, A., Huttunen, S., Lehtinen, T. & Rintala, J. 2008. Anaerobic digestion of grass silage in batch leach bed processes for methane production. *Bioresource Technology* 99: 3267–3278.

Lepistö, S. & Rintala, J. 1995. Thermophilic anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste: start-up with digested material from a mesophilic process. *Environmental Technology* 16: 157-164

- Liao, W., Liu, Y., Liu, C & Shulin, C. 2004. Optimizing dilute acid hydrolysis of hemicellulose in a nitrogen-rich cellulosic material—dairy manure. *Bioresource Technology* 94: 33–41
- Mata-Alvarez, J., Macé, S. & Llabrés, P. 2000. Review paper. Anaerobic digestion of organic solid wastes. An overview of research achievements and perspectives. *Bioresource Technology* 74: 3-16
- Mikkola, H., Puumala, M., Kallioniemi, M., Gröönroos, J., Nikander, A. & Holma, M. 2002. Paras käytettävissä oleva tekniikka kotieläintaloudessa. Suomen ympäristö 564, ympäristönsuojelu. Suomen ympäristökeskus.
- Moller, H., Sommer, S. & Ahring, B. 2004. Methane productivity of manure, straw and solid fractions of manure. *Biomass and Bioenergy* 26: 485 – 495
- Montero, B., Garcia-Morales, J., Sales, D & Solera, R. 2008. Evolution of microorganisms in thermophilic-dry anaerobic digestion. *Bioresource Technology* 99: 3233–3243
- Ong, H., Greenfield, P. & Pullammanappallil, P. 2002. Effect of mixing on biomethanation of cattle-manure slurry, *Environmental Technology* 23: 1081 — 1090
- Paavola, T., Syväsalu, E. & Rintala, J. 2006. Co-digestion of manure and biowaste according to the EC Animal By-Products Regulation and Finnish national regulations. *Water Science and Technology* 53: 223-231.
- Parawira, W., Murto, M., Read, J. & Mattiasson, B. 2005. Profile of hydrolases and biogas production during two-stage mesophilic anaerobic digestion of solid potato waste. *Process Biochemistry* 40: 2945–2952
- Pavan, P., Battistoni, J., Mata-Alvarez, J & Cecchi, F. 2000. Performance of thermophilic semi-dry anaerobic digestion process changing the feed biodegradability. *Water Science and Technology* 41 (3): 75-81.
- Rico, J., García, H., Rico, C. & Tejero, I. 2007. Characterisation of solid and liquid fractions of dairy manure with regard to their component distribution and methane production. *Bioresource Technology* 98: 971–979
- Rittman, B. & McCarty, P. 2001. *Environmental Biotechnology: Principles and Applications*. Mc-Graw-Hill International Editions. Singapore. 754 pp.
- Sakar, S., Yetilmezsoy, K & Kocak, E. 2009. Anaerobic digestion technology in poultry and livestock waste treatment – a literature review. *Waste Management & Research* 27: 3–18
- Schäfer, W., Lehto, M. & Teye, F. Dry anaerobic digestion of organic residues on-farm – a feasibility study. Agrifood Research Reports 77. MTT Agrifood Research Finland.
- Seppälä, M., Paavola, T., Lehtomäki, A. & Rintala, J. 2009. Biogas production from boreal herbaceous grasses – Specific methane yield and methane yield per hectare. *Bioresource Technology* 100: 2952–2958
- Tilastokeskus 2006. Greenhouse gas emissions in Finland 1990-2004. National inventory report to the UNFCCC. December 2006.
- Tong, X., Smith, L. & McCarty, P. 1990. Methane fermentation of selected lignocellulosic materials. *Biomass* 21:239-255
- Wen, Z., Liao, W. & Shen, S. 2004. Hydrolysis of animal manure lignocellulosics for reducing sugar production. *Bioresource Technology* 91: 31-39

LIITTEET

Liite 1. Koepulloihin laitettujen syötteiden ja ympin orgaanisen kuiva-aineen (VS) pitoisuudet prosentteina märkämässasta, pulloihin laitettujen materiaalien massat sekä pH ennen ja jälkeen natriumbikarbonaatin lisäyksen.

a) Lantakoe (aloitettu 15.4.2008)

Koejäsen	VS/mm (%)	Ymppiä (g)	VS ympistä (g)	Syötettä (g)	VS syötteestä (g)	Vettä (g)	NaHCO ₃ (g)	pH ennen	pH jälkeen
Turve-olki-virtsalanta1	27,34	649,8	31,4	114,4	31,3	828,6	6,2	7,96	8,05
Turve-olki-virtsalanta2	27,34	650,0	31,4	115,1	31,5	828,3	6,5	8,07	8,05
Turve-olki-virtsalanta3	27,34	649,5	31,4	114,7	31,4	829,0	6,4	7,98	8,08
Kutterinpurulanta1	12,33	649,9	31,4	254,8	31,4	689,4	6,1	7,96	7,89
Kutterinpurulanta2	12,33	650,4	31,4	254,1	31,3	689,3	6,4	7,80	7,85
Kutterinpurulanta3	12,33	650,8	31,4	254,6	31,4	689,5	6,2	7,81	7,85
Turvelanta1	11,50	650,7	31,4	273,3	31,4	670,7	6,4	7,87	7,94
Turvelanta2	11,50	650,5	31,4	273,0	31,4	670,4	6,7	7,94	7,94
Turvelanta3	11,50	649,9	31,4	273,4	31,4	670,3	6,7	7,92	7,95
Turve-kuorike-olki-virtsalanta1	15,56	650,3	31,4	202,0	31,4	741,8	6,7	8,04	8,07
Turve-kuorike-olki-virtsalanta2	15,56	649,8	31,4	201,5	31,4	743,6	6,8	8,11	8,08
Turve-kuorike-olki-virtsalanta3	15,56	650,1	31,4	202,0	31,4	743,6	6,3	7,99	8,04
Kutterinpuru-säilörehulanta1	12,38	650,5	31,4	254,4	31,5	690,4	6,0	7,82	7,93
Kutterinpuru-säilörehulanta2	12,38	649,7	31,4	253,2	31,3	689,4	6,7	7,89	7,94
Kutterinpuru-säilörehulanta3	12,38	649,5	31,4	253,5	31,4	722,8	6,6	7,84	7,98
Ymppi1	4,83	650,6	31,4	0,0	0,0	945,3	6,4	7,77	7,82
Ymppi2	4,83	650,9	31,4	0,0	0,0	944,7	6,9	7,70	7,93
Ymppi3	4,83	649,6	31,4	0,0	0,0	945,4	6,1	7,72	7,92

b) Ensimmäinen kuivikekoe (aloitettu 22.4.2008)

Koejäsen	VS/mm (%)	Ymppiä (g)	VS ympistä (g)	Syötettä (g)	VS syötteestä (g)	Vettä (g)	NaHCO ₃ (g)	pH ennen	pH jälkeen
Turve1	51,89	323,3	15,6	30,3	15,7	442,7	3,4	7,25	7,35
Turve2	51,89	324,5	15,7	30,2	15,7	441,4	3,5	7,41	7,36
Turve3	51,89	324,5	15,7	30,2	15,7	442,2	3,4	7,48	7,44
Säilörehu1	19,95	324,7	15,7	78,8	15,7	394,2	3,7	6,10	7,38
Säilörehu2	19,95	324,9	15,7	79,0	15,8	393,8	3,4	6,63	7,26
Säilörehu3	19,95	324,9	15,7	78,6	15,7	393,5	3,3	6,60	7,34
Kuorike1	39,84	324,9	15,7	39,5	15,7	434,2	3,6	7,73	7,86
Kuorike2	39,84	324,7	15,7	39,4	15,7	432,4	3,5	7,79	7,87
Kuorike3	39,84	324,4	15,7	39,4	15,7	432,7	3,3	7,76	7,83
Ymppi1	4,83	324,5	15,7	0,0	0,0	471,8	3,2	8,00	8,07
Ymppi2	4,83	325,7	15,7	0,0	0,0	471,8	3,4	8,01	8,07
Ymppi3	4,83	324,3	15,7	0,0	0,0	471,7	3,4	8,03	8,07

c) Toinen kuivikekoe (aloitettu 6.5.2008)

Koejäsen	VS/mm (%)	Ymppiä (g)	VS ympistä (g)	Syötettä (g)	VS syötteestä (g)	Vettä (g)	NaHCO ₃ (g)	pH ennen	pH jälkeen
Olki (LO)1	74,0	324,9	10,7	14,4	10,7	462,8	3,2	7,99	8,15
Olki (LO)2	74,0	325,1	10,7	14,4	10,7	457,4	3,2	8,15	8,15
Olki (LO)3	74,0	324,7	10,7	14,4	10,7	463,0	3,4	8,11	8,17
Olki (SO)1	82,8	324,9	10,7	12,9	10,7	459,2	3,3	8,17	8,15
Olki (SO)2	82,8	324,6	10,7	12,9	10,7	459,7	3,4	8,28	8,20
Olki (SO)3	82,8	324,7	10,7	12,9	10,7	460,7	3,2	8,31	8,14
Kutterinpuru1	88,9	325,1	10,7	12,0	10,7	460,7	3,3	8,04	8,02
Kutterinpuru2	88,9	324,8	10,7	12,0	10,7	459,6	3,2	8,03	8,04
Kutterinpuru3	88,9	324,4	10,7	12,0	10,7	461,0	3,3	8,13	8,08
Ymppi1	3,3	323,7	10,7	0,0	0	471,4	3,4	8,04	8,17
Ymppi2	3,3	324,8	10,7	0,0	0	471,8	3,3	8,05	8,16
Ymppi3	3,3	324,6	10,7	0,0	0	471,5	3,2	8,06	8,16

Liite 2. Muodostuneen biokaasun määrä (m^3) edellisen mittauksen jälkeen ja vuorokautta kohden, lannan VS-pitoisuus, lisätyn lannan määrä kg märkämassaa ja m^3 , lisätyn VS:n määrä kg/lisäyskerta ja kg/vuorokausi (kun viiden vuorokauden syöttömäärä jaetaan seitsemälle vuorokaudelle), biokaasun metaanipitoisuus, edellisen mittauksen jälkeen muodostuneen metaanin määrä (m^3), metaanintuotto m^3 edellisellä syöttökerralla lisättyä VS- tai märkämassakilogrammaa kohden, hydraulinen viipymäaika (HRT) ja metaanintuoton viikkokeskiarvo (m^3). Orgaaninen kuormitus kokeessa oli 1 kg VS/ m^3 d. E = ei havaintoa.

	Aika	Vrk	biokaasu	biokaasu	kg VS	syöttö	syöttö ^a	kg VS	CH ₄	CH ₄	m ³ CH ₄	HRT ^b	viikkoka.	m ³ CH ₄			
Pvm	d	kulunut	m ³	m ³ /d	/kg mm	kg mm	m ³	/kerta	/d	%	m ³	/kg VS	/kg mm	d	/kg VS	/kg mm	
1.10.	ke	43	0	0,661	0,661	0,190	22,12	0,025	4,20	3,00	55,2	0,365	E	E	122		
2.10.	to	44	1	0,731	0,731	0,190	22,18	0,025	4,21	3,01	55,2	0,404	0,096	0,018	122		
3.10.	pe	45	1	E	0,672	0,190	22,12	0,025	4,20	3,00	E	E	E	E	122		
6.10.	ma	48	3	2,689	0,672 ^c	0,190	22,16	0,025	4,21	3,01	54,7	1,471 ^d	0,175 ^e	0,033 ^e	122		
7.10.	ti	49	1	0,675	0,675	0,190	22,16	0,025	4,21	3,01	55,4	0,374	0,089	0,017	122	0,134	0,025
8.10.	ke	50	1	0,685	0,685	0,177	23,68	0,026	4,19	2,99	56,9	0,390	0,093	0,018	114		
9.10.	to	51	1	0,665	0,665	0,177	23,72	0,026	4,20	3,00	57,6	0,383	0,091	0,016	114		
10.10.	pe	52	1	0,685	0,685	0,177	23,70	0,026	4,19	3,00	56,9	0,390	0,093	0,016	114		
13.10.	ma	55	3	2,057	0,686	0,177	23,68	0,026	4,19	2,99	55,1	1,133	0,270	0,048	114		
14.10.	ti	56	1	0,735	0,735	0,177	23,74	0,026	4,20	3,00	54,6	0,401	0,096	0,017	114	0,129	0,023
15.10.	ke	57	1	0,738	0,738	0,166	25,30	0,028	4,20	3,00	54,7	0,404	0,096	0,017	107		
16.10.	to	58	1	0,750	0,750	0,166	25,30	0,028	4,20	3,00	54,7	0,410	0,098	0,016	107		
17.10.	pe	59	1	0,785	0,785	0,166	25,30	0,028	4,20	3,00	53,5	0,420	0,100	0,017	107		
20.10.	ma	62	3	2,156	0,719	0,166	25,30	0,028	4,20	3,00	54,7	1,179	0,281	0,047	107		
21.10.	ti	63	1	0,750	0,750	0,166	25,32	0,028	4,20	3,00	54,0	0,405	0,096	0,016	107	0,134	0,023
22.10.	ke	64	1	0,780	0,780	0,186	22,56	0,025	4,20	3,00	53,5	0,417	0,099	0,016	120		
23.10.	to	65	1	0,726	0,726	0,186	22,68	0,025	4,22	3,01	54,7	0,397	0,095	0,018	119		
24.10.	pe	66	1	0,831	0,831	0,186	22,66	0,025	4,21	3,01	54,7	0,455	0,108	0,020	119		
27.10.	ma	69	3	2,240	0,747	0,186	22,58	0,025	4,20	3,00	53,5	1,198	0,284	0,053	120		
28.10.	ti	70	1	0,807	0,807	0,186	22,60	0,025	4,20	3,00	54,0	0,436	0,104	0,019	119	0,138	0,025
29.10.	ke	71	1	0,845	0,845	0,183	22,98	0,026	4,21	3,00	54,2	0,458	0,109	0,020	117		
30.10.	to	72	1	0,844	0,844	0,183	22,94	0,025	4,20	3,00	54,1	0,457	0,109	0,020	118		
31.10.	pe	73	1	0,881	0,881	0,183	22,94	0,025	4,20	3,00	54,0	0,476	0,113	0,021	118		
3.11.	ma	76	3	2,380	0,793	0,183	22,94	0,025	4,20	3,00	55,5	1,321	0,315	0,058	118		
4.11.	ti	77	1	0,824	0,824	0,183	22,94	0,025	4,20	3,00	55,9	0,461	0,110	0,020	118	0,151	0,028
5.11.	ke	78	1	0,816	0,816	0,186	22,58	0,025	4,20	3,00	55,9	0,456	0,109	0,020	120		

	Aika	Vrk	biokaasu	biokaasu	kg VS	syöttö	syöttö	kg VS	CH ₄	CH ₄	m ³ CH ₄	HRT	viikkoka.	m ³ CH ₄	
Pvm	d	kulunut	m ³	m ³ /d	/kg mm	kg mm	m ³	/kerta /d	%	m ³	/kg VS /kg mm	d	/kg VS	/kg mm	
6.11.	to	79	1	0,770	0,770	0,186	22,58	0,025	4,20	3,00	57,2	0,440	0,105	0,020	120
7.11.	pe	80	1	0,859	0,859	0,186	22,58	0,025	4,20	3,00	56,9	0,489	0,116	0,022	120

^a Lisätyn lannan määrä laskettiin oletuksella, että kuivikelannan tiheys on 900 kg/m³ (Mikkola ym. 2000).

^b Hydraulinen viipymäaika on laskettu oletuksella, että reaktorista poistettaisiin päivittäin yhtä suuri tilavuus mädätettä kuin sinne syötetään lantaa. Käytännössä reaktorista poistettiin huomattavasti tätä vähemmän (0-5 l) mädätettä päivinä 43-57. Päivinä 58-80 mädätettä poistettiin 25-26 l kerrallaan.

^c Muodostuneen biokaasun määrää ei havainnoitu päivänä 45. Päivänä 48 muodostuneen biokaasun määrä vuorokautta kohden laskettiin jakamalla edellisen mittauskerran jälkeen muodostuneen biokaasun määrä luvulla 4.

^d Muodostuneen biokaasun määrää ja metaanipitoisuutta ei havainnoitu päivänä 45., joten päivän 48 metaanintuotto laskettiin sen perusteella, paljonko biokaasua oli muodostunut päivän 44 jälkeen.

^e Päivänä 48 metaanintuotto lisättyä VS- ja märkämassakilogrammaa laskettiin päivinä 44-45 lisätyn lantamäärän perusteella.