

Kaatopaikkakaasun puhdistaminen ja analysointimenetelmät

Janne Hirvonen

Pro gradu -tutkielma
Uusiutuvan energian maisteriohjelma
Fysiikan laitos
Jyväskylän yliopisto
13.6.2010
Ohjaajat: Jukka Rintala
Saija Rasi

Tiivistelmä

Kaatopaikkojen orgaaninen aines hajoaa mikrobien vaikutuksesta ja muodostaa kaatopaikkakaasua, joka koostuu enimmäkseen metaanista ja hiilidioksidista. Metaani on voimakas kasvihuonekaasu, jonka pääsyä ilmakehään estetään polttamalla sitä soihduissa kaatopaikoilla. Se on kuitenkin myös mainio polttoaine; myös laajalti käytetty maakaasu on pääasiassa metaania. Kaatopaikoilta kerättyä kaasua voidaan yleensä sellaisenaan käyttää voimaloissa sähkön ja lämmön tuotantoon. Kaatopaikkakaasu sisältää kuitenkin myös pieniä määriä epäpuhtauksia, kuten rikkiyhdisteitä tai siloksaaneja ja halogeeniyhdisteitä. Nämä aineet voivat poltettaessa syövyttää ja kuluttaa polttojärjestelmien osia tai saastuttaa ympäristöä. Erilaisin puhdistusmenetelmin voidaan kaatopaikkakaasusta poistaa niin hiilidioksidia kuin rikkiä ja muita haitta-aineitakin. Puhdistuksen myötä metaanipitoisuus kasvaa, jolloin energiatehokasta kaasua voidaan käyttää autojen polttoaineena.

Tässä tutkimuksessa tutustuttiin kirjallisuuden tuloksiin kaatopaikkakaasun koostumuksesta. Metaanipitoisuus eri puolilla maailmaa oli 40–60 %. Kaatopaikkakaasun koostumus vaihtelee, sillä kaikille kaatopaikoille tuodaan hieman erilaista jätettä riippuen paikallisista kierrätystavoista ja jätteenkäsittelysääöksistä. Myös yksittäisen kaatopaikan sisällä muodostuvan kaasun koostumus vaihtelee, sillä jätekasat ovat hyvin epähomogeenisiä. Jätevedenpuhdistamoilla muodostuva kaasu on taas hyvin tasalaatuista ja sen metaanipitoisuus on useimmiten hieman yli 60 %.

Kokeellisessa osiossa tutkittiin Jyväskylässä sijaitsevan Mustankorkean kaatopaikan kaatopaikkakaasun puhdistamista. Puhdistusjärjestelmä perustui vastavirtape-suun, jossa paineistettu vesi (20–23 bar) virtasi kaasusuihkua vasten, absorboiden kaasun epäpuhtauksia. Raakakaasu sisälsi keskimäärin 55 % metaania ja puhdistuksen jälkeen tuotekaasun metaanipitoisuus oli noin 88 %. Siloksaanit eivät juuri puhdistuneet vesipesussa, mutta ne saatiin hyvin poistettua kuivausyksikön avulla. Siloksaaniyhdisteiden D3, D4 ja D5 pitoisuudet laskivat alle 7 µg:n ja muut jopa määritysrajojen alapuolelle. Halogeeniyhdisteet poistuivat jo vesipesussa tehokkaasti, mutta kuivauksen jälkeen ne kaikki jäivät havaintorajojen alapuolelle. Merkittävin yksittäinen VOC oli tolueeni, jonka pitoisuus raakakaasussa oli 4,3 mg/m³, mutta sekin saatiin puhdistuksessa poistettua kokonaan.

Rikkivedyn määrä putosi puhdistuksessa 150 ppm:stä, noin 5 ppm:ään. Puhdistettu kaatopaikkakaasu toteuttaa ruotsalaisen biokaasustandardin vaatimukset kaikilta muilta osin, paitsi metaanipitoisuudeltaan (vaatimuksena yli 95 %). Ylimääräinen hiilidioksidi ei kuitenkaan aiheuta muuta haittaa kuin kaasua polttoaineenaan käyttävän auton kantaman pienenemistä. Puhdistettua kaasua voi käyttää polttoaineena voimaloissa ja käytännössä myös autoissa.

Abstract

Organic matter deposited in landfills decomposes due to microbial action, forming landfill gas, which consists mainly of methane and carbon dioxide. Methane is a powerful greenhouse gas, which is burned in flares on landfills to prevent it from entering the atmosphere. It is also an excellent fuel; natural gas consists primarily of methane. Landfill gas collected from landfills can usually be used in power plants to produce heat and electricity without any refining. Landfill gas, however, also contains minor amounts of impurities, like sulphur compounds or siloxanes and halogen compounds. Upon burning, these compounds may cause corrosion and wear on boiler and engine parts, or pollute the environment by spreading from exhaust gases. Carbon dioxide and sulphur compounds as well as other impurities can be removed from landfill gas by various methods. Through purification the methane content is increased, after which the more energy efficient gas can be used as a vehicle fuel.

In this thesis literature results on landfill gas composition were researched. Methane content in different places in the world was 40–60%. Landfill gas composition varies, because different kinds of waste are deposited on all landfills, depending on local recycling conventions and waste treatment legislature. The composition varies even inside specific landfills due to inhomogeneous spread of waste. The gas formed in waste water treatment plants, on the other hand, is very homogeneous and usually has a methane content of over 60%.

In the experimental part of this thesis, enrichment of landfill gas from Mustankorkea landfill in Jyväskylä was studied. The enrichment system was based on counter current water wash, where pressurised water (20 – 23 bar) flowed towards a jet of gas, absorbing impurities in the gas. The raw gas contained on average 55% of methane while the enriched product gas had a methane content of about 88%. Siloxanes were not removed by the water wash, but they were removed by the dryer unit. The concentration of siloxane compounds D3, D4 and D5 were lowered to below 7 µg and other siloxanes dropped below the limits of detection. The most dominant VOC was toluene and its concentration in raw landfill gas was 4,3 mg/m³, but it was also removed totally in the enrichment process.

The amount of hydrogen sulphide dropped from 150 ppm to about 5 ppm in the purification process. The enriched landfill gas satisfies the requirements of the Swedish biogas standard on all other parts except on methane content (requirement is over 95%). The extra carbon dioxide doesn't cause other harm than lowering the range of the vehicle fueled by the gas. The enriched gas can be used as a fuel in powerplants and practically in cars as well.

Kiitokset

Kiitokset Saija Rasille ohjauksesta ja kärsivällisyydestä sekä Jukka Rintalalle tilaisuudesta tehdä tämä työ. Ilman Viljami Kinnusen ja Jussi Läntelän tuomia näytteitä ei työ olisi ollut mahdollinen, kiitos. Lisäksi haluan kiittää laboratorion väkeä neuvoista ja yleisestä mukavuudesta. Erityiset kiitokset Suomen Akatemialle projektin rahoittamisesta.

Sisältö

1	Johdanto	1
2	Tausta	3
2.1	<i>Kaatopaikkakaasun muodostuminen</i>	3
2.2	<i>Kaatopaikkakaasun koostumus</i>	5
2.2.1	Rikkiyhdisteet	5
2.2.2	Siloksaanit	6
2.2.3	Halogenoidut yhdisteet	6
2.2.4	Ammoniakki	7
2.3	<i>Biokaasun koostumus eri tuotantolaitoksissa</i>	8
2.3.1	Kaatopaikat	8
2.3.2	Jätevedenpuhdistamot	23
2.3.3	Biokaasulaitokset	24
2.3.4	Kaasun koostumuksien vertailu	25
2.4	<i>Biokaasun puhdistus</i>	28
2.4.1	Vastavirtapesu vedellä	28
2.4.2	Vaihtoehtoiset absorptioesteet	29
2.5	<i>Kaatopaikkakaasun analysointimenetelmiä</i>	31
2.5.1	Kaasukromatografia	31
2.5.2	Kaasukromatografia-massaspektrometria	32
2.5.3	Solid Phase MicroExtraction	34
2.5.4	Kvartsikidekromatografia	34
2.5.5	Infrapunaspektroskopia	35
2.6	<i>Näytteenotto- ja analyysimenetelmiä eri tutkimuksista</i>	36
2.6.1	SUMMA-kanisterit	36
2.6.2	Pintaemissio	36
2.6.3	Nalophan- ja Tedlar-pussit	36
2.6.4	Näyteputket	38
2.6.5	Solid Phase MicroExtraction	39
2.6.6	Kaasukromatografia	39
2.6.7	In-situ-menetelmät	40
3	Materiaalit ja menetelmät	42
3.1	<i>Koelaitteisto</i>	42
3.1.1	Kaasunkeruujärjestelmä	42
3.1.2	Pilottilaitos	42
3.2	<i>Näytteenotto ja analysointimenetelmät</i>	43
3.2.1	Kaasun pääkomponentit	43
3.2.2	Silyyli- ja halogeeniyhdisteet	44
3.2.3	Rikkivety	47
3.2.4	Poistokaasu	47
3.2.5	Puhdistusvesi	47
4	Tulokset	48
4.1	<i>Pääkomponentit</i>	48

4.2	<i>Silyyli- ja halogeeniyhdisteet</i>	49
4.3	<i>Rikkivety</i>	49
4.4	<i>Poistokaasu</i>	54
4.5	<i>Vesinäytteet</i>	54
5	Tulosten tarkastelu	58
5.1	<i>Pääkomponentit</i>	58
5.2	<i>Siloksaanit</i>	58
5.3	<i>Halogeeniyhdisteet</i>	59
5.4	<i>Tolueeni ja bentseeni</i>	59
5.5	<i>Rikkivety</i>	59
5.6	<i>Poistokaasu</i>	60
5.7	<i>Vesinäytteet</i>	60
6	Johtopäätelmät	61

1 Johdanto

Maailmassa on paljon kaatopaikkoja, joille sijoitetaan orgaanista ainesta sisältävää yhdyskunta- ja teollisuusjätettä. Mikrobit hajottavat jätettä ja muodostavat kaatopaikkakaasua (biokaasua), joka koostuu enimmäkseen metaanista ja hiilidioksidista [1]. Metaani on 21 kertaa hiilidioksidia voimakkaampi kasvihuonekaasu, jonka päätymistä ilmakehään tulisi välttää. Metaanin osuus kaatopaikkakaasusta on 40–60 % [2–4]. Metaanin pääsy ilmakehään voidaan estää esimerkiksi soihtupolttamalla, jolloin se muuntuu vedeksi ja hiilidioksidiksi. Tällöin metaanin energiasisältöä ei kuitenkaan saada hyödynnettyä.

Metaani eli CH_4 on erittäin hyvä polttoaine. Sen energiasisältö (tehollinen lämpöarvo eli LHV, 50 MJ/kg) on korkeampi kuin esimerkiksi bensiinillä tai hiilellä (taulukko 1). Metaani on myös maakaasun pääkomponentti, joten kaatopaikkakaasua voidaan hyödyntää jo olemassa olevalla maakaasuteknologialla [5]. Metaania voi käyttää esimerkiksi voimaloissa (sähkön ja lämmön tuotanto) tai liikennepolttoaineena. Kaatopaikalta saatavassa kaasussa on pääkomponenttien lisäksi monenlaisia epäpuhtauksia, kuten siloksaaneja ja rikkiyhdisteitä. Nämä epäpuhtaudet voivat suurina pitoisuuksina aiheuttaa ympäristöhaittojen lisäksi vaurioita moottoreille ja höyrykattiloille, jolloin polttoainekäyttöä varten kaasun puhdistaminen on suositeltavaa [3].

Taulukko 1: Polttoaineiden energiasisältö [6].

Aine	Energiasisältö (MJ/kg)
Metaani	50
Bensiini	44
Hiili	29
Etanoli	27
Turve	11

Voimalakäytössä kaatopaikkakaasu toimii yleensä sellaisenaan; rikkivetypitoisuuden ylärajaksi suositellaan 500 ppm [7]. Kun rikki ja muut epäpuhtaudet on enimmäkseen poistettu, voi kaasua käyttää myös autojen polttoaineena. Ajoneuvokäyttö vaatii kuitenkin kaasun energiatihedden lisäämistä, mikä tapahtuu poistamalla siitä hiilidioksidia. Kun metaanin suhteellinen osuus kasvaa, samasta kaasutilavuudesta saadaan enemmän hyödynnettävää energiaa. Tämä vähentää kaasun kuljettamiseen tarvittavaa siirtokapasiteettia ja kasvattaa kaasua polttoaineenaan käyttävän ajoneuvon kantamaa. Puhdistettua kaatopaikkakaasua voidaan syöttää myös maakaasuverkkoon. [1]

Kaasun puhdistamiseen on monia keinoja, joista yksi on vastavirta-absorptio. Tässä menetelmässä kaasua syötetään säiliöön sen alapuolelta samalla kun säiliön ylälaudasta tulee nestesuihku (useimmiten käytetään vettä). Kaasun ja nesteen koskettaessa kaasun epäpuhtaudet absorboituvat nestemolekyyleihin, jotka ohjataan muualle. Kaasusta saadaan näin poistettua suurin osa ei-toivotuista komponenteista ja tuotekaasuksi saadaan jopa yli 90 %:sti puhdasta metaania [1]. Poistettu hiilidioksidi voidaan myös ottaa talteen ja käyttää esimerkiksi kasvihuoneissa [2].

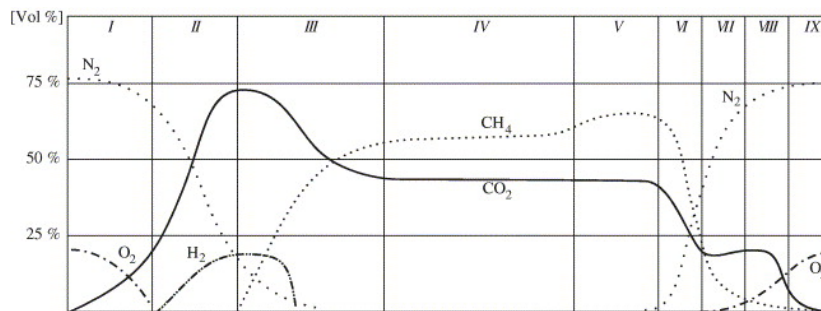
Tämän työn tavoitteena oli tutustua maailmalla käytettyihin biokaasun analyysimenetelmiin ja tutkia kaatopaikoilla muodostuvan kaasun koostumusta. Tavoitteena oli myös tutkia kaatopaikkakaasun puhdistamista kaatopaikalla sijaitsevalla pilottilaitoksella. Kokeellisen tutkimuksen päätavoitteena oli tuottaa mahdollisimman puhdasta metaania ja tutkia energiakäyttöä haittaavien yhdisteiden, kuten siloksaanien ja halogeeniyhdisteiden poistumista. Työssä tarkasteltiin myös poistokaasun koostumusta.

2 Tausta

Jotta tutkimuksen tuloksien laatua voisi arvioida, tarvitaan taustatietoa eri kaatopaikkojen kaasukoostumuksista ja muiden tutkimuksien mittaustuloksista. Kaasun komponenttien vaikutuksiin tutustuminen lisää motivaatiota kaasun puhdistamiselle ja erilaisien analyysimenetelmien tarkastelu voi kertoa jotain tähän tutkimukseen valitun menetelmän järjestyksestä.

2.1 Kaatopaikkakaasun muodostuminen

Kaatopaikkakaasua muodostuu jätteen hajoamisesta erilaisten mikrobin toiminnan seurauksena. Kaasuntuotannon voi jakaa eri vaiheisiin tuotetun kaasun koostumuksen perusteella (kuva 1). Ensimmäiset kolme vaihetta kestävät korkeintaan kolme vuotta, jonka jälkeen alkaa pisin kaasuntuotantovaihe ja vakaa metaanintuotanto. [8]



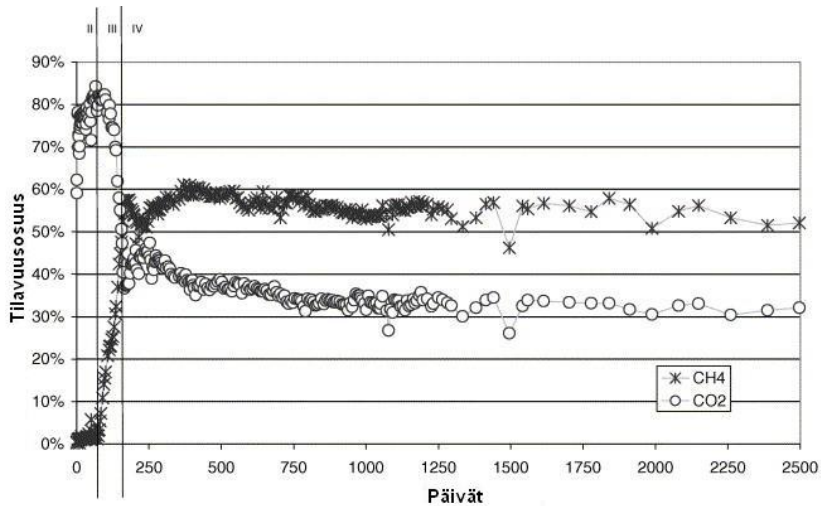
Kuva 1: Tyypilliset vaiheet kaatopaikkakaasun tuotannossa. Alun aerobinen vaihe kuluttaa happea, jonka loputtua alkavat hiilidioksidia muodostavat anaerobiset reaktiot. Keskivaiheella alkaa metaanintuotanto ja tilanne jatkuu vakaana, kunnes orgaaninen aines alkaa loppua. Viimeisissä vaiheissa metaanintuotanto päättyy ja kaatopaikka täyttyy ilmalla. [8]

Ensimmäinen hajoamisen vaihe (I) on aerobinen vaihe, jossa hapen kanssa kontaktissa olevat pintakerroksien jätteet hajoavat aerobisella fermentaatiolla bakteerien ja sienten vaikutuksesta. Tällöin pieneliöt hajottavat hiilihydraatteja, proteiineja ja lipidejä, muodostaen hiilidioksidia ja vettä. Vapautuva kaasu on aluksi enimmäkseen happea ja typpeä, mutta hiilidioksidin osuus kasvaa olosuhteiden muuttuessa mikrobeille suotuisemmiksi. [2, 8]

Toinen vaihe (II) on anaerobinen vaihe, joka käynnistyy, kun jätekerrostumiin jäänyt happi on kulutettu loppuun. Nyt anaerobiset bakteerit hajottavat ensimmäisen vaiheen tuotteita alkoholeiksi sekä etikka-, maito- ja muurahaishapoiksi. Reaktiotuotteina on pääasiassa hiilidioksidia ja vetyä. Tämä vaihe keskeytyy, jos jätteen sekaan pääsee happea eli jätekerroksen tulee olla tiivis. [8]

Kaksi ensimmäistä vaihetta kestävät noin kaksi kuukautta. Kolmannessa vaiheessa (III) hapot hajoavat asetaatiksi ja metaania tuottavat bakteerit alkavat elää jätekaasussa. Metaanintuotanto käynnistyy, kun eri bakteerit alkavat muuntaa asetaattia sekä vetyä ja hiilidioksidia metaaniksi. Metaanintuotanto nousee, hiilidioksidituotannon laskiessa. Kaatopaikkakaasua muodostuu tässä vaiheessa paljon. [2, 8]

Kolmen ensimmäisen vaiheen kesto jää suhteellisen lyhyeksi, sillä neljäs vaihe (IV) voi kestää yli 20 vuotta. Tässä vaiheessa kaasutuotanto on tasaista (kuva 2) ja metaania ja hiilidioksidia muodostuu suhteessa 5:4, mutta kaasun kokonaismäärä vähenee. Viides vaihe (V) on pitkä vaihe, jossa tapahtuu suurin osa kaasupäästöistä ja samalla hiilidioksidin suhteellinen osuus pienenee. [8]



Kuva 2: Metaanin ja hiilidioksidin pitoisuudet kaatopaikkakaasussa, joka on muodostunut käsittelemättömästä jätteestä. [8]

Kuudes vaihe (VI) alkaa, kun jätekerrostumiin muodostuu alipainetta. Tämä saa aikaan ilmavirtauksen, joka tuo bakteereille happea. Hapen vaikutuksesta anaerobiset hajoamisprosessit lakkaavat ja aerobiset reaktiot käynnistyvät. Kaasun koostumus muuttuu ja $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ -suhde pienenee arvoon 3:5. [8]

Kaasuntuotannon pienentyessä ilmaa virtaa jätteiden sekaan yhä enemmän ja seitsemännessä vaiheessa (VII) metaani hapettuu ilmassa olevan hapen vaikutuksesta. Kahdeksas vaihe (VIII) on hiilidioksidivaihe, jossa metaanintuotanto on käytännössä lakannut. Yhdeksäs (IX) on ilmavaihe, jossa ei muodostu hiilidioksidia ja päästöt ovat käytännössä pelkkää happea ja typpeä. [8]

Jotta muodostuva kaasu ei vapautuisi ilmaan, tulee jätekasat peittää maalla. Ylimääräinen massa tiivistää jätekasoja ja estää hajoamista edistävän kosteuden valumisen penkan pohjalle. Samalla saadaan estettyä hajuhaittoja, joita kaasupäästöistä tulee. Kun jätteenpinta on ilmatiivis, anaerobiset reaktiot käynnistyvät nopeammin ja pysyvät paremmin käynnissä. [9]

2.2 Kaatopaikkakaasun koostumus

Tyypillisesti kaatopaikkakaasu sisältää talteenottovaiheessa 40 – 60 % metaania, 40 – 50 % hiilidioksidia ja 5 – 15 % typpeä sekä monia epäpuhtauksia, kuten rikkivetyä, rikkidioksidia ja muita sulfideja, siloksaaneja (piiyhdisteit) sekä aromaattisia ja halogenoituja hiilivetyjä (kloori-, fluori- tai bromiyhdisteit, esim. CFC:t, HCFC:t ja PFC:t) [5, 10]. Usein puhutaan VOC-yhdisteit (Volatile Organic Compound), jotka ovat helposti haihtuvia orgaanisia yhdisteit. Tähän ryhmään kuuluvat mm. siloksaanit sekä aromaattiset ja halogenoidut hiilivedyt sekä metaani, mutta yleensä puhutaan NMOC-aineista (Non-Methane Organic Compound), jolloin metaania tarkastellaan erikseen [4].

Monissa tapauksissa epäpuhtauksiin kuuluu yli sata yhdistettä. Näitä epäpuhtauksia voi olla kaatopaikkakaasussa 10 – 250 mg/m³ ja ne muodostuvat kaatopaikalle sijoitetusta ongelmajätteestä tai kaatopaikan materiaalien biologisesta tai kemiallisesta hajoamisesta [11]. Haitta-aineet leviävät ympäristöön, mikäli kaatopaikkakaasua ei kerätä talteen tai kerättyä kaasua poltetaan. Näiden epäpuhtauksien poistaminen kaasusta ei ole pelkästään ympäristökysymys, vaan myös tekninen, sillä ne vahingoittavat kaasua käyttävää laitteistoa ja kasvattavat siten ylläpitokustannuksia [1].

Kaasussa on usein myös pieniä määriä vettä, happea ja argonia. Nämä ovat typen ja hiilidioksidin ohella harmittomia energiantuotannolle, eivätkä syövytä koneistoa tai myrkytä ilmaa. Hapesta voi olla jopa hyötyä, sillä tietyissä puhdistusmenetelmissä se auttaa hapettamaan rikkivetyä alkuainerikiksi. [12]

Jotkin komponentit ovat ihmiselle haitallisia. Esimerkiksi vinyylikloridi ja bentseeni ovat karsinogeenisia eli syöväälle altistavia aineita. CFC:t taas tuhoavat ilmakehän otsonikerrosta ja edistävät ilmaston lämpenemistä. [11]

2.2.1 Rikkiyhdisteit

Yleisimmät epäpuhtaudet biokaasussa ovat rikkivety (H₂S, merkittävin rikkiyhdiste) ja muut rikkiyhdisteit (esim. merkaptaanit kuten CH₃SH), jotka syntyvät rikkiä sisältävien orgaanisten molekyylien (proteiinien) hajoamisesta. Merkaptaanien ja muodostuu pääasiassa vain maksimaalisen metaanituotannon aikaan, kun taas rikkivetyä muodostuu aina anaerobisissa olosuhteissa. Rikkipitoisuus kaatopaikkakaasussa on noin 50–300 ppm [13]. Kaasua käytettäessä rikkivety muuntuu rikkidioksidiksi (SO₂) ja rikkihapoksi (H₂SO₄), jotka syövyttävänä aineina vaurioittavat moottoreita ja säilytystankkeja. [12]

Jo pieni pitoisuus rikkivetyä aiheuttaa ärsytystä limakalvoilla ja hengitysteissä. Ensimmäisenä ärsytys tuntuu silmissä, kun pitoisuus ylittää 10 ppm, mutta jo 0,008 ppm pitoisuuksilla ilmenee rikkiyhdisteille tyypillistä mädän kananmunan hajua. Puhdistamattomassa kaatopaikkakaasussa rikkivetypitoisuus voi olla yli 100 ppm, joten puhdistamiselle on tarvetta. Näissä pitoisuuksissa rikkivety lamauttaa nopeasti hajuaistin, jolloin myrkytyksen riski kasvaa, kun kaasulta ei ymmärrä suojautua. Tällöin voi seurata päänsärkyä ja pahoinvointia tai suurilla yli 500 ppm pitoisuuksilla jopa pysyviä hermosto-oireita tai tajuttomuus ja hengityksen salpautumisesta

johtuva kuolema. Ilmaan vapautuessaan kaatopaikkakaasun rikkivetypitoisuus laimenee, mutta suljetuissa tiloissa kaasuvuoto voi olla vaarallinen. [14]

Terveyshaittojen lisäksi rikkivety on haitallista biokaasulaitteistolle, sillä pitoisuuden ylittäessä 100 ppm [15] se aiheuttaa korroosiota useimmissa metalleissa. Reaktioita tapahtuu enemmän, kun konsentraatio, paine tai lämpötila kasvaa [13]. Myös lisääntynyt veden määrä kiihdyttää korroosiota. Kaatopaikkajäte on epähomogeenista ja hajoaa useita vuosia, kun taas esim. lannasta kaasua tuotettaessa jäte on tuoretta ja eloperäisempää. Erilaisen koostumuksen ja aerobisen vaiheen takia rikkivetypitoisuus on yleensä kaatopaikoilla melko pieni verrattuna biokaasulaitoksiin [15]. Kaatopaikkakaasussa tyypillinen H₂S-pitoisuus on 50–300 ppm, kun taas biokaasulaitoksissa se on 10–2000 ppm.

2.2.2 Siloksaanit

Siloksaanit ovat silikonien alaryhmä, jossa piiatomi on sitoutunut happeen ja orgaaniseen radikaaliin, R–Si–O. Siloksaanien ominaisuuksia ovat suuri puristettavuus, heikko syttyvyys ja kyky hylkiä vettä. Lisäksi ne säilyttävät hyvin ominaisuutensa eri lämpötiloissa. Siloksaanit päätyvät kaatopaikkakaasuun, kun hajoamisreaktiot lämmittävät jätettä ja saavat siloksaanit haihtumaan. [16]

Siloksaanit eivät ole myrkyllisiä eivätkä juuri aiheuta allergiaa. Siksi siloksaaneja löytyykin kosmetiikasta, hiustenhoitoaineista ja deodoranteista. Niitä käytetään myös suojakerroksien luomiseen, vaahdonestoaineina, maaleissa sekä paperituotteissa ja öljyissä. Piipohjaisia aineita käytetään lääketieteessä kosmeettisen kirurgian täyttemateriaalina sekä neulojen ja sydämentahdistimien päällystyksen. [16]

Kun siloksaaneja sisältävää kaasua poltetaan, muodostuu lasimaista piidioksidia, joka mikrokristallirakenteensa vuoksi raapii ja hankaa moottoreita ja lämmönvaihtimia, vahingoittaen laitteistoa pahasti. Höyrykattilassa piidioksidi tarttuu lämmönvaihtimen pinnalle, jolloin piikerrostuma huonontaa lämmönvaihtotehokkuutta ja kasvattaa painehäviöitä lämmönvaihtimessa. Kaasumoottorissa piidioksidi tarttuu sylinteriin, aiheuttaen kulumista osien hankautuessa. Sähköeristeenä se haittaa syytystulppien toimintaa ja vaikuttaa polttokammion mittauksiin. Pii voi kerrostua moottorin katalyytin päälle tai jopa sen sisään, jolloin menetetään kykyä poistaa muita ei-toivottuja aineita. Siloksaanit hajoavat kyllä ilmakehässä, mutta jos kaasua käytetään energianlähteenä, täytyy edellämainitut ongelmat huomioida. [12, 16, 17]

2.2.3 Halogenoidut yhdisteet

Aromaattisia ja kloorattuja yhdisteitä käytetään teollisuusliuottimina ja rasvanpoistoaineina, kun taas fluorattuja yhdisteitä käytetään jäähdytysaineina, vaahdottimina, liuottimina ja ajoaineina [11]. Halogenoituja orgaanisia yhdisteitä ovat esimerkiksi perkloorietyleeni (PCE), trikloorietyleeni (TCE) ja vinyylikloridi sekä otsonikatoa aiheuttavat CFC-kaasut [18].

Halogeeniyhdisteitä päätyy kaatopaikkakaasuun pääasiassa kaatopaikalle tuoduista vaahdonpoistovieristeistä ja jäähdytyslaitteistoista [18]. Halogenoituja yhdisteitä löy-

tyykin enimmäkseen kaatopaikoilla tuotettavasta kaasusta ja vain harvoin jätevedenpuhdistamoilta tai varsinaisista biokaasureaktoreista, joihin tällaista jätettä ei päädy. Yhdisteiden pitoisuus riippuu jätteen koostumuksesta ja hajoamisvaiheesta. Näitä aineita on todennäköisintä löytää suuria määriä kaatopaikoilta, joille tuodaan teollisuusjätettä, mutta esimerkiksi bentseeniä ja vinyylikloridia löytyy silti suurimmalta osalta (85 %) amerikkalaisista kaatopaikoista [11]. Vinyylikloridin uskotaan muista halogeeniyhdisteistä poiketen muodostuvan vasta kaatopaikalla, kun mikro-organismit pelkistävät muita klooriyhdisteitä anaerobisesti [19].

2.2.4 Ammoniakki

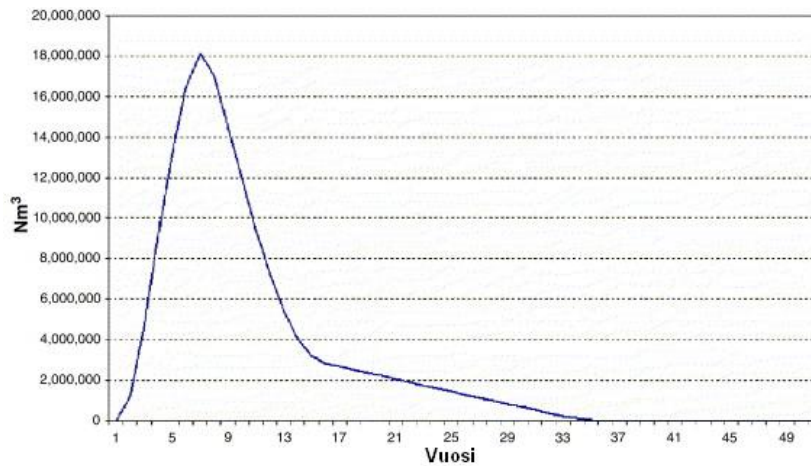
Ammoniakki eli NH_3 muodostuu proteiinien anaerobisesta hajoamisesta, mutta yleensä sen pitoisuus kaatopaikkakaasussa on niin pieni, ettei poistamiselle ole tarvetta. Se poistuu kaasusta hiilidioksidin mukana vesipesulla [13]. Ammoniakki on haitallista moottoreille yli 100 mg/m^3 -pitoisuuksissa [1]. Ammoniakin polttaminen muodostaa typpioksideja (NO_x), jotka ovat myrkyllisiä sellaisenaan, mutta jotka lisäksi muodostavat myrkyllistä otsonia (O_3) alailmakehään ja aiheuttavat happosateita [20].

2.3 Biokaasun koostumus eri tuotantolaitoksissa

Kaatopaikkakaasun koostumus riippuu kaatopaikan iästä ja sinne tuotavasta materiaalista. Kaatopaikat eivät ole homogeenisiä, joten saman kaatopaikan sisälläkin eri alueilla voi olla hyvin erilainen kaasuntuotanto. Kaatopaikkakaasuun verrattava metaanipitoista biokaasua voidaan tuottaa myös esimerkiksi jätevedenpuhdistamoilla ja mautiloilla. Koska fermentoitava materiaali on näissä paikoista erilaista, myös kaasun koostumus muuttuu. Tyypillisesti jätevedenpuhdistamoilla metaanipitoisuus on suurempi kuin kaatopaikoilla ja toisaalta laadun vaihtelu on vähäisempää [21]. Seuraavaksi tarkastellaan muissa tutkimuksissa käytettyjä kaasuntuotantolaitoksia eri puolilla maailmaa.

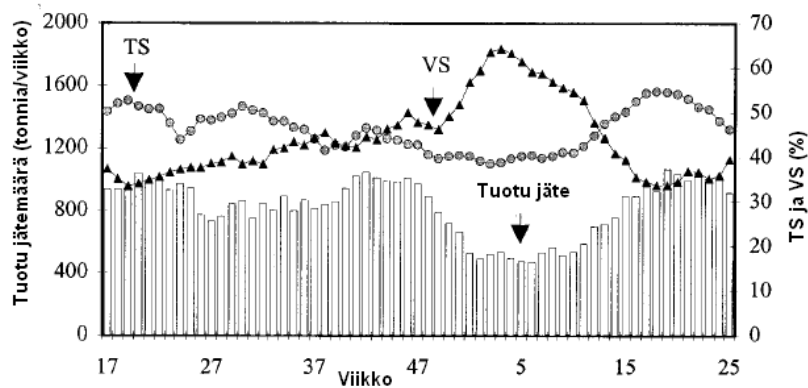
2.3.1 Kaatopaikat

Erilaisten jätetyyppien hajoamisominaisuuksia on arvioitu niiden kemiallisen koostumuksen mukaan [22]. Kaatopaikkakaasun koostumus voidaan laskea anaerobisen hajoamisen kemiallisella kaavalla, kun jättemateriaalin koostumus ilmaistaan muodossa $C_aH_bO_cN_dS_e$. Esimerkki kaasuntuotannosta pitkällä aikavälillä saatiin kuvitteellisen kaatopaikan avulla. Kaatopaikan oletettiin olleen käytössä viiden vuoden ajan, jolloin sinne tuotiin miljoona tonnia yhdyskuntajätettä (18 % orgaanista kotitalousjätettä, 34 % pahvia ja paperia, 13 % muovia ja pienempiä määriä muita jätetyyppejä). Arvioitujen hajoamisominaisuuksien avulla laskettiin jätteestä syntyvän kaatopaikkakaasun määrä (kuva 3). Kaasun tuotantohuippu (kokonaismäärän mukaan) saavutettiin 6-8 vuoden kohdalla, kaatopaikan sulkemisen jälkeen. [22]



Kuva 3: Kaatopaikkakaasun teoreettinen tuotanto ajan funktiona. [22]

Orgaanisen ja fermentoitavan aineen osuus jätteessä on ratkaiseva tekijä. Tämä vaihtelee, johtuen mm. erilaisista jätteenlajittelukäytännöistä. Esimerkiksi Espanjassa fermentoitavaa materiaalia on usein 40 – 50 %, kun taas Ranskassa tyypillinen määrä on 32 %. Verrattaessa kolmea eri jätteenkäsittelylaitosta Amiensissa (Ranska), Tilburgissa (Alankomaat) ja Leppessä (Saksa), huomattiin eroa myös jätteen vaihtelussa vuodenaikojen mukaan. Amiensin jätteessä paperin ja pahvin osuus oli merkittävä, kun taas kahdessa muussa kaupungissa se oli melkein olematon, mikä kertoo erilaisista paperinkierrätyskäytännöistä. [23]



Kuva 4: Jätteen määrän ja laadun vaihtelu Tilburgin jätteenkäsittelylaitoksella. [23]

Amiensissa jätteen laadun vaihtelu oli minimaalista, kun taas Tilburgissa ja Leppessä orgaanisen aineen osuus pienenee kesäisin. Kesäaikaan jätteenkäsittelylaitoksille tuodaan enemmän jätettä, mutta lisäys koostuu pääasiassa puutarhajätteestä, joka sisältää hiekkaa ja muita inerttejä komponentteja, jolloin kiinteän aineen osuus (TS) kasvaa, mutta orgaanisen aineen osuus (VS) pienenee. Keskimääräinen biokaasun tuotanto jätetonnina kohden oli $145 \text{ m}^3/\text{t}$ Amiensissa, $92 \text{ m}^3/\text{t}$ Tilburgissa ja $126 \text{ m}^3/\text{t}$ Leppessä. Biokaasun tuotanto vaihtelee jätteen mukaan ja Tilburg tuottaa kesäisin selvästi vähemmän kaasua märkää jätetonnina kohden (kuva 4). [23]

Jos biokaasun tuotantoa verrataankin kiinteän jätteen kokonaismäärän sijaan vain orgaaniseen osuuteen, niin Tilburgin ja Leppen kaasuntuotanto ohittaa Amiensin. Tämä selittyy keittiöjätteen määrän suhteellisella osuudella. Keittiöjäte sisältää enemmän kaasuksi hajoavaa ainesta kuin pahvi ja paperi, jota on paljon Amiensin jätteessä. Kaasun määrä ei siis ole ainoa kaasun tuotannon tehokkuuden mitta, vaan tuotetun kaasun määrä voidaan suhteuttaa kaatopaikalle tuotavaan biohajoavaan jätteeseen. Päällisin puolin samanlaisesta jätteestä voi tulla 40 % ero tuotettuun kaasuun. [23]

Balançanin kaatopaikka, Ranska

Balançanin kaatopaikalla selvitettiin orgaanisten yhdisteiden pitoisuuksia kaatopaikkakaasussa vuonna 2000. Kaasua kerättiin useista eri kaivoista ja niistä arvioitiin kaasun keskimääräiset VOC-pitoisuudet (taulukko 2). Pääkomponenttien pitoisuutta mitattiin eri kuukausina, jotta nähtäisiin vuodenaikojen vaihtelun vaikutus kaasun koostumukseen. Yhden kaasukaivon kohdalla huomattiin metaanipitoisuuden laskeneen, kun kaasun kerääminen aloitettiin (taulukko 3). Väärin suunnitellussa keräysjärjestelmässä paine alkoi kasautua kaivantoon, kun kaasua ei kerätty. Kun kaasun kerääminen aloitettiin, muodostui keräysalueelle alipaine, joka sai ilman virtaamaan kaatopaikkarakenteen sisään ja sekoittumaan kaasuun. Vaikutus nähtiin pienentyvänä metaanipitoisuutena ja kasvavana typpi- ja happipitoisuutena. [2]

Rikkivedyn pitoisuus vaihteli voimakkaasti (taulukko 3). Syyksi epäiltiin veden valumista kaasukuoppaan. Vesi absorboi muodostuvaa rikkivetyä ja toisaalta myös hidastaa hajoamisprosessia, mikä saattaa selittää alhaista metaanipitoisuutta. Mer-

kittävimmit halogeenit olivat CH₂Cl, CCl₂F ja CCl₂F₂. Aromaatista yhdisteistä yleisimmät olivat p-kymeeni ja tolueni. [2]

Taulukko 2: VOC-pitoisuudet yhdyskuntajätteen kaatopaikalla, Balançanissa, Ranskassa. [2]

VOC-ryhmä	Konsentraatio (mg/m ³)	Massaosuus (%)
Aromaattiset yhdisteet	290,76	20,63
Halogeenit	224,64	15,94
Ketonit	218,82	15,53
Alifaatit	193,52	13,73
Esterit	171,05	12,14
Alkoholit	146,59	10,40
Sykliset yhdisteet	128,32	9,10
Rikki	16,12	1,14
Siloksaanit	7,84	0,56
Aldehydit	3,27	0,23
Orgaaniset hapot	2,83	0,20
Furaanit	2,77	0,20
Ftalaatit	2,39	0,02
Polyaromaattiset yhdisteet	0,14	0,01
Tuntemattomat aineet	2,46	0,17
Yhteensä	1409,37	100

Taulukko 3: Kaatopaikkakaasun pääkomponentit Balançan-kaatopaikalla eri kuukausina. [2]

Kuukausi	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	O ₂ (%)	N ₂ (%)	H ₂ S (ppm)
Elokuu 2000 (ei keräystä)	45	40	2,7	13	250
Tammikuu 2001	30	22	9,6	37	8
Maaliskuu 2001	23	17	11	48	<5
Heinäkuu 2001 (ei keräystä)	46	32	3,4	17	170
Heinäkuu 2001	28	21	9,8	40	90
Elokuu 2001	33	23	7	36	15
Lokakuu 2001	30	20	10	38	8

Englantilaisia kaatopaikkoja

Kaasun koostumusta tutkittiin seitsemällä eri kaatopaikalla (alueet A-G) Iso-Britanniassa vuosina 1994-1995. Jokaiselle kaatopaikalle tuotiin kotitalousjätettä ja kaupallista jätettä, joka koostui rakennusjätteestä ja kotitalousjätteen kaltaisesta orgaanisesta osiosta. Teollisuus- ja ongelmajätettä ei hyväksytty millekään kaatopaikoista. [3]

Kaasun koostumuksessa oli paljon vaihtelua (taulukko 4) ja sen epäiltiin johtuneen mm. kaatopaikan ja ilman lämpötilan sekä ilmanpaineen vaihtelusta. Myös kaasukaivoon kohdistetun kaasunkeräysnopeuden uskottiin vaikuttaneen kaasun kom-

ponenttien määrälliseen vaihteluun [3]. VOC-pitoisuudet olivat verrannollisia metaanituotantoon ja niiden huiput sekä minimi osuivat metaanin kanssa samalle kohdalle (kuva 5). VOC-yhdisteet siis irtosivat lähdemateriaaleistaan kaasun muodostuessa syntyvän lämmön vaikutuksesta.

Kloorifluoriyhdisteet eli CFC:t muodostivat 95 % kaikesta eri kaatopaikoilla mitattua kloorista. CFC:t muodostuvat haihtumalla vaahtomuoveihin, aerosoleihin ja jääkaappeihin varastoituneista yhdisteistä ja siten niiden määrä riippuu vain kaatopaikalle tuodusta jätteestä eikä biologisilla hajoamisprosesseilla ole vaikutusta. Alueilla F ja G havaittiin merkittäviä määriä alkoholeja. Tämä todennäköisimmin johtuu siitä, että kyseisillä alueilla kasvatettavista hedelmistä myymäkelvottomat hylätään kaatopaikoille. Näillä alueilla havaittiin myös paljon estereitä ja ketoneita. Yleisesti ottaen alkoholeja havaitaan eniten tuoreessa jätteessä, jota juuri näillä kaatopaikoilla oli paljon. Korkeiden ester- ja alkoholipitoisuuksien on huomattu korreloivan runsaan kaasuntuotannon kanssa. Suurin osa alkaaneista sekä aromaattisista ja syklistä yhdisteistä muodostuu jätteen hajoamisprosesseissa. Näitä tuotteita havaitaan siten eniten vanhassa jätteessä, jossa vastaavasti on vähemmän alkoholeja. [3]

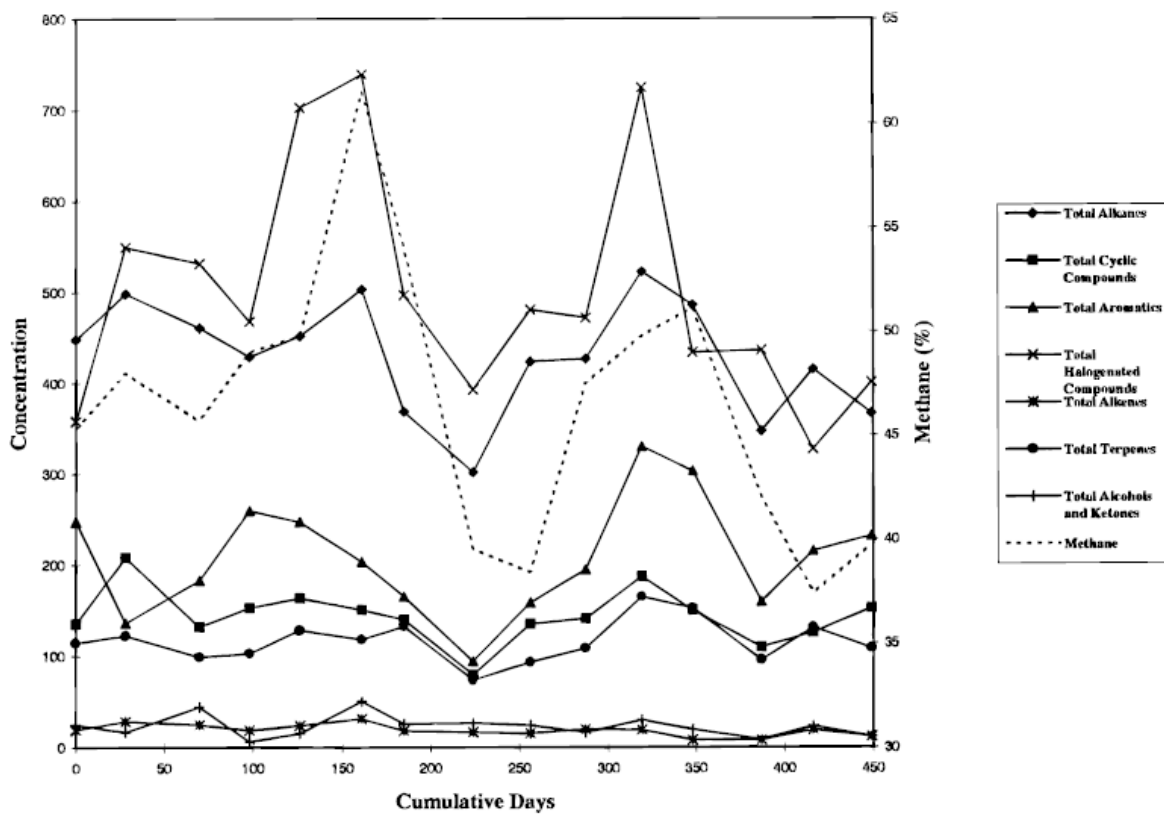
Taulukko 4: Kaatopaikkakaasun koostumus seitsemällä englantilaisella kaatopaikalla. [3]

Yhdiste	Kaatopaikka ja yhdisteen pitoisuus (%)						
	A	B	C	D	E	F	G
Metaani	37–62	55	65	59	61	58	52
Hiilidioksidi	24–29	37	32	30	27	40	42
Happi	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1
	(mg/m ³)						
Alkaanit	302–503	400–523	436–537	529–810	541–621	1430–1543	639–712
C2-C5 alkaanit	140–237	6-2-106	165–209	407–553	133–265	119–128	106–120
C6-C12 alkaanit	150–345	338–417	271–328	122–257	275–487	1311–1415	519–607
Aromaattiset	94–330	313–331	118–176	36–162	276–333	1741–1906	363–431
Klooriyhdisteet	327–739	264–270	288–348	259–345	1005–1239	957–983	341–368

Alueilla B-G suoritettiin vain yksi mittaussarja, kun taas aluetta A seurattiin 1994 elokuusta 1995 marraskuuhun asti kuukauden välein. Alue A:n jätteestä 33 % on kauppajätettä ja 67 % kotitalousjätettä. Kaasun koostumuksessa havaittiin vaihtelua ajan kanssa (kuva 5). VOC-yhdisteiden määrä vaihteli metaanipitoisuuden mukaisesti, mikä kertoo niiden vapautuvan samoissa hajoamisprosesseissa. Metaanituotannon huiput havaittiin talvella joului- ja tammikuun vaihteessa sekä heinäkuussa 1995. Minimit olivat taas vuoden 1995 huhtikuussa ja lokakuussa. [3]

Mustankorkean kaatopaikka, Suomi

Vuosina 2004-2006 Mustankorkean kaatopaikalta otettiin kaatopaikkakaasunäytteitä. Pääkomponenttien pitoisuudeksi saatiin 47–57 % CH₄, 37–41 % CO₂, <1 % O₂ ja 1–17 % N₂. Lisäksi rikkivetypitoisuudeksi mitattiin 36-115 ppm. [24]



Kuva 5: Kaatopaikkakaasun komponenttien pitoisuusvaihtelu englantilaisella kaatopaikalla (alue A) elokuusta 1994 marraskuuhun 1995 (mg/m^3). [3]

Kaatopaikka Italiassa

Vuodesta 1984 asti käytössä ollut italialainen kaatopaikka kerää kiinteää yhdyskuntajätettä ja muuta 400 000:n ihmisen kaupungin jätettä Italian keskialueella. Jätettä kerätään noin 160 000 t/a ja ennen sen siirtämistä kaatopaikalle, se viedään lajittelu- ja kompostointilaitoksen läpi. Siellä erotellaan orgaanisen osion komposti, kuiva-aineen RDF (jätteestä tehty polttoaine), metallit ja sekalainen jäte, johon kuuluvat mm. erilaiset lietteet ja suurikokoiset jätteet. Metallit kierrätetään jatkokäyttöön ja kompostia käytetään roskien peittämiseen kaatopaikalla. [25]

Kaasua kerätään 72:sta kaivosta, joiden tuottavuudet on listattu kuviin 6a, 6b ja 6c. Yli 45 % kaivoista pystyi tuottamaan metaania yli 40 % pitoisuudella. Näissä kaivoissa typpipitoisuus oli pientä, useimmiten alle 15 %. Kaivoista neljäsosa tuotti metaania pitoisuudella 20 – 40 % . Kyseisissä kaivoissa typen osuus oli selvästi suurempi, joissakin kaivoissa jopa yli 25 %. Kaivoista 30 % tuotti alle 20 % metaania. Näissä kaivoissa typen osuus oli hyvin korkea, yli 30 % , mikä tarkoittaa, että kyseisillä alueilla oli paljon ilmaa ja anaerobiset prosessit olivat loppuneet. [25]

Korkeimmat metaanipitoisuudet havaittiin kaivoissa, jotka oli sijoitettu kaatopaikan vanhemmalle osalle. Näillä paikoilla jätettä oli kasattu korkeammiksi kasoiksi, joissa jäte oli saanut hajota pidemmän aikaa.

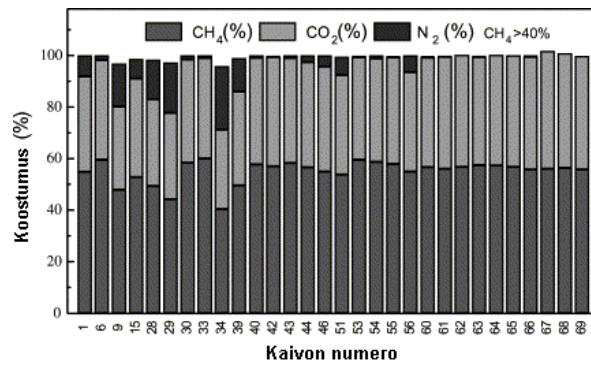
Penrosen kaatopaikka, Kalifornia, USA

Penrosen alue on neljän erillisen kaatopaikan ryhmä Sun Valleyssä Kaliforniassa. Kaatopaikat ovat Penrose, Shelton-Arleta, Bradley ja Tuxford, joista ainoastaan Bradley vastaanottaa yhä jätettä. Kaatopaikkakaasua kerättiin jokaiselta kaatopaikalta ja ohjattiin Penrosen alueelle. Kaatopaikkakaasua puhdistettiin polttokennokäyttöön ja sitä tutkittiin puhdistamattomana, puhdistettuna ja polton jälkeen. Kaatopaikka valittiin tutkimuksen kohteeksi, koska se edusti hyvin tyypillistä amerikkalaista kaatopaikkaa kaasun pääkomponenttien ja epäpuhtauksien osalta. Lisäksi alueelta vaadittiin riittävän tiukkoja säädöksiä, jotta vastaavanlainen järjestelmä voitaisiin varmasti perustaa myös muille potentiaalisille kaatopaikoille. [26]

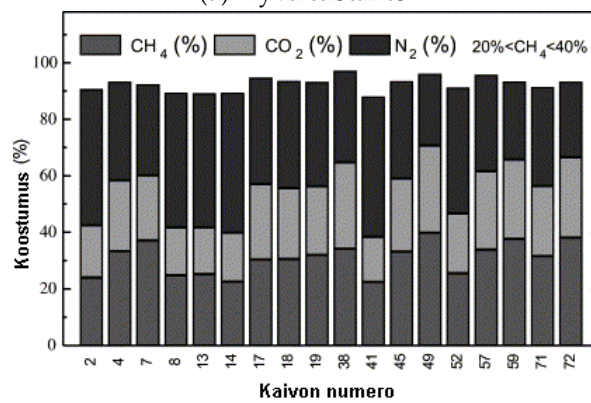
Kaasua puhdistettiin esikäsitteily-yksiköllä, joka poisti siitä suurimman osan (keskimäärin yli 99,9 %) epäpuhtauksista. Puhdistettua kaasua käytettiin polttokennossa sähkön tuotantoon. Merkittävimpien epäpuhtauksien pitoisuudet näkyvät taulukossa 5. Pääkomponenttien pitoisuudet olivat 44 % CH₄, 38 % CO₂, 17,6 % N₂ ja 0,4 % O₂. [27, 28]

Grotonin kaatopaikka, Connecticut, USA

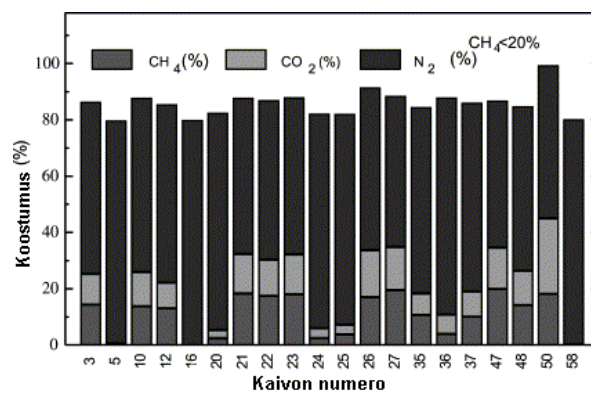
Grotonin kaatopaikalla käytettiin samaa puhdistusjärjestelmää kuin Penrosellakin. Tutkimuksen kohteena olivat jälleen kaasun pääkomponentit ja epäpuhtaudet sekä puhdistusjärjestelmän tehokkuus. Kaasua kerättiin useista eri kaivoista 1,5 vuoden ajan ja sen koostumus vaihteli kaivolta toiselle. Rikkivetypitoisuus oli välillä 17–2000 ppm, keskiarvon ollessa 430 ppm, mikä on reilusti keskimääräistä suurempi (kuva 8). Rikkivedyn määrä kuitenkin laski vähitellen vuoden kestäneen mittaus-



(a) Hyvä tuotanto.



(b) Huono tuotanto.



(c) Huonoin tuotanto.

Kuva 6: Kaatopaikkakaasun koostumus italialaisella kaatopaikalla erilaatuisilla kaa-sukaivoilla. [25]

Taulukko 5: Kaatopaikkakaasun merkittävimmät epäpuhtaudet Penrosen kaatopaikalla. [27]

Aine	Pitoisuus (ppm)
Rikkivety	107
Dimetyylisulfidi	6,52
Rikkiyhdisteet yhteensä	117,11
cis-1,2-Dikloorieteeni	5,9
Tetrakloorieteeni	3,6
1,1-dikloorieteeni	2,7
Trikloorieteeni	1,8
Halogeenit yhteensä	66,6
Tolueeni	36
Xyleenit	21,2
Asetoni	18
α -pineeni	18

jakson kuluessa (kuva 9). [28]

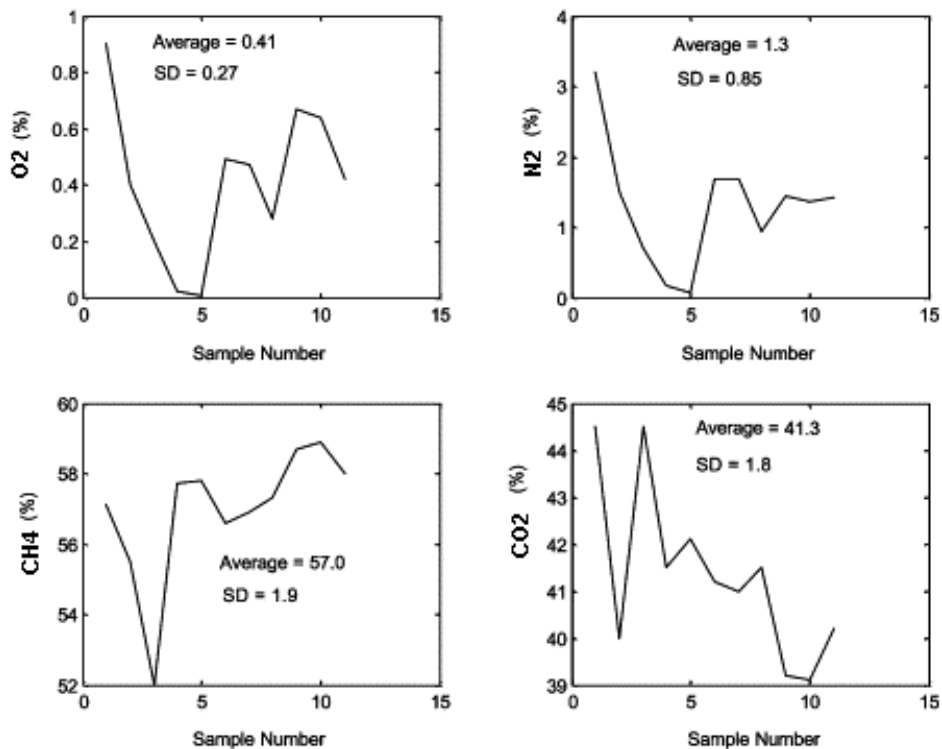
Pääkomponenttien keskimääräiset pitoisuudet olivat 57 % CH₄, 41,35 % CO₂, 1,3 % N₂ ja 0,41 % O₂, pitkäaikaisen vaihtelun ollessa muutaman prosenttiyksikön (kuva 7). Halogenoitunut hiilivedyt voivat vahingoittaa polttonennojen katalyyttejä ja niistä merkittävimpänä havaittiin diklooridifluorimetaania (taulukko 6). 1,5 vuotta kestäneiden mittauksien aikana ei juurikaan havaittu vaihtelua pitoisuuksissa; suhteellisesti suurin muutos oli diklooridifluorimetaanissa, jonka pitoisuus vaihteli välillä 0,84–10,2 ppm. Halogeenien kokonaismäärä oli suurimmillaan 13,1 ppm. [28]

Taulukko 6: Merkittävimmät orgaaniset halogeenit Grotonin kaatopaikalla (1,5 vuoden keskiarvo). [28]

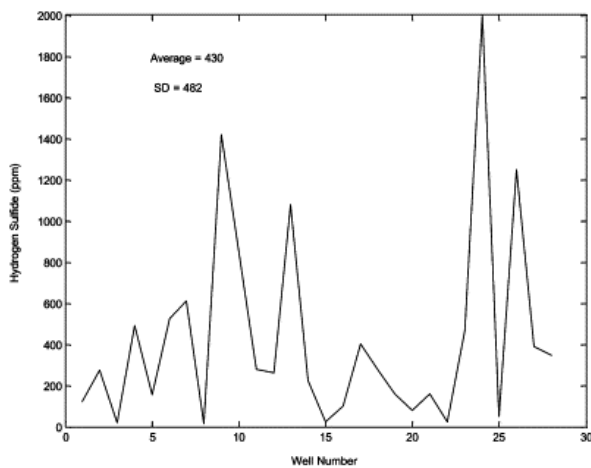
VOC	Pitoisuus (ppb)
Diklooridifluorimetaani	3670
Kloorietaani	720
Vinyylidikloridi	610
1,1-dikloorietaani	96

Fresh Killsin kaatopaikka, New York City, USA

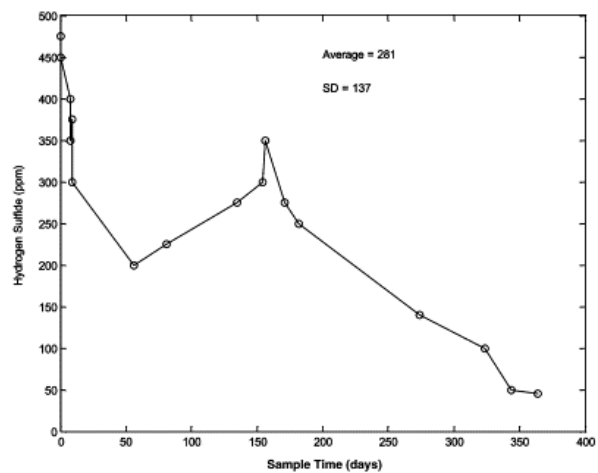
Fresh Killsin kaatopaikalta kerättiin yli 250 erillistä kaasunäytettä lyhytaikaisessa NMOC-mittausarjassa (Non-Methane Organic Compound). Kaatopaikka on 1200 ha alue Staten Islandilla, mutta jopa 46 m korkea jätevuori kattaa vain 430 ha. Sinne tuodaan New Yorkin kaupungin tavallista yhdyskuntajätettä noin 11800 t/d, kuutena päivänä viikossa ympäri vuoden. Ongelmajätettä tai lääkejätettä ei kaatopaikalle tuoda. Osa orgaanisesta jätteestä (esim. puiden lehdet ja joulukuuset) erotellaan ja käsitellään erillisessä kompostointilaitoksessa. VOC-pitoisuuksien vaihtelu oli kes-



Kuva 7: Kaatopaikkakaasun pääkomponenttien vaihtelu 1,5 vuoden mittausjakson aikana Grotonin kaatopaikalla. [28]



Kuva 8: Rikkivetypitoisuuden (ppm) vaihtelu Grotonin kaatopaikan kaasukai-voilla. [28]



Kuva 9: Rikkivetypitoisuuden (ppm) vaihtelu päivien funktiona Grotonin kaatopaikalla. [28]

kimäärin alle 10 % muutamia päiviä kestäneen mittausjakson aikana (taulukko 7). [4]

Taulukko 7: Kaatopaikkakaasun koostumus Fresh Killsin kaatopaikalla. [4]

Aine	Pitoisuus (ppmV)
Metaani	55,63 %
Hiilidioksidi	37,14 %
Happi	0,99 %
NMOC:it yhteensä	438,09
Etaani	222,61
Tuntemattomat VOC:it	134,55
Limoneeni	35,38
Tolueeni	14,57
n-dekaani & p-diklooribentseeni	13,97
p-isopropyylitolueeni	13,14
Propaani	13,03
Isobutaani	8,24

Mexico Cityn kaatopaikkoja, Meksiko

Mexico Cityn alueella tutkittiin kaatopaikkakaasun koostumusta viidellä eri kaatopaikalla. Kaikki kaatopaikat eroavat toisistaan jätteen määrän ja hallinnoinnin osalta. Kaatopaikat 1-3 ovat yhä käytössä, kun taas alueet 4 ja 5 on suljettu ja peitetty pysyvästi synteettisellä peitteellä. Alue 1 on hallittu avokaatopaikka, jossa jätteet peitetään päivittäin savella. Alue 2 on avokaatopaikka, jossa savipeite laitetaan vain ajoittain. Alue 3 on varsinainen täyttömaakaatopaikka, jonka jätteet peitetään savella joka päivä. Alue 4 on käytön lopettamisen jälkeen peitetty avokaatopaikka ja alue 5 oli aluksi avokaatopaikka, mutta viitenä viimeisenä käyttövuotena sen jätteitä peitettiin päivittäin. [29]

Taulukko 8: Meksikon pääkaupunkiseudun kaatopaikkojen kaasun koostumus [29].

Aine	Alue 1	Alue 2	Alue 3	Alue 4	Alue 5
CH ₄ (%)	23,6 ± 1,4	31,5 ± 0,5	59,3 ± 3,1	56,2 ± 2,1	55,6 ± 1,2
CO ₂ (%)	9,2 ± 1,5	20,7 ± 0,2	31,0 ± 2,1	31,3 ± 3,5	37,6 ± 0,5
O ₂ (%)	8,8 ± 1,6	5,7 ± 0,8	2,5 ± 0,2	0,9 ± 0,0	1,0 ± 0,2
N ₂ (%)	47,7 ± 2,2	20,6 ± 1,7	7,4 ± 0,8	1,4 ± 0,0	2,6 ± 0,5
H ₂ S (ppm)	18 ± 5	50 ± 10	95 ± 10	120 ± 20	150 ± 20
Tolueeni (ppm)	–	2 ± 0	100 ± 10	–	90 ± 10
Hg (ng/m ³)	37,5 ± 9,2	12,5 ± 0,8	52,4 ± 15,6	33,3 ± 16,2	1282,3 ± 247,1

Jokaiselta kaatopaikalta mitattiin kaatopaikkakaasun pääkomponentit sekä rikkiveity, tolueeni ja kaasumainen elohopea (taulukko 8). Näillä kaatopaikoilla tolueeni oli ainoa VOC, jota havaittiin erityisen suuria määriä. Elohopeaa havaittiin lähinnä alueella viisi, joka on kaatopaikoista vanhin. Elohopean käyttöä on rajoitettu, joten

uudemmillle kaatopaikoille päätyy vain minimaalisesti elohopeaa sisältävää jätettä. Jätteen hajoamisvaiheella ei ole juurikaan vaikutusta kaatopaikkakaasun elohopeapitoisuuteen. [29]

Elohopeaa sisältävien tuotteiden kaatopaikalle viemisen määrää on sittemmin pienennetty ja kaatopaikkojen elohopeapitoisuus johtuukin vain sinne tuodusta elohopeajätteestä eikä niinkään kaatopaikan iästä ja jätteen hajoamisvaiheista.

Pienimmät metaanipitoisuudet mitattiin aktiivisilla avokaatopaikoilla, alueilla 1 ja 2. Jätteen huono peittäminen ja pakkaaminen sallii ilman pääsyn jätekerrokseen, jolloin hajoamisprosessi on ainakin osittain aerobinen ja tuottaa siten vähemmän metaania. Muiden alueiden korkeat metaanipitoisuudet kertovat siitä, että niiden jätteet hajoavat anaerobisissa oloissa ja kaasun koostumus onkin tyypillinen. Niiden pinta-alat ovat 22-37 ha, joten kaasua myös tuotetaan merkittäviä määriä. [29]

Uzunderen kaatopaikka, Izmir, Turkki

Turkin Izmirissä sijaitseva Uzunderen kaatopaikka on jätteenkäsittelylaitoksen vieressä. Laitoksella erotellaan mekaanisesti kierrätettävät jätteet (taulukko 9) kuten lasi, paperi, metalli ja muovi, jotka myydään eteenpäin. Jäljelle jääneestä materiaalista orgaaninen osuus kompostoidaan ja loput (10) sijoitetaan kaatopaikalle, jossa siitä muodostuu kaatopaikkakaasua. [30]

Laitoksille tuotavan jätteen koostumus vaihtelee vuodenaikojen mukaan. Kesäisin jäte on vetisempää, jolloin kosteuspitoisuus on 60 – 65 % ja talvisin hieman kuivemmassa jätteessä kosteuspitoisuus on 40 – 45 %. Kotitalouksien helloista tulevan tuhkan osuus on talvisin noin 30 – 35 %. Yleensä kaatopaikkakaasussa rikkivetypitoisuus mitataan miljoonasosissa. Uzunderessä H₂S-pitoisuus on jopa 10 % luokkaa, mikä on tuhat kertaa keskimääräistä suurempaa (taulukko 11). Kaatopaikan erikoisuutena on suuri tuhkapitoisuus, joka on mahdollisesti syynä suurelle rikin määrälle.

Taulukko 9: Uzunderen jätteenkäsittelylaitokselle tuotava jättemateriaali painoprosenteina.

Jättemateriaali	Paino %
Orgaaninen aines	51,9
Muovi	12,5
Paperi	12,3
Tekstiili	7,9
Lasi	4,4
Metalli	2,9
Pahvi	2,1
Pakkausmateriaali	1,8
Muu aines	4,2

Taulukko 10: Uzunderen kaatopaikalle päätyvän jätteen koostumus erottelun jälkeen.

Jäteaine	Karkea jäte (%)	Hienojakoinen jäte (%)
Orgaaninen	51	18
Vesi	40	41
Epäorgaaninen	9	41
Nylon	46	17
Ruokaperäinen	39	19
Paperi	10	5
Muovi	5	17
Puu	-	2
Tekstiili	-	15
Lääkejäte	-	43

Taulukko 11: Uzunderen kaatopaikalla havaitun kaasun pääkomponentit.

Kaivo	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	O ₂ (%)	H ₂ S (%)	CO (ppm)
U1	50	20,4	0,04	14	300
U2	56	20,4	0,05	9	280
U3	57	20,5	0,04	18	180
U4	47	16,5	4,5	5	348
U5	48	20,5	0,04	8	240
U6	50	20,6	0,03	265 ppm	176
U7	41	20,4	0,05	290 ppm	105
U8	7	12,8	8,1	3	17
U9	29	20,5	0,04	19	141

Harmandalin kaatopaikka, Izmir, Turkki

Myöskin Izmirissä sijaitsevalla Harmandalin kaatopaikalla tutkittiin kaasun VOC-pitoisuuksia kuuman ja kostean kesän alussa (toukokuussa) ja lopussa (syyskuussa). Harmandali on Izmirin pääkaatopaikka ja se on ollut toiminnassa vuodesta 1990. Sen kapasiteetti on 3000 t/d kotitalous-, lääke- ja teollisuusjätettä. Myös jätevedenpuhdistuksessa syntyvää lietettä tuodaan kaatopaikalle, mutta ei ongelmajätettä. [31]

VOC-aineet jaettiin useisiin ryhmiin: monoaromaattiset yhdisteet (bentseeni, tolueni), halogenoidut yhdisteet (klooribentseeni, trikloorieteeni), aldehydit (heksanaali, propanaali), ketonit (asetoni), haihtuvat rasvahapot (asetattihappo, muurahais-happo), esterit (butyyliasetaatti, butyyliformaatti) sekä S- ja N-yhdisteet (hiilidisulfidi, akryylinitriili). Suhteellisesti suurimmat pitoisuudet olivat ketoneilla ja aldehydeillä (taulukko 12). VOC-pitoisuuksien ja kaatopaikan hajujen välillä huomattiin yhteys. Suurilla pitoisuuksilla haju oli voimakkaampi. Suurin vaikutus oli aldehydeillä, ketoneilla ja estereillä. [31]

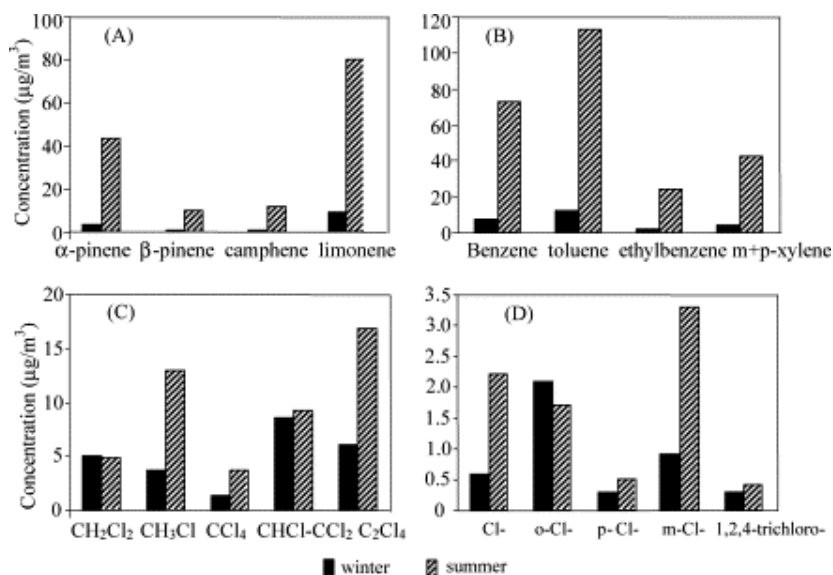
Taulukko 12: Suhteelliset VOC-pitoisuudet Harmandalin kaatopaikalla touko- ja syyskuussa 2005.

VOC-ryhmä	Toukokuu (%)	Syyskuu (%)
Ketonit	25	36
Monoaromaattiset yhdisteet	21	13
Aldehydit	20	37
Haihtuvat rasvahapot	17	5
Halogenoidut yhdisteet	14	6
Esterit	2	1
S- ja N-yhdisteet	1	2

Datiashanin kaatopaikka, Guangzhou, Kiina

Kiinassa sijaitsevalle Datiashanin kaatopaikalle tuodaan kauppa- ja yhdyskuntajätettä. Kaatopaikalla ei kuitenkaan ole lajittelujärjestelmiä, joten sinne päätyy myös teollisuusjätettä. Kaatopaikka on ollut toiminnassa vuodesta 1986. Kaatopaikan pinnan läpi vuotavia VOC-yhdisteitä tutkittiin 1998 koko vuoden ajan, jolloin kesällä tunnistettiin 60 eri VOC-yhdistettä ja talvella 38. Merkittävimmät aineet olivat aromaattiset yhdisteet erilaisten bentseenien muodossa, joita kesän näytteissä oli 50 % ($2,3 - 1667 \mu\text{g}/\text{m}^3$) ja talven näytteissä 30 % ($0,1 - 23 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Kesän korkeampi lämpötila ja kosteamat olot lisäävät biokaasun ja siten myös VOC-yhdisteiden tuotantoa (kuva 10). Kesän VOC-päästöt olivatkin 10-100 kertaiset talveen nähden. VOC-pitoisuudet riippuvat myös jätteen hajoamisvaiheesta. Havaitut VOC-yhdisteet ovat tyypillisiä vanhalle jätteelle, jossa vastaavasti on vähemmän halogenoituja yhdisteitä ja alkoholeja. Suurimpina määrinä esiintyi toluenia ja erilaisia bentseenejä (taulukko 13). [32]

Kesällä havaitut määrät ovat joillekin aineille jopa satakertaisia talveen verrattuna.



Kuva 10: Vuodenaikojen vaikutus terpiinien (A), aromaattisten yhdisteiden (B), kloorattujen hiilivetyjen (C) ja klooratun bentseenin (D) pitoisuuksiin Datiashanin kaatopaikalla. Tumma palkki kuvaa talvea ja raidoitettu kesää. [32]

[32]

Taulukko 13: Datiashanin kaatopaikan merkittävimmät VOC-pitoisuudet kesällä ja talvella, keskiarvot suluissa. [32]

Yhdiste	Talvi ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Kesä ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Me-isopropylibentseeni	-	84-1667 (492)
1,2,4-Tri-Me-bentseeni	0,1-6,7 (3,6)	41-614 (188)
Tolueeni	1,7-23 (12)	82-202 (113)
1,2,3-Tri-Me-bentseeni	0,1-2,8 (1,2)	22-273 (89)
Limoneeni	0,1-34 (9,3)	23-162 (80)
Bentseeni	1,2-15 (7,3)	41-167 (73)
α -pineeni	0,5-15 (3,3)	9,5-121 (43)
1,3,5-Tri-Me-bentseeni	0,1-4,6 (3,4)	21-283 (37)
Styreeni	0,1-4,9 (2,1)	14-48 (28)
Propyylibentseeni	0,1-1,4 (1,0)	6-85 (21)

Korealaisia kaatopaikkoja

Dae Gun kaatopaikalla Etelä-Koreassa mitattiin VOC-pitoisuuksia kaatopaikan ilmassa sekä suoraan kaasukaivosta. Tolueeni oli molemmilla mittaustavoilla merkittävin aine; sen osuus kaikista VOceista on noin 30 % (taulukko 14). [33]

Toisessa korealaisessa tutkimuksessa mitattiin aromaattisten yhdisteiden määriä sekä kaatopaikkakaasun pääkomponenttien pitoisuuksia viidellä eri kaatopaikalla (Taulukko 16). Kaatopaikat olivat Nan Ji (käytössä 1978-1992), Woon Jung (1991-), Sam

Taulukko 14: VOC-pitoisuudet Dae Gun kaatopaikalla. [33]

VOC	Pitoisuus (ppm)
Tolueeni	0,41–253
Etyylibentseeni	1,47–22,8
1,3,5-trimetyylibentseeni	1,21–11,8
m,p-ksyleeni	0,22–3,85
p-isopropyylitolueeni	0,40–6,12
Bentseeni	0,13–2,73

Poong (1989-1997), Hoi Chun (1992-), No Hyung (1980-1992). Myös näissä mittauksissa tolueeni oli dominoivin yhdiste. Suurimmat VOC-pitoisuudet havaittiin yhä käytössä olevilla kaatopaikoilla. [34]

Sudokwonin kaatopaikka sijaitsee Inchon Cityn länsirannalla ja on Etelä-Korean suurin jätteenkäsittelylaitos. Se on ollut toiminnassa vuodesta 1992 ja siellä pysty-kaivoista kerätty kaasu ohjataan soihduun poltettavaksi. Tutkimuksessa selvitettiin aktiivihiiilidisorption puhdistustehoa laitokselta kerättyyn kaatopaikkakaasuun. Näytteitä kerättiin kuukauden välein koko vuoden 1997 ajan. Näytteiden välillä havaittiin vain suhteellisen pieniä eroja. Metaanipitoisuus oli 59,4–67,9 % ja hiilidioksidipitoisuus 29,9–38,6 %. Metaanipitoisuus on poikkeuksellisen korkea verrattuna useimpiin muihin kaatopaikkoihin. VOC-pitoisuudet nähdään taulukossa 15. [35]

Taulukko 15: Sudokwonin kaatopaikkakaasun merkittävimmät epäpuhtaudet 1997. [35]

Yhdiste	Pitoisuus (ppm)
Rikkivety	15,1–427,5
Kloroformi	78,6–183,9
Hiilitetrakloridi	41,5–124,3
Metyylimerkaptaani	12,1–84,9
Tolueeni	21,8–44,9
Ksyleeni	4,6–14,4

Taulukko 16: Etelä-Korean kaatopaikkakaasun koostumus eri alueilla. [34]

Paikka	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	O ₂ (%)	Tolueeni (ppm)	Bentseeni (ppm)
Nan Ji Do	50,4–63,4	20,7–31,0	-	3,58–1431	0,22–320
Woon Jung (Talvi)	6,93–48,3	9,80–31,4	3,5–14,2	1018–32316	35–479
Woon Jung (Kesä)	12,9–44,8	8,10–35,2	1,3–13,6	661–6341	135–2767
Sam Poong	0–9,41	0–13,4	8,4–20,5	6,03–102	0,49–8,62
Hoi Chun	24,8–44,8	19,0–35,2	0,4–13,6	414–3444	184–1603
No Hyung	37,7	21,5	1,50	21,9	117
Sudokwon	59,4–67,9	29,9–38,6	-	21,8–44,9	6,7–11,0

2.3.2 Jätevedenpuhdistamot

Reusin jätevedenpuhdistamo, Espanja

Välimeren rannikolla, Espanjassa sijaitsevassa Reusissa tutkittiin biokaasun tuotantoa jätevedenpuhdistamolla. Mittauksia tehtiin vuoden ajan ja keskimääräiset tulokset näkyvät taulukossa 17. Ajoittain metaanipitoisuus saattoi olla jopa 70 %. [36]

Taulukko 17: Reusin jätevedenpuhdistamon biokaasun keskimääräinen koostumus. [36]

Aine	Määrä (%)
CH ₄	64
CO ₂	31,4
H ₂ O	3,0
H ₂ S	0,2
Siloksaanit	100 (ppm)

Murcian jätevedenpuhdistamo, Espanja

Espanjan Murciassa sijaitsee jätevedenpuhdistamo, jossa tutkittiin vetysulfidin poistoa biokaasusta [37]. Tällä alueella H₂S-pitoisuus on erityisen suuri, johtuen sulfaattipitoisesta maaperästä, jonka läpi käsittelemätön vesi saapuu Murcian kaupunkiin. Pienimmilläänkin H₂S-pitoisuus oli 579 ppm, keskiarvon ollessa 3349 ppm.

Laitoksella tutkittiin biokaasun puhdistamista ja raakakaasusta mitattiin pääkomponenttien ja monien VOC-yhdisteiden pitoisuudet (taulukko 18).

Taulukko 18: Murcian jätevedenpuhdistamolla mitatun biokaasun koostumus [37].

Aine	Konsentraatio
CH ₄	59,6 %
CO ₂	39,1 %
N ₂	0,9 %
O ₂	0,2 %
H ₂ S	2897 ppm
Bentseeni	0,85 ppm
Tolueeni	1,6 ppm
D3	0,17 ppm
D4	3,31 ppm
D5	5,26 ppm
Kymeeni	65,4 ppm
Limoneeni	48,9 ppm
Kampeeni(?)	45,8 ppm
α -pyreeni	23,9 ppm

Morgesin jätevedenpuhdistamot, Sveitsi

Kahdelta Sveitsin Morgesissa sijaitsevalta jätevedenpuhdistamolta otettiin biokaasunäytteitä heinäkuusta marraskuuhun, vuonna 2002. Koostumus pysyi melko vakiona eikä siinä havaittu mitään trendiä talven lähestyessä. Tulokset kahdelle eri tuotantolaitteistolle näkyvät taulukossa 19. Laitoksien välillä ei juuri ollut eroja. Happi- ja typpipitoisuudet olivat pieniä ja rikkivedyn määrä oli noin 2 ppm, jolloin sitä ei tarvitsisi erikseen poistaa polttokenno- tai ajoneuvokäyttöä ajatellen. [38]

Taulukko 19: Jätevedenpuhdistamon biokaasu, Morges, Sveitsi. [38]

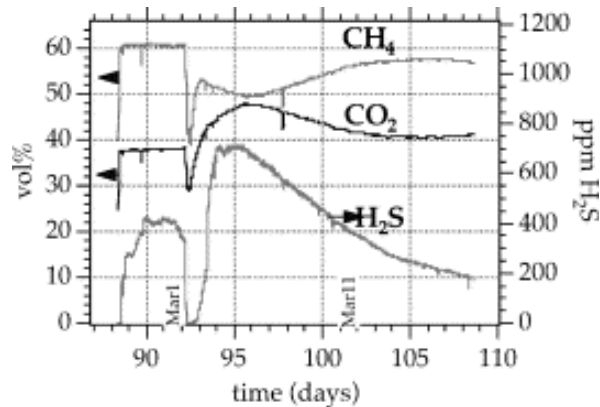
	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	N ₂ + O ₂ (%)	H ₂ O (%)	H ₂ S (ppm)
Puhdistamo 1	63,33	33,74	1,14	1,79	1,52
	63,59	33,13	0,28	3,00	0,40
	62,16	35,48	0,87	1,49	1,21
	63,03	33,85	1,07	2,05	2,28
	63,55	34,25	0,75	1,45	3,77
	61,60	36,37	0,92	1,11	2,28
	63,28	34,39	1,30	1,03	2,42
	60,75	36,79	0,87	1,59	1,44
	64,42	34,52	1,06	0	-
	60,52	35,78	0,92	2,78	-
Keskiarvo	62,62	34,83	0,92	1,81	1,92
Puhdistamo 2	60,10	37,43	0,21	2,26	0,66
	64,05	35,08	0,12	0,75	0,75
	62,47	36,21	0,10	1,22	2,15
	65,22	32,10	0,15	2,53	0,53
	63,67	35,75	0,57	0	-
	62,81	35,78	0,39	1,02	-
Keskiarvo	63,05	35,39	0,26	1,56	1,02

2.3.3 Biokaasulaitokset

Pieni maatila, Lully, Sveitsi

Lullyssä sijaitsevalla maatilalla biokaasua tuotetaan karjan lannasta noin 35 m³ päivässä. Kaasua käytetään SOFC-kennossa maatilan sähkötarpeiden täyttämiseen. Biokaasureaktori täytyy täyttää manuaalisesti tietyin väliajoin, jolloin kaasun koostumuksessa havaitaan selkeitä muutoksia (kuva 11). Ilman tunkeutuminen reaktoriin pienentää metaani- ja hiilidioksidipitoisuutta, jotka kuitenkin nousevat jo yhden päivän kuluessa lähemmäs tasapainoasemaa. [39]

Tuoreen biomassan myötä rikkivety-pitoisuus kasvaa radikaalisti, mutta kahden viikon kuluessa pitoisuus on laskenut 700 ppm:stä 200 ppm:ään. Tässä vaiheessa metaanipitoisuus on tasaantunut korkeaan arvoon. Suuremmilla tiloilla ja jätevedenpuhdistamoilla metaanintuotanto on vakaampaa, koska biomassan syöttö on tasais- ta eikä tapahdu erissä. [39]



Kuva 11: Pienen sveitsiläisen maatilan biokaasureaktorin tuotanto. Päivän 92 kohdalla reaktoriin lisätään uusi erä biomassaa.

Biokaasureaktori Punessa, Intiassa

Intiassa, Punessa tutkittiin vuodenaikojen vaihtelua biokaasun tuotantoon. Kaasu tuotettiin biokaasureaktorissa lehmänlannasta, joka haettiin aina samalta maatilalta sen ominaisuuksien vaihtelun minimoimiseksi. Reaktoriin lisättiin 830 mL lantaa päivittäin, 30:n päivän retentioajalla. Biokaasun määrässä havaittiin eroja vuodenaikojen välillä. Kesäkuukausina (maksimilämpötila 36 °C) biokaasua tuotettiin noin 14,5 L/d, kun taas talvikuukausina (minimilämpötila 24 °C) tuotanto oli keskimäärin 11 L/d. Vastaavasti metaanintuotanto oli noin 6,9 L/d ja 5,3 L/d, kesällä ja talvella. [40]

Lämpimällä ilmalla tuotanto oli siis 30 % suurempaa kuin viileämmällä. Metaanin suhteellinen osuus koko kaasusta ei kuitenkaan juuri vaihdellut vuodenajan mukaan ja oli noin 48 %. [40]

Biokaasureaktorit Dhikolissa ja Palampurissa, Intiassa

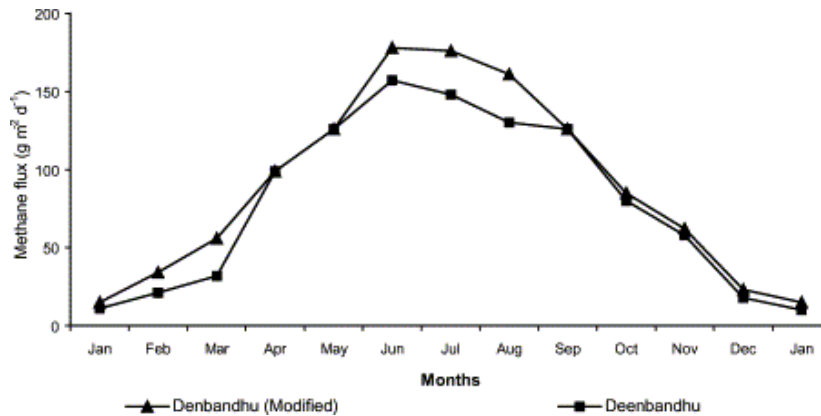
Pohjoisessa Intiassa Dhikolin kylässä tutkittiin kiinteällä kuvulla varustettua biokaasureaktoria. Biokaasureaktoria ei lämmitetty ulkoisesti ja kaasuntuotannon huomattiin riippuvan voimakkaasti ulkolämpötilasta. Kuvasta 12 nähdään tuotanto vuoden kuukausien funktiona [41].

Kesäkuusta elokuuhun lämpötila pysyi optimaalisella alueella, ollen 32 – 33 °C. Tällöin myös metaania tuotettiin eniten. Talvikuukausina joulukuusta helmikuuhun lämpötila oli alimmillaan 11 °C, jolloin tuotanto putosi voimakkaasti. [41].

2.3.4 Kaasun koostumuksien vertailu

Kaatopaikkoja, jätevedenpuhdistamoita ja biokaasulaitoksia vertaillaessa suurimmat metaanipitoisuudet löytyvät jätevedenpuhdistamoilta (taulukko 21). Kaatopaikoilla

pääkomponenttien vaihtelu on suurinta, johtuen kaatopaikan jätteiden erilaisista hajoamisvaiheista ja ilman suuremmasta vaikutuksesta. Biokaasulaitoksissa ja jäte-



Kuva 12: Vuodenaikojen vaikutus metaanintuotantoon Intian pohjoistasangolla. [41]

vedenpuhdistamoissa biomassa on homogeenisempää, jolloin kaasun laadun vaihtelu on niissä kaatopaikkoja pienempää.

Suomalaisten kaasulähteiden vertailussa maatalan kaasussa havaittiin vähiten VOC-yhdisteitä sillä suurin osa VOC-yhdisteistä on peräisin teollisuudesta ja kulutustavaroista, joita maatalojen kaasumädättämissä ei ole. Piiyhdisteitä käytetään kuitenkin myös biokaasureaktoreissa vaahdonestoaineina, jolloin ne voivat muodostaa siloksaaneja biologisissa hajoamisprosesseissa [16]. Jätevedenpuhdistamoissa käytettävä ferrosulfaatti (FeSO_4) poistaa jätevedestä fosforia ja rikkivetyä, selittäen rikkivedyn pientä määrää [24]. Siloksaanipitoisuudet ovat kaatopaikkakohtaisia ja vaihtelu voi olla merkittävää myös saman maan sisällä (taulukko 20).

Taulukko 20: Siloksaanipitoisuuksia eurooppalaisissa biokaasulaitoksissa. [16]

Kaasun alkuperä	Paikka	Siloksaanipitoisuus (mg/m ³)
Jätevesi	Zürich, Sveitsi	25,1
Jätevesi	Neuburg, Saksa	59,8
Jätevesi	Sint-Truiden, Belgia	20,0
Jätevesi	Trecatti, Britannia	Maks. 400
Jätevesi	Minworth, Britannia	Maks. 16
Kaatopaikka	Berliini, Saksa	36,3
Kaatopaikka	Augsburg, Saksa	4,8
Kaatopaikka	Wien, Itävalta	9,3

Taulukko 21: Eri biokaasulaitoksien tuottaman raakakaasun koostumuksien vertailu.

Paikka	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	N ₂ (%)	O ₂ (%)	H ₂ S (ppm)
Kaatopaikat					
Keski-Italia 1 [25]	20–40	18–30	25–52		
Keski-Italia 2 [25]	40–60	32–45	2–24		
Izmir, Uzundere, Turkki [30]	7–57	12,8–20,6		0,03–8,1	
Anoka, Yhdysvallat [42]	52,2	38,1	9,1	0,5–1	53
Malagrotta, Italia [42]	58	41,38	0,48	0,13	78
Jyväskylä, Suomi [24]	47–57	37–41	<1–17	<1	36–115
Penrose, Yhdysvallat [28]	44	38	17,6	0,4	107
Groton, Yhdysvallat [28]	57	41,35	1,3	0,41	430
Fresh Kills, Yhdysvallat [4]	55,63	37,14		0,99	
Nan Ji, Korea [34]	50,4–63,4	20,7–31,0		-	
Woon Jung, Korea (Talvi) [34]	6,93–48,3	9,80–31,4		3,5–14,2	
Woon Jung, Korea (Kesä) [34]	12,9–44,8	8,10–35,2		1,3–13,6	
Sam Poong, Korea [34]	0–9,41	0–13,4		8,4–20,5	
Hoei Chun, Korea [34]	24,8–44,8	19,0–35,2		0,4–13,6	
No Hyung, Korea [34]	37,7	21,5		1,50	
Sudokwon, Korea [34]	59,4–67,9	29,9–38,6			15,1–427,5
Jätevedenpuhdistamot					
Jyväskylä, Suomi [24]	61–65	36–38	<2	<1	<0,1
Murcia, Espanja [37]	59,6	39,1	0,9	0,2	2897
Morges 1, Sveitsi [38]	60,5–63,6	33,1–36,4	0,3–1,3 ¹		0,4–3,8
Morges 2, Sveitsi [38]	60,1–64,1	32,1–37,4	0,1–0,6 ¹		0,5–2,2
Sveitsi 1 [39]	64,5	34,5	1 ¹		<2
Sveitsi 2 [39]	61,5	38,3	0,2 ¹		<1
Reus, Espanja [36]	64	31,4			0,2
Maatilat					
Sveitsi 1 [39]	57	41	2 ¹		100
Sveitsi 2 [39]	62,9	36,1	1 ¹		200
Laukaa, Suomi [24]	55–58	37–38	<1–2	<1	32–169

1) O₂+N₂

2.4 Biokaasun puhdistus

Kaatopaikkakaasua (ja muita biokaasuja) voidaan puhdistaa useilla eri menetelmillä, joista yleisimpiä ovat erilaiset absorptio- ja adsorptioprosessit. Muita tapoja ovat kalvoerottelu (membraanit) ja kryogeeninen erottelu. [1]

Puhdistuksen tarvetta voidaan tarkastella esimerkiksi ruotsalaisen biokaasustandardin mukaan (taulukko 22). Henkilöautoissa käytettävän biokaasun tulee mm. sisältää vähintään 95 % metaania, kun taas kaasuvoimaloissa vaatimuksia on vähemmän ja voimalakäyttöön riittää vähentää kaasun kosteutta sekä sulfidi- ja happipitoisuutta. [13]

Taulukko 22: Ruotsalainen biokaasustandardi henkilöautoille. Voimalakäyttöön kelpaa likaisempikin kaasu, jonka vaatimukset on merkitty erikseen. [13]

Parametri	Vaatimus
CH ₄ (til-%)	95-99
H ₂ O (mg/m ³)	<32 (voimala)
O ₂ (til-%)	<1 (voimala)
Sulfidit (ppm)	<16 (voimala)
Typpiyhdisteet (ei N ₂) (mg/m ³)	<20
Pienhiukkaset	<5 µm

Fysikaalisessa absorptiossa kaasumainen yhdiste liukenee toiseen aineeseen. Absorptioprosessit perustuvat aineiden erilaisiin poolisuuksiin. Kun eri elektronegatiivisuuksilla varustetut atomit sitoutuvat toisiinsa, muodostuu poolisia molekyyliä, joiden varaustiheys jakautuu eri tavoin eri puolin molekyyliä. Erilaiset varaukset vetävät puoleensa toisia molekyyliä, jolloin muodostuu heikkoja vetysidoksia tai ioni-dipolisidoksia. Yleisin poolinen liuotin on vesi, joka absorboi hyvin muita poolisia molekyyliä. Koska esimerkiksi hiilidioksidi ja rikkivety ovat poolisempia kuin ei-poolinen metaani, ne absorboituvat hyvin veteen, jolloin biokaasun epäpuhtaudet saadaan eroteltua metaanista. [1, 43]

Adsorptiossa kaasu tai neste tarttuu kiinteän aineen pintaan. Aineen pinnan molekyyliä on vapaita valenssielektroneja, joilla ne voivat tehdä sidoksia muihin aineisiin. Huokoisilla aineilla, kuten aktiivihiilellä tai molekyyliksiivilöillä on hyvin suuri pinta-ala, jolloin ne soveltuvat adsorptiopuhdistukseen. Erikokoisilla siivilöillä voidaan adsorboida erilaisia molekyyliä. Paineenvaihtelupuhdistuksessa (PSA, Pressure Swing Adsorption) adsorboitavan kaasun paine pidetään korkeana puhdistuksen ajan. Käytön jälkeen adsorbointiaine regeneroidaan laskemalla paine hyvin pieneksi, jolloin epäpuhtaudet irtoavat. [1]

2.4.1 Vastavirtapesu vedellä

Vesi on yleinen, halpa ja tehokas aine puhdistusprosesseihin ja siksi sitä käytetäänkin biokaasun vesipesussa. Vastavirta-absorptiossa biokaasu puristetaan kovaan paineeseen ja syötetään absorptiokolonniin sen pohjalta samalla, kun kolonnin ylälaidasta virtaa vettä. Kaasun kohdatessa vesisuihkun, sen epäpuhtaudet kuten CO₂ ja

H₂S absorboituvat veteen. Kaasu saapuu kolonnin ylälaitaan hyvin metaanipitoisena, mutta märkänä. Vesihöyryä voidaan poistaa biokaasusta erillisellä kuivausyksiköllä. [1]

Hiilidioksidipitoinen vesi johdetaan desorptiotankkiin, jossa painetta alennetaan. Tällöin kaasu laajenee ja heikot vetysidokset katkeavat, jolloin hiilidioksidi vapautuu poistokaasuksi. Tyhjiön avulla desorptiotehoa voidaan lisätä. Puhdistettu vesi voidaan laittaa takaisin kiertoon absorboimaan lisää hiilidioksidia tai korvata se uudella vedellä, jos runsaasti puhdasta vettä on saatavilla. Kierrätettyyn veteen keräytyy rikkiä, joka kasautuu puhdistusjärjestelmän putkiin ja voi aiheuttaa tukkeumia. [1]

2.4.2 Vaihtoehtoiset absorptionesteet

Erilaisiin liuoksiin voi sitoutua enemmän hiilidioksidia ja rikkivetyä kuin pelkkään veteen. Tämä vähentää tarvetta suurelle puhdistuskolonnille ja energiaa säästyy, kun sama puhdistusvaikutus saadaan pienemmällä nesteen kierrätyksellä. Joitakin yleisiä aineita ovat dimetyylieetteri ja polyetyleeniglykolit (esim. Selexol ja Genosorb). Ne eivät ole myrkyllisiä eivätkä aiheuta korroosiota. Käyttöpaineena on 20–30 bar. [44]

Myös kylmä metanoli (Rectisol) on hyvä absorberiaine. Se puhdistaa biokaasua pienilläkin CO₂, H₂S ja COS-pitoisuuksilla (0,1 – 1 mg/m³). Rikkivetyä ja hiilidioksidi saadaan erotettua erikseen mahdollista myöhempää käyttöä varten. [44]

Kemiallisessa absorptiossa muodostuu reversiibeleitähän kemiallisia sidoksia liuottimen ja liuotettavan aineen välille. Regeneraatiossa nämä sidokset täytyy rikkoa, joten tähän tarvitaan paljon energiaa. Yleinen tapa on käyttää amiineja vesiliuoksina.

Amiinit

Käyttökelpoisia amiiniliuottimia ovat monoetanoliamiini (MEA) ja dimetyylietanoliamiini (DMEA). Nesteen regenerointi tapahtuu kemiallisella reaktiolla, lämmön tai tyhjiön vaikutuksesta. Yleensä MEA:ta käytettäessä H₂S poistetaan jo ennen absorptiovaihetta. Absorptioprosessi on hyvin valikoiva ja siksi CO₂ saadaan poistettua lähes kokonaan, kun taas metaania ei juurikaan menetetä. Nesteen regenerointi tapahtuu höyryllä lämmittämällä, mihin kuluu paljon energiaa. [1]

Esim. dietanoliamiinia on käytetty 0,5 M (5,25 %) pitoisuudella [45]. Puhaltamalla biokaasu 10 % monoetanoliamiini-vesiliuoksen (C₂H₇NO) läpi, saadaan kaasun CO₂-pitoisuus pienennettyä 40 % :sta 0,5 – 1,0 % :iin. Viiden minuutin kiehuuttaminen regeneroi liuoksen täysin uutta käyttöä varten, mutta kuluttaa energiaa. [46]

Glykolit

Hiilidioksidi ja rikkivety absorboituvat glykoleihin erityisen hyvin, mutta haittapuolena niiden desorptio on vaikeaa. Absorberiainetta pitää keittää, jotta siihen tarttuneet epäpuhtaudet saadaan irrotettua ja absorbentti uudelleen käytettäväksi,

mikä kasvattaa energiankulutusta. Glykolit poistavat kaasusta myös vettä ja orgaanisia halogeeneja. [1]

Yleishyödyllisin glykoli on etyleeniglykoli (1,2-etaanidioli). Muita tärkeitä glykoleja ovat propyleeniglykoli (1,2-propaanidioli), dietyleeniglykoli (3-oxa-1,5-pentaanidioli) ja tetrametyleeniglykoli (1,4-butaanidioli). Glykoleiden ominaispaino on suurempi kuin veden.

Taulukko 23: Glykolisten ominaisuuksia.

Nimi	Kemiallinen kaava	Sulamispiste	Kiehumispiste	Ominaispaino
Etyleeniglykoli	$C_2H_6O_2$	$-13\text{ }^{\circ}\text{C}$	$197,6\text{ }^{\circ}\text{C}$	1,113
Propyleeniglykoli	$C_3H_8O_2$	$-39\text{ }^{\circ}\text{C}$	$188,2\text{ }^{\circ}\text{C}$	1,032
Dietyleeniglykoli	$C_4H_{10}O_3$	$20,1\text{ }^{\circ}\text{C}$		1,1185
Tetrametyleeniglykoli	$HO(CH_2)_4OH$	$20,1\text{ }^{\circ}\text{C}$	$230\text{ }^{\circ}\text{C}$	1,0171

Selexol on polyetyleeniglykolin dimetyylieetteri, joka absorboi hyvin hiilidioksidia ja vetysulfidia sekä vettä ja halogenoituja hiilivetyjä [1]. Lisäksi se voi poistaa jopa 99 % kaasun siloksaaneista [47]. Selexolin regenerointi voi viedä paljon energiaa H_2S :n voimakkaan sitoutumisen vuoksi, joten optimaalisinta olisi erottaa vetysulfidi kaasusta jo ennen absorptiovaihetta jollain muulla keinolla.

2.5 Kaatopaikkakaasun analysointimenetelmiä

Kaatopaikkakaasun koostumusta voi tutkia yksittäisistä porausaukoista tai eri kaivoista kerättyä kaasuseosta mittaamalla. Erillisiä kaivoja tutkimalla voidaan selvittää kuinka kaasua muodostuu erilaisissa jätekerroksissa. On myös mahdollista analysoida kaatopaikan pinnan läpi tulevaa kaasua, joka pääsee ilmakehään ja leviää ympäristöön. Tällä kaasulla on yleensä erilainen koostumus pinnan alapuolella olevan kaasun kanssa, johtuen pinnan suodatusvaikutuksesta. [2, 48]

Kaasukromatografia on luotettava, mutta aikaavievä menetelmä, joka soveltuu muiden aineiden tunnistamiseen. Sillä voidaan mitata pääkomponenttien lisäksi myös VOC-aineita. Infrapuna-analyysi on nopeampi menetelmä, mutta se soveltuu ainoastaan IR-aktiivisten aineiden määrittämiseen. Kaatopaikkakaasusta infrapunalla voidaan mitata metaanin ja hiilidioksidin määrää.

VOC-pitoisuudet ovat paljon pääkomponentteja pienempiä (alle 1 % kaasun tilavuudesta) ja niistä halutaan mitata absoluuttisia määriä. Käyttäen massaspektrometriaa ja kaasukromatografiaa yhdessä, saadaan tunnistettua eri molekyylit ja mitattua niiden massa näytteessä [2]. Nämä menetelmät sopivat tarkkoihin mittauksiin, mutta ovat melko aikaavieviä.

Tutkimuksissa on huomattu, että suuri määrä eri VOC-aineita voidaan tunnistaa jakamalla VOC:it pienempiin samankaltaisten aineiden ryhmiin ja mittaamalla vain ryhmien merkittävimpiä aineita. Näiden pääyhdisteiden avulla tiedetään onko muita samankaltaisia näytteitä tarvetta analysoida ja säästetään mittauskuluissa, kun puhtaita näytteitä ei turhaan tutkita. [49, 50]

2.5.1 Kaasukromatografia

Kaasukromatografia (GC) on menetelmä, jolla voidaan tutkia aineita, jotka on mahdollista höyrystää rikkomatta niiden molekyylirakennetta. Kaasukromatografian sisällä on analyysin kannalta tärkeitä aineita. Liikkuva faasi on inertti kantajakaasu, joka kuljettaa kaasunäytteen kromatografian kolonniin läpi. Kolonni on yleensä syntetisistä piidioksidista tehty putki (kapillaarikolonni), jonka sisällä on stationaarinen faasi. Stationaarinen faasi voi olla kiinteä tai nestemäinen, joskin nykyään nestefaasi on yleisin. Näytteen hiukkaset vuorovaikuttavat stationaarisen faasin kanssa aineelle tyypillisen ajan. Eri aineet irtoavat siten stationaarisesta faasista eri aikaan ja ne voidaan tällä tapaa tunnistaa. [51]

Kaasukromatografija käytetään erilaisten ilmaisimien kanssa. Ilmaisimella eli detektorilla määritetään eluentin (kromatografista poistuvat aineet) koostumuksen muutoksia mittaamalla analyyttien pitoisuuksista riippuvia fysikaalisia tai kemiallisia ominaisuuksia. Erilaisiin havaintotarpeisiin on kehitelty erilaisia ilmaisimia. Yleensä ilmaisimien toiminta perustuu näytteen ionisaatioon tai muuhun fysikaaliseen ominaisuuteen, joka voidaan muuttaa sähköiseksi signaaliksi. Ilmaisimet voidaan jakaa kolmeen luokkaan, yleisdetektoreihin, selektiivisiin detektoreihin ja spesifisiin detektoreihin. [51]

GC-ilmaisimet voidaan jakaa kahteen luokkaan, täsmällisiin ja epätasällisiin il-

maisimiin. Epätasälliset ilmaisimet havaitsevat näytteestä erillisiä aineita, mutta eivät pysty tunnistamaan mitä ne ovat. Näitä ilmaisimia ovat esimerkiksi lämmönjohtokykyilmaisoin (TCD), typpifosfori-ilmaisoin (NPD), liekki-ionisaatioilmaisoin (FID), elektroninsieppausilmaisoin (ECD) ja fotoionisaatioilmaisoin (PID) sekä liekkifotometrinen ilmaisoin (FPD) ja elektrolyytin johtokykydetektori (ELCD) [51]. Täsmälliset ilmaisimet pystyvät itse tunnistamaan mikä aine on kyseessä. Täsmällisiä ilmaisimia ovat mm. massaspektrometri (MS) ja ioniloukkuilmaisoin. Käytettävän ilmaisimen valinta riippuu halutusta mittaustarkkuudesta ja siitä mitä aineita halutaan havainnoida. [52]

TCD-ilmaisoin havaitsee melkein kaikkea GC:lle soveltuvaa ainetta, mutta sen herkkyys on rajallinen. FID on ei-selektiivinen ilmaisoin, joka polttaa näytettä; suurempi hiilipitoisuus antaa voimakkaamman signaalin. ECD soveltuu halogenoitujen yhdisteiden tunnistamiseen mittaamalla elektronegatiivisten yhdisteiden vaikutusta vakaan elektronisuihkun virtaan; näyteaine vetää varattuja elektroneja puoleensa ja estää niiden pääsyn ilmaisimelle. FPD:llä voidaan mitata rikki- ja fosforiyhdisteitä; NPD mittaa typpeä ja fosforia sisältäviä yhdisteitä; PID ja PD-HID (Pulsed Discharge Helium Ionization Detector) soveltuvat kantajakaasun puhtauden määrittämiseen. [53]

On mahdollista kytkeä myös kaksi kaasukromatografia yhteen, jolloin puhutaan moniulotteisesti kaasukromatografiasta. Menetelmä perustuu siihen, että ensimmäisen kromatografian erottelemat kaasun osat poistuvat kolonnista, ne kryofokusoidaan ja ohjataan toiseen, ortogonaaliseen kolonniin, jossa täyteaineena on jotain muuta kuin ensimmäisessä kolonnissa. Näin saadaan terävämpiä piikkejä ja voimakkaampi erottelu. [53]

GC sopii useimpien kohdeaineiden tunnistamiseen, mutta GC:n kapillaarikolonit eivät yleensä toimi epäorgaanisten aineiden kanssa eivätkä hyvin poolisten tai erittäin haihtuvien orgaanisten aineiden kanssa. Tästä syystä jotain muuta menetelmää tulee käyttää aldehydien, elohopean ja arsenikin määrien mittaamiseen. [54]

2.5.2 Kaasukromatografia-massaspektrometria

Massaspektrometri on laite, joka mittaa kaasumaisten ionien massan ja varauksen suhdetta (m/z). Kun mittaustuloksia verrataan tunnettujen ionien m/z -suhteeseen, saadaan mitattua eri ionien runsaus tutkittavassa näytteessä. Massaspektrometrien toiminta perustuu sähkö- ja magneettikenttiin, jotka vaikuttavat varattujen hiukkasten liikkeeseen. SM-kenttien avulla voidaan erotella alhaisessa paineessa olevia kaasuvaiheen ioneja. [55]

Kaasukromatografilla (GC) voidaan erotella tutkittavan aineen osat ajallisesti, jonka jälkeen massaspektrometrillä (MS) pystytään tunnistamaan yksittäisten osien rakenne. Tunnettujen standardiaineiden avulla voidaan määrittää näytteen hiukkasten absoluuttinen määrä. Menetelmien yhteistyöstä käytetään nimitystä GC-MS. Yleisimpiä kaasukromatografeihin liitettäviä massaspektrometrejä ovat kvadrupoli- ja magneettisektorilaitteet. [55]

Magneettisektorilaitteessa lähes levosta lähteviä ioneja kiihdytetään sähkökentällä

(suuruus kV-luokkaa). Ionit kulkevat tyhjiökammion läpi magneettikenttään siten, että kaikilla hiukkasilla on suunnilleen sama liike-energia. Magneettikenttä B aiheuttaa ioneihin kohtisuoran voiman, joka kääntää hiukkasten rataa yhtälön 1 mukaisesti:

$$\frac{m}{z} = \frac{B^2 r^2}{2V}, \quad (1)$$

missä r on kääntyvän radan säde ja V kiihdytysjännite. Massaspektrometriassa käytettävillä ioneilla varausluku z on lähes aina 1 (molekyylistä on poistettu yksi elektroni), joten käytännössä lasketaan pelkkää massaa. Kun magneettikenttä ja sähkökenttä pidetään vakioina, kulkevat kevyet hiukkaset pienempisäteisellä radalla kuin raskaammat ionit. Ilmaisimen edessä pidetään pientä rakoa, jolloin ainoastaan tietynmassaiset hiukkaset pääsevät ilmaisimelle asti. Muuttamalla magneettikenttää muutetaan myös mitattavaa massaa. Magneettikenttä voidaan pyyhkäistä pieniltä arvoilta suurille, jolloin kaikki erimassaiset ionit havaitaan vuorollaan ja voidaan erottaa toisistaan. Havaitut signaalit muodostavat massaspektrin. [55]

Yleisin massa-analysointilaitteisto on kvadrupolianalysointilaitteisto (single quadrupole mass analyzer), joita on noin 60–85 % [53, 56] kaikista GC-MS-laitteista. Nimi tulee kvadrupolilaisista (4 kpl), joiden välistä tutkittava ionisuihku kulkee. Ionit saapuvat sauvojen väliin, kun ne vedetään lähteestään muutaman voltin jännitteellä. Vastakkaisiin sauvoihin kytketään RF- ja DC-kentät, jolloin syntyvä magneettikenttä vaikuttaa ionisuihkon kulkurataan. Vain pienen m/z -kaistaleen ionit kulkevat vakaata rataa ilmaisimelle, muiden ohjautuessa kvadrupoleille. Muuttamalla sauvojen jännitettä saadaan tunnistettua kaikki halutut ionit. Kvadrupoli-ilmaisimilla on heikko erottelukyky magneettisektorianalysointilaitteisiin verrattuna; ne pystyvät erottamaan yhden atomimassayksikön poikkeaman ionien massoissa. [55]

Lentoaikamassaspektrometria (TOFMS) perustuu siihen, että tutkittavia ioneja kiihdytetään vakiojännitteellä noin 3 keV liike-energiaan. Ionit kulkevat noin 30–100 cm lentoaikaputken läpi. Putkessa ei ole kiihdyttäviä sähkökenttiä, vaan hiukkaset kulkevat massansa mukaisella vakionopeudella. Raskaammat hiukkaset lentävät hitaammin, jolloin hiukkaset saapuvat ilmaisimelle massajärjestyksessä, kevyimmät hiukkaset ensimmäisenä. [51]

Lentoaikojen erot ovat hyvin pieniä, joten TOF vaatii tehokkaan tietokoneen ja nopeaa elektroniikkaa. Resoluutiota voidaan parantaa käyttämällä heijastavaa laitteistoa, jossa hiukkasten suunta käännetään lentoaikaputken lopussa päinvastaiseksi sähkökentällä. Jos kahdella samanmassaisella hiukkasella on eri nopeus, niin suurenergisempi hiukkanen työntyy syvemmälle hidastavaan kenttään. Tämä tasoittaa nopeuseroja, jolloin hiukkaset päätyvät ilmaisimelle samaan aikaan, parantaen erottelukykyä. Toisaalta osa ioneista saatetaan menettää heijastamisessa, jolloin signaali heikentyy. [51]

GC-MS-järjestelmää voidaan käyttää joko SCAN- tai SIM-moodissa. SCAN-moodi käy läpi laajan massa-alueen, jolloin se havaitsee paljon eri ioneja, mutta mittaa yksittäisiä ioneja vain vähän aikaa. Lyhyt analyysiaika pienentää tilastollista otantaa

ja siten kaikkien yhdisteiden mittaustarkkuus kärsii. SCAN-ajo soveltuukin paremmin kvalitatiiviseen analyysiin, jolla voidaan tunnistaa näytteen merkittävimmät yhdisteet, joita tulisi jatkossa tutkia tarkemmin.

SIM-moodissa (Selected Ion Monitoring) massaspektrometrillä mitataan tutkittavalle yhdisteelle ominaisien ionien massoja odotetussa aikaikkunassa. Kaikkia m/z -arvoja ei käydä läpi, vaan aikaa säästetään tutkimalla vain kiinnostavia ioneja. Tällä tavalla voidaan analysoida yhdisteitä ppb-tason tarkkuudella. Tarkkuus kärsii, jos näytteessä on haluttujen ionien massaikkunassa olevia muita aineita. Sopivalla laitteistolla häiriön vaikutusta voidaan pienentää kasvattamalla erottelukykyä, joka kaventaa massaikkunaa. Osa varsinaisesta signaalista menetetään, mutta häviötä kompensoi häiriösignaalin osuuden pienentyminen. [55]

2.5.3 Solid Phase MicroExtraction

Solid Phase MicroExtraction (SPME) on menetelmä, jolla näyte valmistellaan analyysiä varten ilman liuottimia tai monimutkaista laitteistoa. Menetelmän avulla voidaan keskittää pieniä ainemääriä analyysin mahdollistaviin pitoisuuksiin [57]. SPME-menetelmässä käytetään ruiskua, jossa on ontto neula. Neulalla lävistetään näyteastian kansi tai pussin seinämä, jonka jälkeen neulan sisällä oleva polymeerillä päällystetty silikakuitu työnnetään esiin. Tällöin nestemäisen tai kaasumaisen näytteen orgaaniset aineet adsorboituvat päällysteeseen. Kun näytettä on adsorboitu 2–30 min ajan, kuitu vedetään takaisin sisään ja neula poistetaan näyteastiasta. Varsinainen analyysi tapahtuu työntämällä SPME-neula kaasukromatografian injektoriin, jossa adsorboidut analyytit desorboidaan. [58]

Adsorbaation määrä riippuu polymeerikerroksen paksuudesta ja analysoitavan aineen jakautumisvakiosta (distribution constant). Helposti haihtuvien aineiden adsorbointi vaatii paksumman polymeerikerroksen. Polymeerityyppiä muuttamalla voidaan myös vaikuttaa menetelmän herkkyyteen. Näytemääräksi riittää muutama millilitra. [58]

2.5.4 Kvartsikidekromatografia

Gas Chromatography Quartz Crystal Microbalance (GC-QCM) menetelmällä kaasun komponentit erotellaan kaasukromatografilla ja havaitaan kvartsikiteen (SiO_2) avulla. Mittalaitteisto on helposti koottava järjestelmä, johon tarvitaan injektio-laite, uuni, kolonni, kristallikenno ja kvartsikide. [59]

Näytteet injektoidaan kromatografiin, jossa kantajakaasu kuljettaa aineet kolonnin läpi, jonka jälkeen virtaus jaetaan kahteen osaan ja ohjataan kristallikennon eri puolille. Kennon toiminta perustuu pietsosähköiseen ilmiöön, jossa mekaanin rasitus kiteen pinnalla synnyttää sähkökentän kiteeseen. Kentän ominaisuudet riippuvat kiteeseen kohdistuvasta voimasta eli siihen osuvien hiukkasten massasta. Sähkökentän taajuutta voidaan mitata, jolloin pystytään määrittämään tutkittavien aineiden määrä. [59]

Menetelmää on käytetty rikkiyhdisteiden (etaani-1-tioli, propaani-1-tioli, etyyli-

metyyli-sulfidi, propaani-2-tioli, butaani-2-tioli ja butaani-1-tioli) [59] ja aromaattisten typpiyhdisteiden (nitrobenzeni, 2-, 3- ja 4-nitrotolueeni) [60] tunnistamiseen. Menetelmällä on päästy samaan analyysiaikaan ja samaan tarkkuuteen kuin perinteisellä GC-MS-menetelmällä, mutta määrittämisrajoja on saatu alemmaksi. Kokeissa QCM-menetelmän määrittämisrajoiksi on rikkiyhdisteille saatu vähintään puolet pienempiä tuloksia massaspektrometriaan verrattuna ja parhaimmillaan suhde on jopa 1/30. Typpiyhdisteille taas saatiin jopa 19-85 kertaa pienempiä määrittämisrajoja QCM:llä MS:aan verrattuna.

2.5.5 Infrapunaspektroskopia

Kun kaasua säteilytetään fotoneista koostuvalla infrapunavalolla, osa fotoneista absorboituu tutkittaviin molekyyliin. Jotta molekyyli absorboisi IR-säteilyä, täytyy molekyylin värähtelyjen aiheuttaa muutosta sen dipolimomentissa. Säteilyn vaihteleva sähkökenttä vuorovaikuttaa dipolimomentin muutoksien kanssa. Jos säteilyn taajuus täsmää värähtelytaajuuden kanssa, säteily absorboituu ja aiheuttaa muutoksen molekyylin värähtelyssä. [61]

Molekyylit absorboivat niitä taajuuksia, jotka vastaavat niiden kemiallisten sidoksien värähtelytaajuuksia, joten ominaisalueella tapahtuvista absorptioista voidaan päätellä kyseisen aineen määrä näytteessä. Kaikki aineet eivät kuitenkaan ole IR-aktiivisia eli ne eivät värähtele infrapuna-absorptiota aiheuttavalla tavalla, jolloin niitä ei pysty tutkimaan infrapunaspektroskopiolla. Mittaamalla kaasun läpi pääsevien fotonien määrää, nähdään kuinka paljon niitä absorboitui kullakin eri aallonpituudella ja saadaan näin selville IR-aktiivisen aineen määrä näytteessä. [61]

2.6 Näytteenotto- ja analyysimenetelmiä eri tutkimuksista

Näytteenottoon ja analysointiin on siis erilaisia keinoja. Näytteet voidaan kerätä esimerkiksi pusseihin, kanistereihin tai näyteputkiin. VOC-analyyseissä käytetään poikkeuksetta kaasukromatografian eri muotoja. Taulukossa 24 listataan eri tutkimuksissa käytettyjä menetelmiä näytteenoton ja analyysin saralla. Yleensä analyysi suoritettiin kaasukromatografilla, mutta myös infrapunailmaisimia käytettiin. Näytteenottoon oli useita tapoja, mutta hyvin yleistä oli adsorptio näyteputkiin, joihin on asetettu useita eri täytemateriaaleja kerroksittain. Eri adsorptioaineilla on erilainen adsorptioherkkyys poolisuuden, haihtuvuuden, kiehumispisteen jne. suhteen.

Eri tutkimuksissa on käytetty erilaisia näytteenotto- ja analyysimenetelmiä, riippuen mitä yhdisteitä kaatopaikkakaasusta on haluttu mitata ja mistä näytteitä on otettu. Kaatopaikan pinnan läpi tapahtuvassa emissiossa pitoisuudet ovat erilaisia kuin pinnan alta otetuissa suodattamattomissa näytteissä, jolloin tarvitaan erilaisia menetelmiä. Myös VOC-näytteiden ja kaasun pääkomponenttien käsittelyssä on eroja. Jokaisessa tutkimuksessa analyysijä suoritettiin kaasukromatografialla, mutta myös infrapuna-analyysiä käytettiin pääkomponenttien kenttämittauksiin.

2.6.1 SUMMA-kanisterit

SUMMA-kanisterit ovat ruostumattomasta teräksestä valmistettuja, sähkökiillotettuja, passivoituja näytteenottovälineitä, joita käytetään kaasunäytteiden keräämiseen. Ennen näytteenottoa ne puhdistetaan ja pumpataan tyhjäksi. Kaasuanalyysi suoritetaan GC-MS-menetelmällä myöhemmin. Kanisterin seinämien passivointi tapahtuu kiillotuksessa syntyvän kromioksidikerroksen avulla. Kanistereista voidaan syöttää halutun kokoinen näyte suoraan kryoloukkuun kaasukromatografianalyysiä varten. [63, 64]

Grotonin kaatopaikan tutkimuksessa kanisterinäytteenottoa verrattiin Tedlar-pusseihin. Pussimittauksissa havaittiin 0,017 ppmV hiilidisulfidia, jota ei nähty kanisterimittauksissa. Pieniä määriä hiilidisulfidia voi siis adsorboitua näytekannisterin reunoihin. Seinämiin adsorboituminen lisääntyy näyteaineiden kiehumispisteen ja polariteetin kasvaessa. [4, 28]

2.6.2 Pintaemissio

Kaatopaikan pinnan läpi tulevia päästöjä mitataan vuokammilla (emission isolation flux chamber), joka on tutkittavan pinnan päälle asetettava säiliö. Päästöt kasaantuvat säiliöön, johon myöhemmin johdetaan jotain kantajakaasua (esim. typpeä). Tutkittavat VOCit sekoittuvat kaasuun, joka sitten imetään ulos säiliöstä analyysiä varten, esimerkiksi teräskanistereihin tai näyteputkiin. [4]

2.6.3 Nalophan- ja Tedlar-pussit

Tedlar-pussit ovat PVF-kalvosta (Tedlar) valmistettuja uudelleenkäytettäviä näytteenottopusseja. Ne ovat inerttejä ja soveltuvat esimerkiksi hiilivetyjen, VOC-näytteiden ja rikkiyhdisteiden keräämiseen. Näytteitä voidaan säilyttää 1–3 vuorokaut-

Taulukko 24: Kaatopaikkakaasun näytteenotto- ja analyysimenetelmiä eri tutkimuksista.

Näytteenottotapa	Analyysimenetelmä
Adsorptio putkiin, joissa 3 adsorptioainetta (Tenax TA, Chromosorb 102 ja Carbosieve S-III) [3, 62]	Perkin Elmer ATD 50 / Hewlett Packard GC 5890 / Hewlett Packard MS 5970
Adsorptio Carbotrap-300-putkiin, joissa 3 adsorptioainetta (Tenax, Carbosieve S-III ja silica gel) [32]	Tekmar 6032 Aerotrap / Tekmar 3000 Purge and Trap Concentrator / Hewlett Packard GC 5890 / Hewlett Packard MS 5972
Kanisterit [4]	Kaksoiskolonne-GC, jossa FID, PID ja ELCD - ilmaisimet
Teräskanisterit (15l, Tekmar) [63]	Hewlett Packard GC 5890 / Hewlett Packard MS 5971 A / Hewlett Packard 5921 A AED
Teflon-Tedlar-pussit, SKC-pumppu [29]	Analyse HP 6890 GC (FID), varustettuna purge and trap -järjestelmällä
Analyysi suoraan kaasuvirrasta [25]	In-situ-analyysi kannettavalla infrapunalaitteella
Tuntematon menetelmä [2]	GC, GC/MS, infrapuna
Analyysi suoraan kaasuvirrasta [30]	Pac EX CH ₄ -ilmaisim, Micro MAX multi gas -ilmaisim
Nalophan-pussit ja adsorptio lasi-putkiin [31]	Olfaktometria, GC/MS
Tedlar-pussit, 3l ja 10l [33, 34]	Peltier-jäähdytys / Terminen desorptio ja GC/FID
Analyysi suoraan kaasuvirrasta [28]	Industrial Scientific H ₂ S Meter, Dräger-putket
Tedlar-pussit [27]	GC/MS (VOC), GC/FPD (S-yhdisteet)
Lasipullot [38]	Micro-Gas Chromatograph CP2300, TCD
250 mL kaasupipetti [35]	HP 5890 GC, TCD(CH ₄ ,CO ₂)/FID(Aro,Cl)/SCD(S)

ta yhdisteestä riippuen. Rikkiyhdisteet ja kemiallisesti aktiiviset aineet kestävät pussissa vuorokauden, kun taas klooratut ja aromaattiset yhdisteet sekä ilmakehän pääkaasut säilyvät pidempään. Pussit ovat ei-konsentroivia näytteenottovälineitä, joista näyte voidaan myöhemmin laboratoriossa adsorboida näyteputkiin. [65]

Nalophan-pussit ovat samaan käyttötarkoitukseen tehtyjä kertakäyttöisiä näytepusseja, joiden näytteiden säilymisajaksi ilmoitetaan 12–24 h. Ominaisuuksiltaan ne ovat samanlaisia kuin Tedlar-pussit, mutta niiden on huomattu olevan hieman stabiilimpia tiettyjen VOC-aineiden kohdalla. Pienillä pitoisuuksilla Tedlar-pusseista irronneet hajoamistuotteet sotkivat havaittuja piikkejä, kun Nalophan-pussien näytteet pysyivät puhtaina [66].

Mikäli analyysi suoritetaan suoraan näytepusseista, säästetään yksi adsorptio-desorptio vaihe näyteputkiin verrattuna. [34]

2.6.4 Näyteputket

Periaatteena näyteputkien käytössä on, että putkiin laitetaan jotain adsorptioainetta, jonka jälkeen näyte pumpataan jollain keinolla putken läpi (esikonsentraatio). Kaasussa olevat yhdisteet adsorboituvat putken täyteaineeseen, jolloin putki voidaan analysoida termiseen desorberiin kytketyllä kaasukromatografilla. Näyteputket voivat olla esimerkiksi lasia tai ruostumatonta terästä.

Käyttämällä useita adsorptioaineita, voidaan lisätä adsorption tehokkuutta ja näytteen määrää. Eri aineilla on erilainen adsorptioherkkyys poolisuuden, haihtuvuuden ja kiehumispisteen suhteen. Täyteaineet asetetaan putkeen erillisiksi kerroksiksi, kasvavan adsorptiokyvyn mukaisessa järjestyksessä. Eri tutkimuksissa käytetyt aineet on valittu eri tavoin. Esimerkiksi Englannissa käytettiin Tenax TA (80/100 verkko), Chromosorb 102 (80/100 verkko) ja Carbosieve SIII (60/80 verkko) adsorbentteja [3], kun taas Kiinassa valittiin Tenax, Carbosieve SIII ja piigeeli [32].

Täytemateriaalien määrä vaihtelee. Eräässä tutkimuksessa vertailtiin Carbotrap-300-adsorbentin ominaisuuksia Tenax GC:hen. Carbotrap-300 koostui kolmesta eri aineesta: 425 mg Carbotrap C, 500 mg Carbotrap B ja 350 mg Carbosieve S-III. Carbotrap C ja B ovat tehokkaita adsorboimaan VOC-yhdisteitä, joissa on 4–14 hiiliatomia, kun taas Carbosieve soveltuu kevyempiin 2–6:n hiiliatomin yhdisteisiin [67]. Tenax GC -kerros oli pienempi, vain 600 mg. Eri putkiin adsorboituja näytteitä vertaillessa havaittiin keskimäärin 20 % ero VOC-pitoisuuksissa, mutta molemmat näyteputkityypit antoivat vuorollaan suurempia ja pienempiä tuloksia eikä systemaattista eroa siis havaittu. Ennen käyttöä näyteputket puhdistettiin termisellä desorptiolla, kunnes GC-MS-analyysi ei enää paljastanut mitään yhdisteitä. Näytteet otettiin yhdyskuntajätteen kompostointilaitoksilta. [68]

Toisessa tutkimuksessa verrattiin Carbotrap 300 ja Tenax TA -adsorbentteja nestemäisten yhdisteiden adsorptiossa. Merkittävänä havaintona oli, että Tenax TA adsorboi selvästi paremmin poolittomia, korkean kiehumispisteen yhdisteitä, kun taas Carbotrap tehosi erityisen hyvin poolisiin ja helposti haihtuviin yhdisteisiin. [69]

Carbotrap-300 on yleinen yhdistelmä, mutta adsorptioaineen määrä vaihtelee. Yh-

dessä tutkimuksessa lasisiin näyteputkiin laitettiin täytteeksi (60/80 verkko) 300 mg Carbopack C, 200 mg Carbopack B ja 125 mg Carbosieve SIII -adsorbenttiaineita. Putkilla mitattiin kadunvarsien roskalaatikoissa esiintyviä VOC-pitoisuuksia. [70]

Harmandalin kaatopaikan tutkimuksessa näyteputkissa oli monta kerrosta sisäänmenoaukosta katsoen: 3 mm silanoitua lasivillaa, 150 mg Tenax TA, 3 mm lasivillaa, 100 mg Carboxen 1000 ja jälleen 3 mm lasivillaa. Putkia puhdistettiin 50 mL/min virtauksessa ja 260 °C lämpötilassa tunnin ajan. [31]

Näyteputkien puhdistamistekniikka vaihtelee hieman. Joskus käytetään termistä desorptiota ja joskus taas näyteputkia kuumennetaan voimakkaasti typpi- tai heliumvirtauksessa.

Tenax-täytteisillä näyteputkilla saatuja tuloksia on verrattu suoraan Tedlar-pusseista analysoituihin näytteisiin. Vastaavuus oli useimmiten noin 95 %, mutta muutamilla kevyillä ja raskailla aineilla havaittiin jopa 30 % eroja; esimerkiksi kevyttä bentseeniä menetettiin adsorbentin huonon herkkyuden takia ja raskaita yli 8:n hiiliatomin molekyyliä adsorboitui pussien sisäseinämiin. [33]

2.6.5 Solid Phase MicroExtraction

SPME-menetelmällä tutkittiin hajuemissioita kaatopaikalla. [57]. Näytteet kerättiin Nalophan-pusseihin, jotka lävistettiin SPME-neulalla adsorbaatiota varten. Adsorbaatiotehokkuutta vertailtiin käyttämällä kolmea eri kuitua, jotka olivat polydimetyylisiloksaani (PDMS) 100 µm, PDMS/Carboxen 85 µm ja divinyylibentseeni/Carboxen/PDMS 50 – 30 µm. Adsorbaation kesto oli 30 min kullekin näytteelle. [57]

Optimaalinen kuitu valittiin altistamalla niitä tyypeen sekoitettuihin standardiyhdisteisiin, joilla oli erilaiset poolisuudet. Kolmiosaisen kuidun havaittiin adsorboivan parhaiten kaikkia standardin aineita, joten ainoastaan sitä käytettiin varsinaisiin mittauksiin. PDMS-kuitu adsorboi hyvin pienipoolista limoneenia, kun taas PDMS/Carboxen adsorboi tehokkaasti ainoastaan voimakkaammin poolisia aineita. [57]

2.6.6 Kaasukromatografia

VOC-analyysi Fresh Killsin kaatopaikan näytteille suoritettiin kaasukromatografilla, käyttäen kaksoiskolonnia ja useita eri ilmaisimia (FID, PID ja ELCD). FID- ja PID-ilmaisinta käytettiin aromaattisten ja alifaattisten hiilivetyjen mittaamiseen, kun taas ELCD-ilmaisimella tunnistettiin useimmat halogenoiduista hiilivedyistä. Ilmasta otettujen näytteiden analysointi suoritettiin kryogeenisen loukun avulla ja porauskaivoista kerätty kaasu fixed loop injectionilla. [4]

VOC-yhdisteet ja halidit Grotonin kaatopaikkakaasusta mitattiin GC-MS-menetelmällä, kun taas rikkiyhdisteet tunnistettiin kaasukromatografilla käyttäen FPD-ilmaisinta. [28]

Mikäli näytteissä on paljon kiinnostavia yhdisteitä, ei aina kannata tai voi tehdä standardia, joka sisältää niitä kaikkia. Standardiin voidaan valita jokin yleisaine,

joka edustaa muita samankaltaisia aineita. Näytteessä sitten näitä kaikkia aineita verrataan standardin yleisaineeseen. Eräässä tutkimuksessa verrattiin orgaanisia halogeeneja dikloorimetaaniin, alkoholeja etanoliin, aromaattisia yhdisteitä p-ksyleeniin, syklisiä yhdisteitä sykloheksaaniin, pineenejä 1-limoneeniin ja alkaaneja heksaaniin, heptaaniin, nonaaniin, dekaaniin ja dodekaaniin. [3]

VOC-näytteitä Mexico Cityn kaatopaikoilta analysoitiin HP 6890 kaasukromatografilla käyttäen liekki-ionisaatioilmaisinta. Aineet saatiin kromatografiin purge-and-trap-järjestelmällä. Kantajakaasuna toimi helium desorption ajan. GC:ssä oli kaksi peräkkäistä kolonnia, ensimmäinen alumiinia ja toinen metyyliipiiä. Analyysin kokonaiskesto oli 60 min näytettä kohti. [29]

Kaatopaikkaemissioiden VOC-analyysit Harmandalin kaatopaikalla suoritettiin Agilent 6890N kaasukromatografilla ja Agilent 5973 MSD massailmaisimella. Terminen desorptio tapahtui Tekmar Aerotrap 6000 -ilmaisimella. Desorptio tapahtui heliumvirtauksessa (40 mL/min) viiden minuutin ajan, 225 °C lämpötilassa. [31]

Etelä-Korean kaatopaikkoja tutkittaessa VOC-näytteet analysoitiin kaasukromatografilla käyttäen FID-ilmaisinta. Näytteet ajettiin Tedlar-pusseista kromatografiin käyttäen Peltier-jäähdytystä ja termistä desorptiota. Näyte keskitettiin kylmäloukkuun, jossa oli Carbopack B ja C -adsorbentteja. Napatut VOC-yhdisteet vapautettiin kuumentamalla loukkuun 2 min ajan 320 °C lämpötilassa. [34]

Peltier-jäähdytys perustuu Peltier-ilmiöön, jossa kahden eri metallin välille kytketään jännite. Metallien liitoskohdan yhdellä puolella elektronien liike kiihtyy ja lämpötila kasvaa, kun taas toisella puolella elektronit hidastuvat ja lämpötila laskee. Kylmempää puolta voidaan käyttää jäähdytykseen esimerkiksi kaasukromatografissa. [71]

Tanskassa Skellingstedin kaatopaikan halogeeniyhdisteisiin käytettiin Carlo Erba HRGC 5300 -kaasukromatografia, joka oli varustettu FID- ja ECD-ilmaisimilla ja WCOT-kapillaarikolonnilla (CP-Sil-19 CB). Kantajakaasuna käytettiin typpeä ja kolonnin lämpötilana 40 °C. Tutkittavien yhdisteiden pitoisuudet kalibroitiin standardikäyrällä, joka muodostettiin käyttäen 12:a eri konsentraatiolla tehtyä standardia. Standardit tehtiin lisäämällä tunnettuun ilmatilavuuteen tietty määrä puhdasta, saturoitua kaasua ilmakehän paineessa. [11]

2.6.7 In-situ-menetelmät

Joskus analyysi tehdään jo näytteenottopaikalla esimerkiksi, jos näyte on hyvin nopeasti haihtuvaa. Fresh Killsin kaatopaikalla Kaatopaikkakaasun pääkomponentteja mitattiin infrapunaa käyttävällä Geo Group -kaatopaikkakaasuanalyysaattorilla. Rikkivety analysoitiin Jerome-malliset 631-X-analyysaattorilla, joka käyttää kultaalvoa rikkivedyn mittaamiseen. [4]

Italiassa kannettavalla infrapunalaitteella mitattiin kaatopaikkakaasun pääkomponentteja (CH₄, CO₂, O₂) sekä rikkivetyä ja hiilimonoksidia. Ainoastaan metaani ja hiilidioksidi mitattiin varsinaisesti infrapunalla, kun muihin aineisiin käytettiin galvanoitua kennoa happoelektrolyytillä. Analyysi suoritettiin suoraan kaasukaivosta.

[25]

Myös poltetun kaatopaikkakaasun palamiskaasuja on mitattu vastaavasti. Yksittäisiä mittalaitteita ovat esimerkiksi GA 2000 ja Oldham AP-1. Jälkimmäinen voi mitata myös SO_2 , NO , NO_2 , C_2H_4 -yhdisteitä sekä muita VOCEja (käyttäen kemiallista ilmaisainainetta). [2]

Pac EX CH_4 -ilmaisimella on mitattu metaania, kun taas Micro MAX -mallisella ilmaisimella on mitattu hiilidioksidia ja -monoksidia sekä happea ja rikkivetyä. [30]

3 Materiaalit ja menetelmät

Kaatopaikkakaasua tuotetaan Mustankorkean kaatopaikalla 16 ha alueella Jyväskylässä. Suoraan keräysjärjestelmästä tuleva kaasu eli raakakaasu puhdistettiin vastavesiabsorptiomenetelmällä (laitteiston toimittanut Metener Oy). Varsinaiset kaatopaikkakaasunäytteet otettiin ennen ja jälkeen puhdistuksen, mutta lisäksi kerättiin puhdistamiseen käytettyä vettä puhdistuksen eri vaiheissa sekä prosessista ylijäänyttä poistokaasua. Kaikki näytteet otettiin talvella 2009–2010.

Pääkomponenttien (metaani, hiilidioksidi, happi ja typpi) mittaamista varten näyte otettiin TECOBAG-alumiinipusseihin (PETP/AL/PE 12/12/75, 101). VOC-mittauksia varten kaasunäytteet otettiin Nalophan pusseihin (noin 7 l).

Poistokaasu on regeneroidusta vedestä vapautunutta kaasua, joka sisältää enimmäkseen hiilidioksidia ja muita ei-toivottuja yhdisteitä. Poistokaasunäytteet kerättiin 50 litran alumiinipusseihin.

Vastavirta-absorptioon käytetystä vedestä otettiin näyte ennen puhdistuksen aloitusta ja puhdistuskierron lopusta päivän puhdistusajojen jälkeen. Lisäksi otettiin vesinäyte puhdistuksen jälkeen, mutta ennen veden regenerointia.

3.1 Koelaitteisto

3.1.1 Kaasunkeruujärjestelmä

Kaasunkeruujärjestelmä on sijoitettu vanhaan jätetäyttöön. Ensimmäiset, vuonna 2001 rakennetut keräysputket ovat imukaivoja, jotka on sijoitettu pystysuoraan jätekasaan. Nämä kaivot ovat karkealla kiviaineksella ympäröityjä reijitettyjä siiviläputkia. Pystykaivoista kaasu johdetaan edelleen imulinjastoon. Kaivon yläosa on tehty ilmatiiviiksi savikerroksella ja muovikalvoilla. Näitä putkia kaatopaikalla on 12 kappaletta. [9]

Toinen putkityyppi on kaasusalaojamalli. Näitä putkia on 18 kappaletta ja niissä kaasu imetään alipaineella vaakasuorassa jätetäytössä olevaan salaojaputkistoon. Jokainen putki on omassa uomassaan ja ympäröity karkealla kiviaineksella. Putket on lisäksi vuorattu suodatinsoralla, louheella ja suodatinkankaalla ja yhdistetty yhteiseen imulinjastoon. Kaasupumppaamossa kaasu imetään jokaisesta imulinjasta yhteiseen kokoojatukkiin, josta se voidaan säilöä kaasutankkiin. [9]

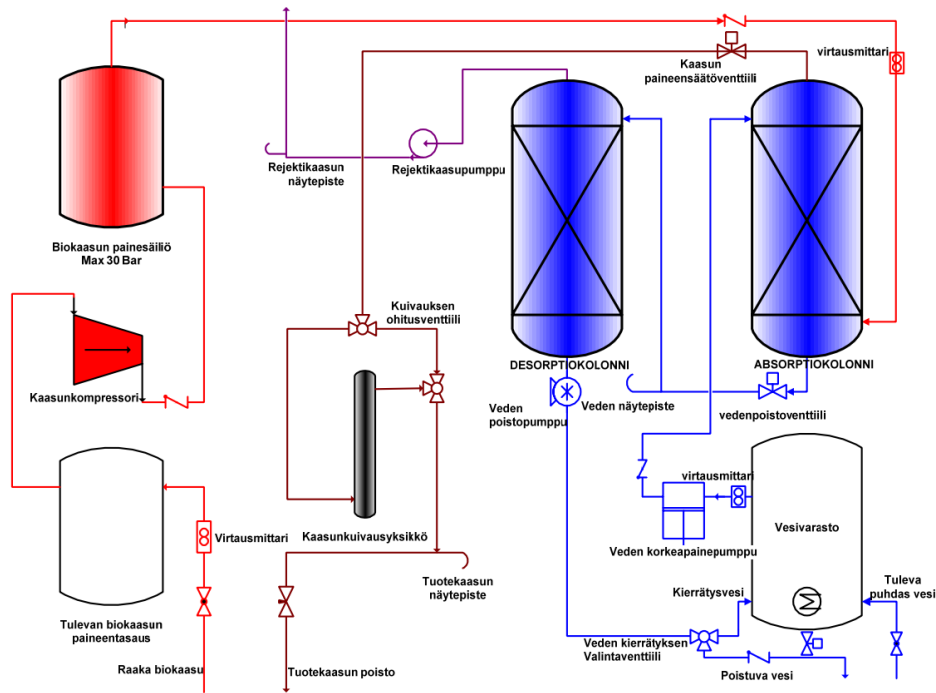
3.1.2 Pilottilaitos

Tutkimuksessa käytetty puhdistusjärjestelmä on pieni pilot-mittakaavan laitteisto (kuva 13). Se voi puhdistaa tunnissa 7 m³ raakakaasua käyttäen vastavirta-absorptiotekniikkaa. Järjestelmä koostuu kolmesta osasta. Päädyissä sijaitsevat absorptio- ja desorptiokolonnit sekä vesivarasto ja korkeapainepumppu. Keskellä ovat kaasukompressori ja painesäiliöt sekä erilaiset mittalaitteet.

Absorptiokolonni on painesäiliö, jonka korkeus on 185 cm ja halkaisija 60 cm. Sekä absorptio- ja desorptiokolonnit että vesisäiliö ovat tilavuudeltaan noin 500 litraa.

Puhdistusjärjestelmän absorptiokolonnin korkeuden ja leveyden suhde on erikoisesti 3:1, kun yleensä se on 20:1 [72]. Molemmat kolonnit on täytetty täyterenkailla (4 cm × 4 cm), jolloin niitä pitkin virtaava vesi saa suuremman kontaktipinta-alan puhdistettavaan kaasuun, kasvattaen puhdistustehokkuutta.

Laitoksen toiminnassa on useita vaiheita. Raakaa kaatopaikkakaasua otetaan Mustankorkean keräysjärjestelmästä ja ohjataan kuivauksen kautta säiliöön, jossa se puristetaan puhdistuspaineeseen (20–23 bar). Paineistettu kaasu ja puhdistusvesi johdetaan absorptiokoloniin, jolloin kaasu nousee pohjalta ylös (125 l/min) ja vesi valuu ylhäältä alas (10 l/min), edelleen korkeassa paineessa. Puhdistusveden lämpötila vaihteli välillä 6,5–24,2 °C. Absorption jälkeen puhdistusvesi ohjataan desorptiokoloniin. Siellä paine lasketaan ilmakehän paineeseen ja sen alapuolelle (-0,3 bar), jolloin veteen sitoutuneet yhdisteet irtoavat ja muodostavat poistokaasua. Poistokaasu vapautettiin kaatopaikan ilmaan ja puhdistettu kaasu palautettiin kaasunkeräysjärjestelmään kuivauksen jälkeen.



Kuva 13: Kaaviokuva Mustankorkean puhdistusjärjestelmästä. [73]

3.2 Näytteenotto ja analysointimenetelmät

3.2.1 Kaasun pääkomponentit

Kaasun pääkomponenttien (CH_4 , CO_2 , N_2 ja O_2) suhteelliset pitoisuudet mitattiin Perkin Elmer Autosystem XL kaasukromatografilla käyttäen lämmönjohtavuusilmaisinta (TCD). Lämpötilat injektorissa, uunissa ja ilmaisimessa olivat 50 °C, 45 °C ja 160 °C vastaavasti.

Kaasukromatografia antaa ainoastaan komponenttien suhteellisen pitoisuuden eikä

siis kerro massaa tilavuusyksikköä kohden. Pitoisuudet lasketaan pinta-alojen keskiarvoista käyttäen yhtälöä

$$C = \frac{A - A_0}{A_{std} - A_0} \cdot C_{std}, \quad (2)$$

missä A on tutkittavan näytepiikin pinta-ala, A_0 on saman aineen nollapiikin pinta-ala eli sen määrä standardissa, jonka ei kuuluisi sisältää ainetta lainkaan. A_{std} on standardipiikin pinta-ala ja C_{std} aineen pitoisuus prosentteina käytettävässä standardissa.

Kaasukromatografian lisäksi CH_4 , CO_2 ja O_2 -pitoisuuksia määritettiin infrapuna-mittauksilla. Kannettavalla GA2000 infrapunailmaisimella eli IR-analysointilaitteella (taulukko 25) saatiin mainittujen pääkomponenttien lisäksi mitattua hiilimonoksidin ja rikkivedyn määrää.

Metaani mitataan infrapuna-absorptiolla (dual beam infrared absorption). Kalibrointi tapahtuu sertifioiduilla metaaniseoksilla ja oikea lukema saadaan, mikäli kaasussa ei ole metaanin lisäksi muita hiilivetyjä (etaani, propaani, butaani, jne.) Muiden hiilivetyjen läsnäollessa laitteen antama lukema kasvaa todellista suuremmaksi.

Hiilidioksidi mitataan infrapuna-absorptiolla käyttäen hiilidioksidille ominaista aallonpituutta eivätkä muut kaasut siten vaikuta lukemiin. Happianturi on galvaninen kenno, joka ei juurikaan kärsi muiden kaasujen (CO_2 , CO , H_2S , NO_2 , SO_2 , H_2) läsnäolosta.

Taulukko 25: Työssä käytetyn IR-analysointilaitteen mittaustarkkuus.

Yhdiste	Tarkkuus
CH_4 , CO_2	$\pm 3,0\%$
O_2	$\pm 1,0\%$
H_2S , CO	$\pm 10,0\%$

3.2.2 Silyyli- ja halogeeniyhdisteet

Silyyli- ja halogeeninäytteitä varten kaasu kerättiin pilottilaitoksella Nalophan NA-pusseihin. Laboratoriossa näytteiden annettiin tasaantua huoneenlämpöön, jonka jälkeen ne pumpattiin metallisiin näyteputkiin, joihin oli laitettu 200 mg adsorptiomateriaalia Tenax GR. Ennen näytteenottoa näyteputkia puhdistettiin typpivirtauksessa (noin 0,4 mL/s) 8 h ajan, 300 °C:n lämpötilassa.

Näytteenotto suoritettiin käyttäen kahta peräkkäistä putkiparia. Näytepuski kytkettiin haarointinpalalla kahteen metalliputkeen joiden perään asetettiin toiset putket. Pumppu kiinnitettiin samanlaisella haarointinpalalla jälkimmäisiin putkiin. Näytteenotossa kaasu virtaa pussista kohti pumppua ja siinä olevat VOC-yhdisteet adsorboituvat näyteputkissa olevaan adsorptioaineeseen. Lähempänä pussia olevat putket ovat varsinaisia putkia, joihin suurin osa epäpuhtauksista jää. Toiset putket ovat

jatkoputkia, joihin tarttuu ylijäämäosa, joka ei adsorboitunut ensimmäisiin putkiin. Puhdistetun kaasun pienien silyyli- ja halogeenipitoisuuksien takia näytettä kerättiin 5 min, kun taas raakakaasunäytteitä pumpattiin 2 min.

Puhdistettujen näytteiden pidempi pumppausaika valittiin, jotta saataisiin adsorboitua enemmän näytettä. Voi kuitenkin olla, että pitkä pumppaus olisikin puhdistanut putkea näytteenoton aikana, aiheuttaen hyvin pieniä pitoisuuksia.

Kahta rinnakkaista putkiketjua käyttämällä saatiin kaksi analysoitavaa näyteputkea, jolloin mittaustuloksena voitiin pitää näiden putkien keskiarvona saatuja lukuja. Pumppauksen jälkeen putket suljettiin ja laitettiin pakastimeen odottamaan analyysia.

Analyysi tapahtui käyttäen termisellä desorberilla varustettua kaasukromatografi-massaspektrometriä (Tekmar Purge & Trap Concentrator 3000 / Agilent 6890+ / 5973 N MSD). Desorberissa näyteputkessa olevat VOC-yhdisteet irtoavat ja kulkeutuvat kromatografiin, jossa ne erotellaan ja ohjataan massaspektrometrille mitattavaksi.

Desorptiovaiheen kesto oli 10 min ja lämpötila 250 °C. Desorption jälkeen yhdisteet napattiin kryoloukkuun, jonka lämpötila oli -120 °C. Kaasukromatografian uunin lämpötila oli aluksi 40 °C, josta loukku kuumennettiin 5 °C/min kunnes saavutettiin 150 °C lämpötila. Tämän jälkeen kuumennusnopeudeksi säädettiin 15 °C/min ja kuumennusta jatkettiin 250 °C lämpötilaan.

Näytteiden lisäksi kromatografilla analysoitiin metanolipohjainen standardiliuos. Standardissa olevien VOC-yhdisteiden pitoisuus tunnettiin (taulukko 26), joten vertaamalla näytteitä standardiin saatiin tietää näiden aineiden absoluuttinen pitoisuus näytteissä. VOC-pitoisuus lasketaan yhtälöllä

$$C = \frac{A}{A_{std}} \cdot C_{std} \frac{V_{std}}{Qt}, \quad (3)$$

missä A on näytepiikin pinta-ala, A_{std} saman piikin pinta-ala standardiliuoksesta mitattuna, C_{std} aineen pitoisuus standardissa, Q on näytteenotossa käytetty pumppausnopeus, t pumppaamiseen käytetty aika ja V_{std} injektoidun standardiliuoksen tilavuus. Standardissa käytetyt aineet ja niiden pitoisuudet lopullisessa standardissa näkyvät taulukossa 26. Yhdisteille saadut määritysrajat ovat taulukossa 27. Standardissa esiintyvien aineiden lisäksi mitattiin neljää klooriyhdistettä sekä trimetyylisilanolia ja bentseeniä (taulukko 28). Näiden pitoisuudet selvitettiin vertaamalla niitä standardissa oleviin samankaltaisiin aineisiin.

Pitoisuudet voidaan muuttaa myös tilavuuden miljoonasosiksi eli ppm-yksiköiksi. Normaaliolosuhteissa olevalle ideaalikaasulle saadaan moolin tilavuus yhtälöstä

$$pV = nRT$$

$$\Rightarrow \frac{V}{n} = V_{mol} = \frac{RT_{STP}}{p_{STP}} = \frac{8,314472 \text{ J/Kmol} \cdot 273,15 \text{ K}}{100 \text{ kPa}} = 22,7 \frac{\text{dm}^3}{\text{mol}}.$$

Taulukko 26: GC-MS-mittauksissa käytetyn standardiliuoksen koostumus.

Yhdiste	Kaava	Pitoisuus (mg/mL)
Heksametyylisyklotrisiloksaani (D3)	$C_{12}H_{18}O_3Si_3$	0,227
Oktametyylisyklotetrasiloksaani (D4)	$C_8H_{24}O_4Si_4$	0,191
Dekametyylisyklopentasiloksaani (D5)	$C_{10}H_{30}O_5Si_5$	0,192
Heksametyylidisiloksaani (L2)	$C_6H_{18}Si_2O$	0,153
Oktametyylitrisiloksaani (L3)	$C_8H_{24}Si_3O_2$	0,164
Dekametyylitetrasiloksaani (L4)	$C_{10}H_{30}Si_4O_3$	0,171
Dodekametyylipentasiloksaani (L5)	$C_{12}H_{36}Si_5O_4$	0,175
1,1,1-trikloorietaani (H5)	$C_2H_3Cl_3$	0,268
Dimetyylidisulfidi (DMDS)	$C_2H_6S_2$	0,213
Tolueeni (Tolu)	C_7H_8	0,173

Taulukko 27: Yhdisteiden määrittämissrajat GC-MS-mittauksissa.

Yhdiste	Retentioaika (min)	Määrittämissraja ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
H5	5,5	14,05
L2	6,4	0,72
Tolu	9,5	0,72
D3	11,2	0,72
L3	13,3	0,77
D4	17,6	0,57
L4	20,2	0,71
D5	23,3	1,30
L5	25,6	0,64

Taulukko 28: Mitattavat yhdisteet, joita ei ole standardissa.

Yhdiste	Kaava	Vertailuaine
1-kloori-1-fluoroetaani (H1)	C_2H_4ClF	H5
Etyylikloridi (H2)	C_2H_5Cl	H5
Fluorodikloorimetaani(H3)	$CHCl_2F$	H5
Metyleenikloridi (H4)	CH_2Cl_2	H5
Trimetyylisilanoli (TMS)	$C_3H_{10}OSi$	L2
Bentseeni (Bents)	C_6H_6	Tolueeni

Jakamalla tämä aineen moolimassalla, saadaan yhtä grammaa vastaava tilavuus näytteelle

$$\left[\frac{V_{mol}}{M} \right] = \frac{\text{mol/dm}^3}{\text{g/mol}}.$$

Kun tämä vielä kerrotaan tutkittavan yhdisteen mitatulla pitoisuudella C , saadaan yhdisteen tilavuusosuus koko näytekaasusta

$$C_V = C \frac{V_{mol}}{M} \quad (4)$$

$$\Rightarrow \frac{\text{mg}}{\text{m}^3} \cdot \frac{\text{dm}^3}{\text{mol}} \cdot \frac{\text{mol}}{\text{g}} = 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{m}^3} = \text{ppm}.$$

3.2.3 Rikkivety

Rikkivedyn määrä kaasussa mitattiin käyttäen infrapuna-analysointia ja ilmaisinputkia. Dräger-ilmaisinputket ovat lasinputkia, jotka sisältävät kemiallista ainetta, joka reagoi tietyn tutkittavan aineen kanssa vaihtamalla väriä [74]. Eri aineet ja pitoisuudet vaativat oman putkensa. Rikkivedyn mittaamiseen käytettiin 1...200 ppm lukuhuokkyydellä varustettuja putkia. Putkissa oli kaksi eri asteikkoa, yksi pienemmille ja toinen suuremmille pitoisuuksille; tarkkaa asteikkoa käytettiin puhdistetulle kaasulle ja suurempaa skaalaa raakakaasulle. Infrapuna-analysointilaitteisto GA 2000 mittasi rikkivedyn käyttäen sähkökemiallista kennoa.

3.2.4 Poistokaasu

Poistokaasun tilavuutta mitattiin kahdella 50 l alumiinipussilla kerrallaan. Pilottilaitteisto puhalsi poistokaasua vaihtelevin jaksoin, yleensä noin minuutin välein. Kaasun määrä mitattiin vesipatsaalla. Poistokaasusta mitattiin myös myös pääkomponenttien pitoisuuksia.

3.2.5 Puhdistusvesi

Kaasun puhdistamiseen käytetty vesi sitoo itseensä kaasun epäpuhtauksia. Tätä vettä tutkittiin kierron eri vaiheissa. Vesinäyte otettiin puhdistuskierron lopusta aina aamulla ennen pilottilaitoksen käynnistämistä sekä iltapäivällä, kun laitteen käyttö lopetetaan. Lisäksi otettiin näyte ennen veden regenerointia. Näytteistä mitattiin pH-arvo ja lämpötila sekä CO₂- ja sulfidipitoisuudet käyttäen Dr. Lange -analysointilaitteita.

4 Tulokset

4.1 Pääkomponentit

Puhdistustehokkuutta tarkasteltiin kahdessa eri paineessa, 20 bar ja 23 bar. Kaasusta selvitettiin mm. metaani- ja hiilidioksidipitoisuus puhdistuksen eri vaiheissa, metaanipitoisuuden suhteellinen kasvu eli rikastusprosentti ja hiilidioksidin poistotehokkuus (taulukot 29 ja 30, kuvat 14 ja 15). Hapen ja typen suhteelliset osuudet kaatopaikkakaasussa eivät juurikaan muuttuneet puhdistuksen seurauksena.

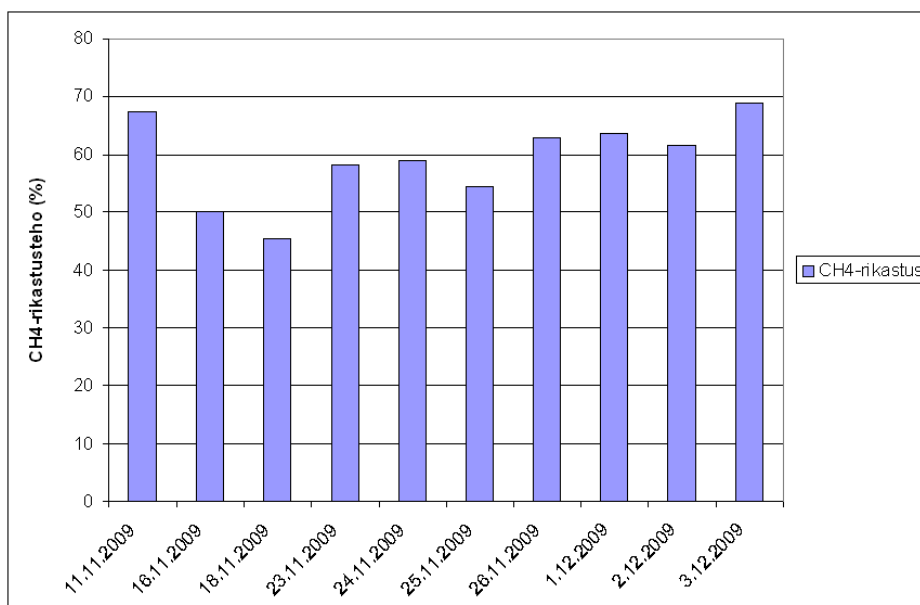
Taulukko 29: Pääkomponenttien pitoisuudet raakakaasussa ja puhdistetussa kaasussa.

	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	O ₂ (%)	N ₂ (%)
Raaka (20 bar)	55 ± 2	40,7 ± 1,5	0,8 ± 0,4	4 ± 1
Tuote (20 bar)	88 ± 3	6,6 ± 1,3	0,64 ± 0,14	5 ± 1
Raaka (23 bar)	55,7 ± 0,9	41,0 ± 0,7	1,1 ± 0,7	4,6 ± 1,3
Tuote (23 bar)	87 ± 3	5,0 ± 0,5	0,7 ± 0,4	7 ± 2

n₂₀ = 12, n₂₃ = 5

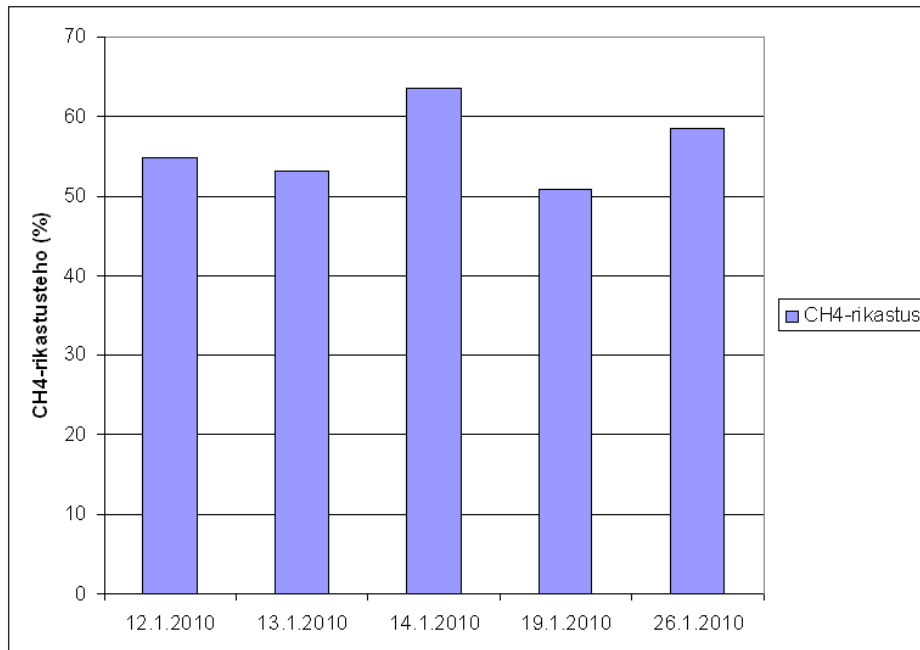
Taulukko 30: Metaanin rikastusteho ja hiilidioksidin poistoteho.

Puhdistuspaine	CH ₄ -rikastus (%)	CO ₂ -poistoteho (%)
20 bar	59 ± 8	84 ± 3
23 bar	56 ± 5	87,9 ± 1,1



Kuva 14: Metaanin rikastamisteho 20 bar paineessa.

Veden tiheys kasvaa lämpötilan laskiessa. Suuremman vesimolekyyylimäärän voisi odottaa sitovan enemmän epäpuhtauksia ja kasvattavan siten rikastustehoa. Ri-



Kuva 15: Metaanin rikastamisteho 23 bar paineessa.

kastusteho piirrettiin lämpötilan funktiona (kuva 16). Tuloksissa oli hajontaa, mutta niissä näkyi ennustuksen mukainen laskeva trendi eli rikastusteho oli parempi kylmällä vedellä. Muutama irrallinen mittauspiste kuitenkin vähentää tuloksen luotettavuutta.

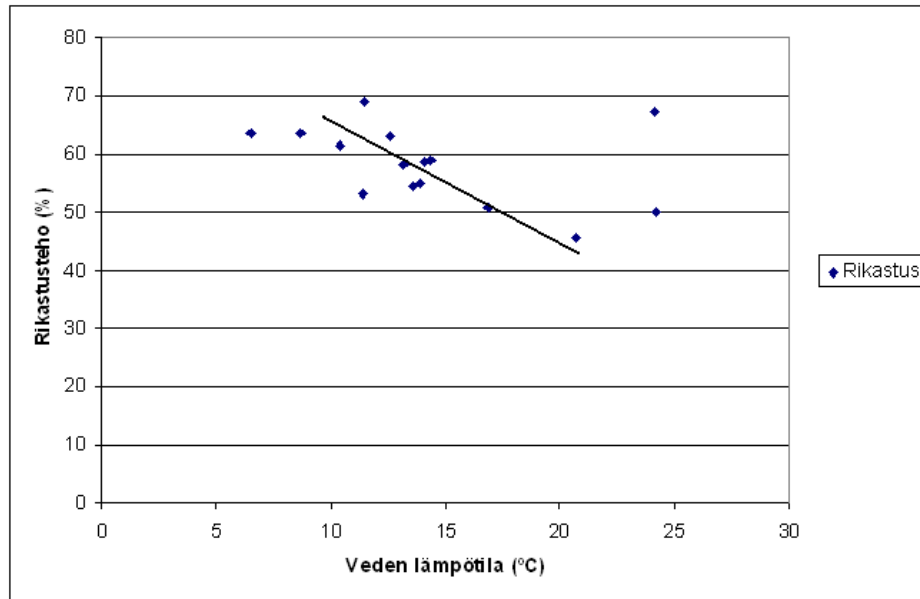
4.2 Silyyli- ja halogeeniyhdisteet

Silyyli- ja halogeenipitoisuuksia mitattiin erilaisilla pumppausajoilla raakakaasusta ja kokonaan puhdistetusta tuotekaasusta sekä vesipesun läpikäyneestä määstä kaasusta ennen kuivausta. Tulokset taulukoitiin vaihteluväleinä massan mukaan (taulukko 31) sekä hajontoina massojen ja tilavuusosuuksien mukaan (taulukot 32 ja 33). Tuote- ja raakakaasun VOC-pitoisuudet eroavat merkittävästi molemmilla puhdistuspaineilla (kuvat 17 ja 18).

Jälkimmäisessä mittaussarjassa raakakaasussa ilmeni hieman vähemmän epäpuhtauksia (kuva 19). Suuremmassa paineessa ja uudella kuivausyksiköllä suoritettu puhdistus tuotti selvästi parempia tuloksia (20). Vedellä pestyä, mutta kuivaamattomaa kaasua analysoitiin vain kerran. Pelkällä vedellä saatiin puhdistettua hyvin halogeeneja ja tolueneja, mutta ei siloksaaneja (kuva 21).

4.3 Rikkivety

H₂S-pitoisuutta mitattiin raakakaasusta ja puhdistetusta kaasusta sekä poistokaasusta. Rikkivedyn määrä raakakaasussa oli 140–160 ppm (148 ± 8 ppm) ja puhdistetussa kaasussa 0–8 ppm (taulukko 34). Poistokaasun rikkivetypitoisuus oli 236–249 ppm. Eri puhdistuspaineilla käytettiin eri mittausmenetelmiä. 20 bar:n paineessa Dräger-putkilla mitattuna puhdistustehoksi saatiin 97 ± 2%, kun taas 23 bar:n



Kuva 16: Metaanin rikastamisteho puhdistusveden lämpötilan funktiona.

Taulukko 31: Siloksaani- ja halogeenipitoisuudet vaihteluväleinä raaka- ja tuotekaasussa sekä vesipesun läpikäyneessä määrässä kaasussa ennen kuivausta ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Yhdiste	Raaka (20 bar)	Tuote (20 bar)	Raaka (23 bar)	Tuote (23 bar)	Märkä (23 bar)
H1	170–1632	33,7–151,8	445,1–960,5	b.d.	105,7
H2	49–487	11,3–15,9	112,7–227,4	b.d.	b.d.
H3	394–3777	113,5–183,2	949,0–2052,5	b.d.	n.a.
H4	59–740	32,2–154,9	177,7–545,9	b.d.	32,2
H5	27–139	0–17,5	37,8	b.d.	n.a.
TMS	60–546	0–27,2	133,7–294,4	0–7,7	25,5
Bents	n.a.	n.a.	b.d.	b.d.	b.d.
Tolu	n.a.	n.a.	2881,5–5717,4	b.d.	1194,1
L2	176–994	1,4–1578,8	232,0–515,1	b.d.	779,4
L3	4–34	0–299,2	21,8–33,5	b.d.	312,1
L4	0–13	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
L5	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
D3	44–190	0–11,1	108,0–221,6	5,4–8,5	219,1
D4	275–1432	0–1,3	997,9–1352,0	1,1–3,0	1190,0
D5	503–1613	1,4–11,1	683,8–1263,4	0–10,9	166,0

b.d. = havaintorajan alapuolella, n.a. = ei analysoitu

Taulukko 32: Siloksaani- ja halogeenipitoisuuksien keskiarvot ja hajonnat raaka- ja tuotekaasussa ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).

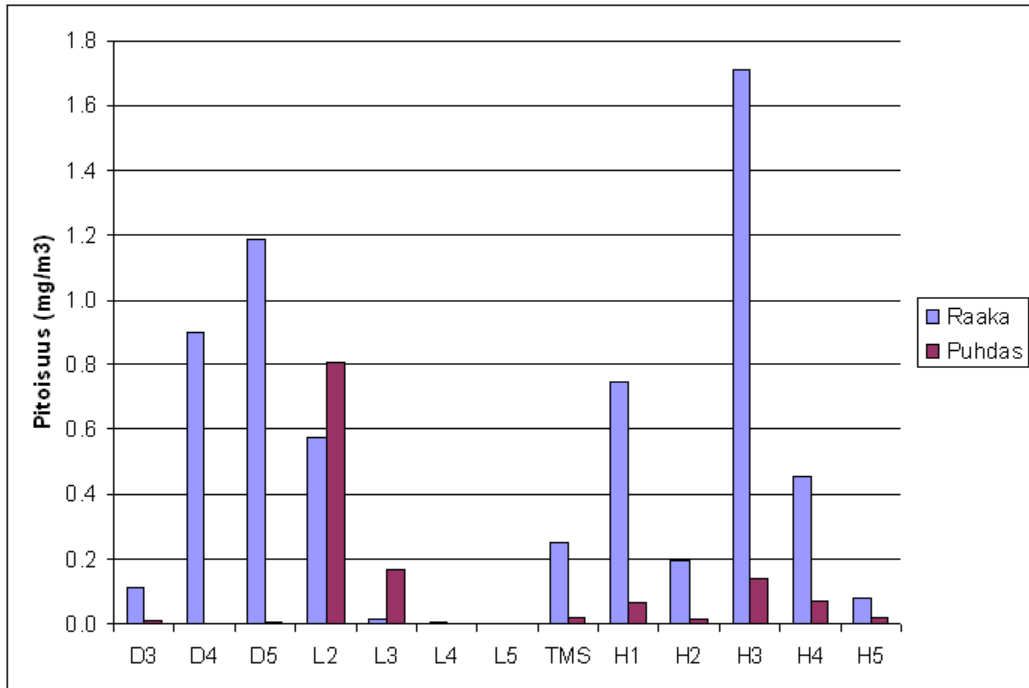
Yhdiste	Raaka (20 bar)	Tuote (20 bar)	Raaka (23 bar)	Tuote (23 bar)
H1	750 ± 600	70 ± 60	700 ± 300	b.d.
H2	200 ± 200	14 ± 2	160 ± 60	b.d.
H3	1700 ± 1400	140 ± 30	1400 ± 600	b.d.
H4	500 ± 300	70 ± 60	400 ± 200	b.d.
H5	80 ± 50	18	38	b.d.
Hal. yht	3200 ± 1500	310 ± 80	2600 ± 700	b.d.
L2	0,6 ± 0,4	0,8 ± 0,7	0,36 ± 0,15	b.d.
L3	0,02 ± 0,01	0,2 ± 0,2	0,03 ± 0,01	b.d.
L4	0,007 ± 0,006	b.d.	b.d.	b.d.
L5	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
D3	0,11 ± 0,06	0,009 ± 0,001	0,14 ± 0,07	0,007 ± 0,002
D4	0,9 ± 0,5	0,0010 ± 0,0003	1,2 ± 0,2	0,002 ± 0,001
D5	1,2 ± 0,6	0,006 ± 0,005	1,0 ± 0,3	0,007 ± 0,006
Sil. yht.	2800 ± 800	1000 ± 700	2700 ± 400	16 ± 6
TMS	250 ± 200	21 ± 6	210 ± 90	5 ± 5
Bents	n.a.	n.a.	n.a.	b.d.
Tolu	n.a.	n.a.	4 ± 2	b.d.

b.d. = havaintorajan alapuolella, n.a. = ei analysoitu

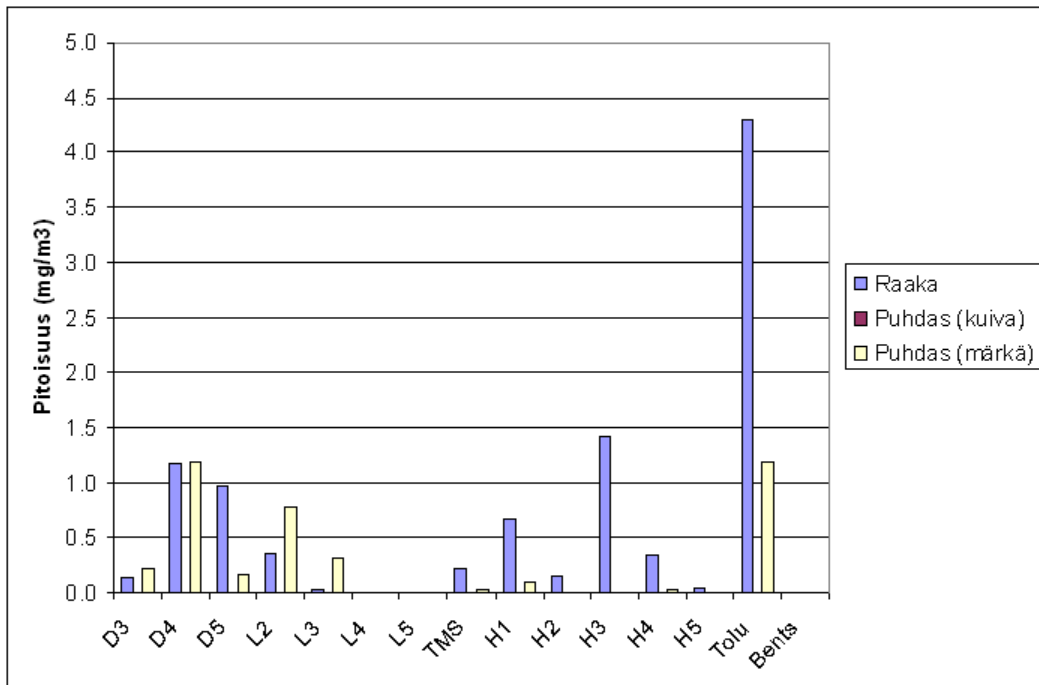
Taulukko 33: Siloksaani- ja halogeenipitoisuuksien keskiarvot ja hajonnat raaka- ja tuotekaasussa (ppm).

Yhdiste	Raaka (20 bar)	Tuote (20 bar)	Raaka (23 bar)	Tuote (23 bar)
H1	0,2 ± 0,2	0,02 ± 0,02	0,19 ± 0,08	b.d.
H2	0,07 ± 0,06	0,0049 ± 0,0007	0,06 ± 0,02	b.d.
H3	0,4 ± 0,4	0,037 ± 0,008	0,37 ± 0,15	b.d.
H4	0,2 ± 0,1	0,02 ± 0,02	0,12 ± 0,07	b.d.
H5	0,013 ± 0,009	0,0030	0,0064	b.d.
Hal. yht.	0,9 ± 0,4	0,09 ± 0,03	0,7 ± 0,2	b.d.
L2	0,08 ± 0,05	0,11 ± 0,09	0,05 ± 0,02	b.d.
L3	0,0016 ± 0,0009	0,016 ± 0,015	0,0026 ± 0,0006	b.d.
L4	0,0005 ± 0,0004	b.d.	b.d.	b.d.
L5	b.d.	b.d.	b.d.	b.d.
D3	0,011 ± 0,006	0,0009 ± 0,0004	0,015 ± 0,007	0,0007 ± 0,0002
D4	0,07 ± 0,04	0,00008 ± 0,00003	0,09 ± 0,02	0,00015 ± 0,00008
D5	0,07 ± 0,04	0,0004 ± 0,0003	0,06 ± 0,02	0,0004 ± 0,0004
Sil. yht.	0,24 ± 0,07	0,1 ± 0,1	0,22 ± 0,03	0,0013 ± 0,0004
TMS	0,06 ± 0,05	0,005 ± 0,001	0,05 ± 0,02	0,001 ± 0,001
Bents	n.a.	n.a.	b.d.	b.d.
Tolu	n.a.	n.a.	1,1 ± 0,5	b.d.

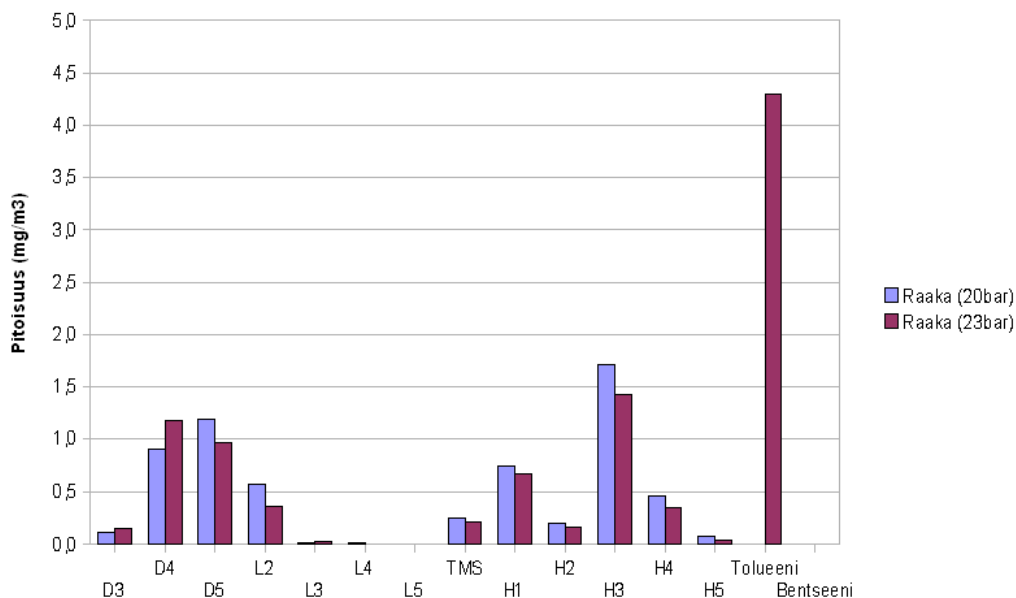
b.d. = havaintorajan alapuolella, n.a. = ei analysoitu



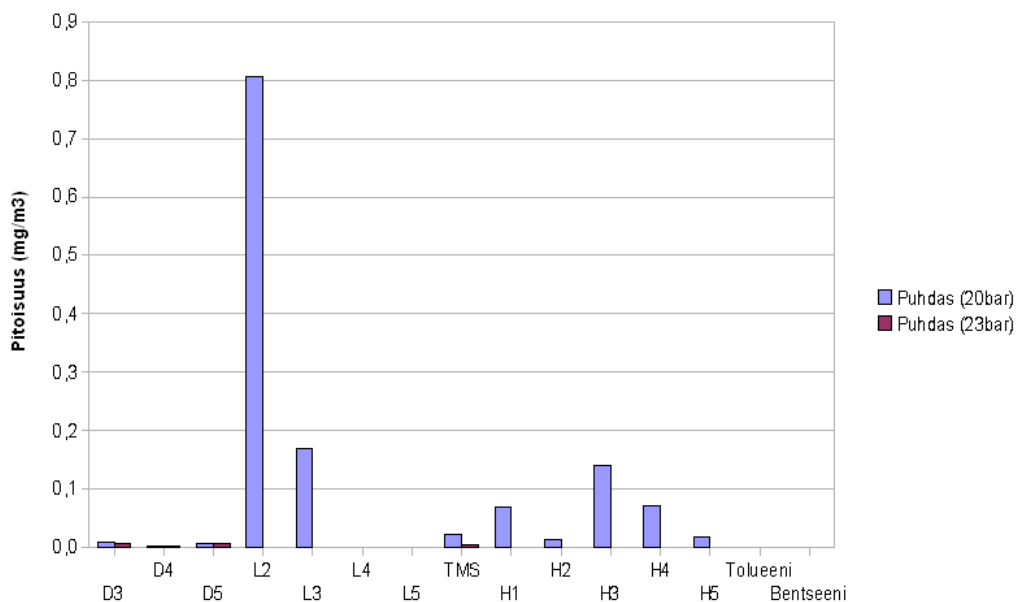
Kuva 17: Silyyli- ja halogeeniyhdisteiden keskimääräiset pitoisuudet, kun puhdistus suoritettiin 20 bar absorptiopaineessa.



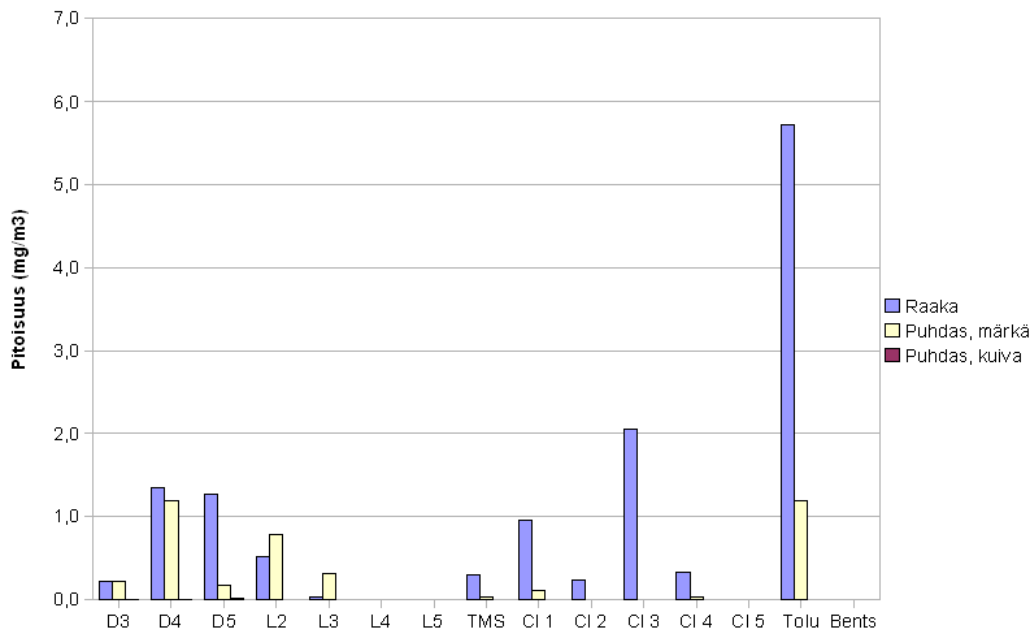
Kuva 18: Silyyli- ja halogeeniyhdisteiden keskimääräiset pitoisuudet, kun puhdistus suoritettiin 23 bar absorptiopaineessa. Analyysiin sisällytettiin myös bentseeni ja tolueni.



Kuva 19: Silyyli- ja halogeeniyhdisteiden määrien vertailu eri mittaussarjojen raakakaasussa.



Kuva 20: Silyyli- ja halogeeniyhdisteiden määrien vertailu eri paineissa puhdistetussa kaasussa.



Kuva 21: Vesipesun ja kuivauksen vaikutus kaatopaikkakaasun silyyli- ja halogeenipitoisuuksiin.

paineessa IR-analysaattorilla mitattuna ei havaittu lainkaan rikkivetyä puhdistetussa kaasussa.

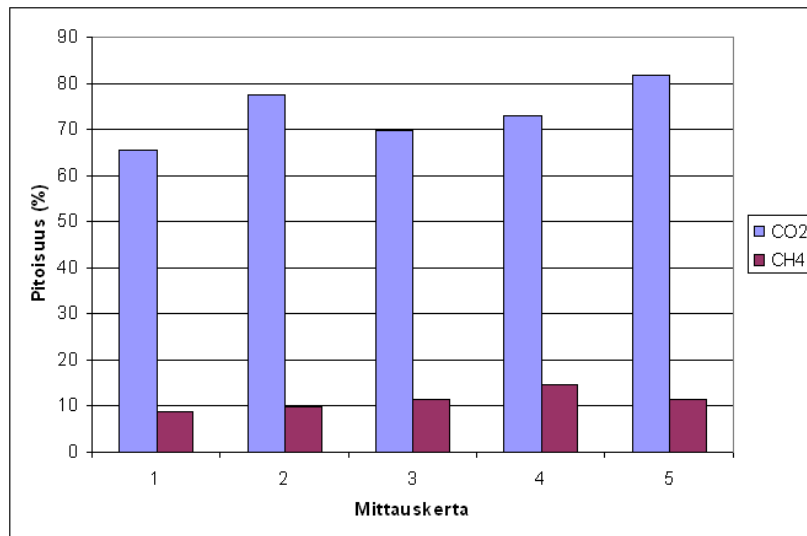
4.4 Poistokaasu

Poistokaasusta mitattiin tilavuutta ja pääkomponenttien pitoisuuksia (kuva 22). Mitattu tilavuus vaihteli melko paljon, mutta poistokylien suhdetta poistokaasun määrään ei saatu varmistettua. Sykliä pituuksia kelloitettiin ja ajoista laskettiin poistokaasun määrä. Koska mittaustuloksia oli niin vähän, poistokaasun määrälle saatiin eri arvoja tulkintatavasta riippuen. Mikäli lyhyt poistokykli pienentää poistuvan kaasun määrää, niin arvio tulee liian suureksi. Jos taas kaasun määrä on riippumaton syklin pituudesta, jää arvio liian pieneksi. Poistokaasun määräksi saatiin siis tulosväli 3250–3900 l/h. Metaanihäviöt olivat tällöin 370–440 l/h.

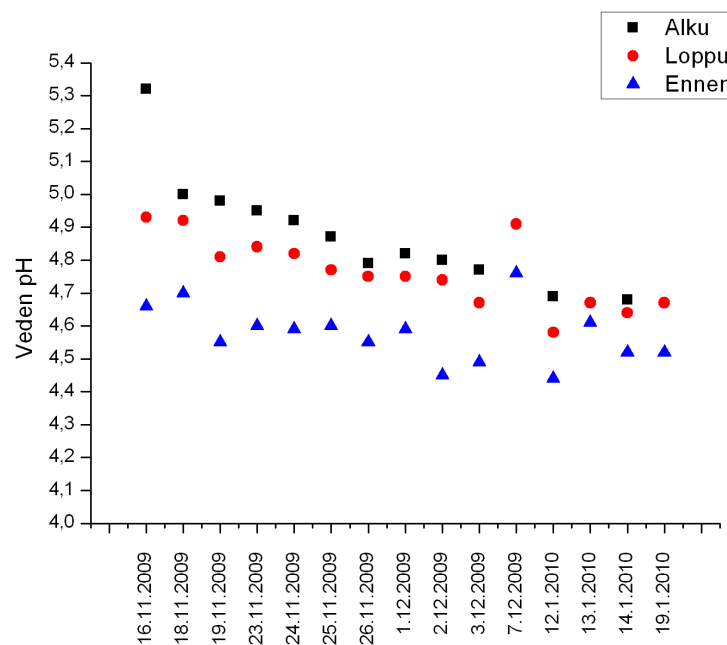
Happipitoisuus vaihteli välillä 0,9–4,1 %. Typen määrässä oli suuria eroja, vaihteluvälin ollessa 3,3–15,2 %.

4.5 Vesinäytteet

Vesinäyte otettiin joka kerta kaasunäytteitä kerätessä ja siitä mitattiin pH-arvo sekä lämpötila. Pääasiassa pH-arvo vaihteli välillä 4,5–5,0 (kuva 23). Muutamasta vesinäytteestä mitattiin myös hiilidioksidi- ja rikkivetytitoisuus (taulukko 35).



Kuva 22: Poistokaasun hiilidioksidi- ja metaanipitoisuus eri mittauskertoina.



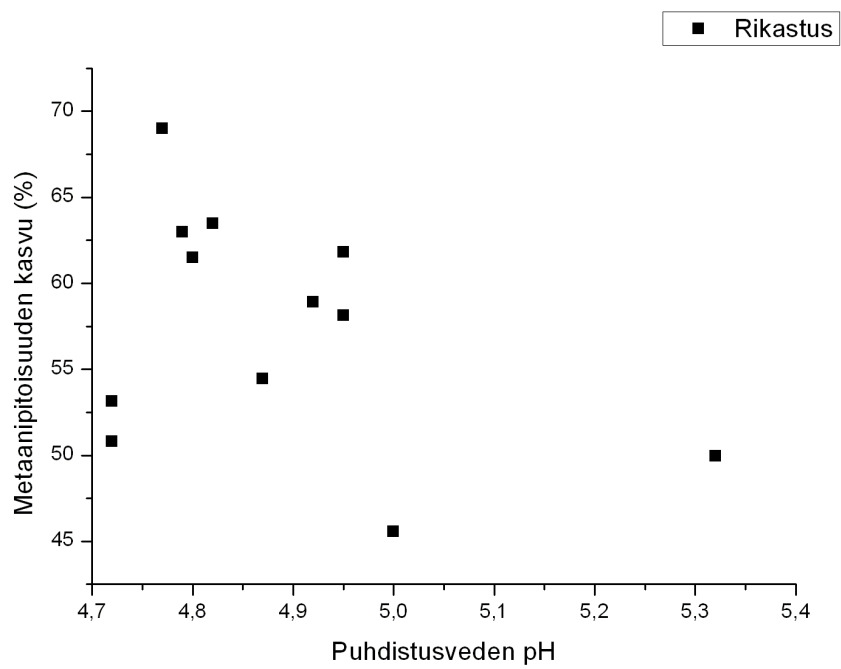
Kuva 23: Absorptioon käytetyn veden pH-arvo puhdistusajon alkuhetkellä, ajon jälkeen ja ennen veden regenerointia.

Taulukko 34: Raakakaasun ja puhdistetun kaasun rikkivetyttöisyys. 20 bar:n mittauksessa käytettiin Dräger-putkia ja 23 bar:n mittauksessa IR-analysointia.

Paine	Mittauskerta	Raaka (ppm)	Puhdas (ppm)
20 bar	1	140	4
	2	150	5
	3	160	8
	4	150	8
	5	160	3
	6	150	4
	7	140	6
	8	150	4
	9	160	8
	10	140	2
23 bar	11	148	0
	12	149	0
	13	147	0
	14	140	0
	15	140	0

Taulukko 35: Absorptioveden epäpuhtaudet ajon alussa, lopussa ja ennen veden regenerointia.

Vaihe	CO ₂ (mg/l)	H ₂ S (mg/l)
Alku	720–815	0,65
Loppu	948-1155	0,90-1,47
Ennen regenerointia	1317-1675	1,4-1,94



Kuva 24: Metaanin rikastusteho puhdistusveden pH-arvon (ajon alussa) funktiona.

5 Tulosten tarkastelu

5.1 Pääkomponentit

Vastavirtapesu nosti kaatopaikkakaasun metaanipitoisuuden 55 %:sta 88 %:iin, mikä ei vielä täytä ruotsalaisen standardin vaatimuksia ajoneuvokäytölle (taulukko 22). Puhdistuksella ei ollut merkittävää vaikutusta happi- ja typpipitoisuuksiin. Hiilidioksidin poistuessa typen suhteellinen osuus puhdistetussa kaasussa kasvoi, mutta tyyppiä päätyi kuitenkin runsaasti myös poistokaasuun. Happipitoisuus oli enimäkseen alle prosentin jo ennen puhdistusta ja sen osuus pieneni hieman puhdistuksen myötä. Biokaasustandardin vaatimus alle prosentin happipitoisuudesta toteutuu.

Verrattuna muilla kaatopaikoilla tehtyihin mittauksiin, Mustankorkean raakakaasun metaanipitoisuudet ovat hyvin tavanomaisia, sillä tyyppillinen vaihteluväli on 50–60 % (taulukko 21). Hiilidioksidin ja metaanin puolesta samanlaista kaatopaikkakaasua löytyi mm. Fresh Killsin ja Grotonin kaatopaikoilta, Yhdysvalloista. Koreassa alle 50 % metaanipitoisuus oli yleistä.

5.2 Siloksaanit

Ensimmäisessä mittaussarjassa ilmeni, että heksametyylidisiloksaanin (L2) ja oktametyylitrisiloksaanin (L3) pitoisuudet puhdistetussa kaasussa olivat suurempia kuin raakakaasussa (kuva 17); puhdistumisen sijaan kaasu vain likaantui. Siloksaanit eivät juurikaan liukene veteen ja niiden poistaminen tapahtuukin pääasiassa kuivausyksikössä, joka poistaa kosteutta kaasusta. Ilmeisesti piikin syynä oli jo vanhaksi käynyt kaasunkuivausyksikkö, josta irtosi siihen kasautuneita siloksaaneja. Kun kuivausyksikkö vaihdettiin, puhdistetun kaasun L2- ja L3-pitoisuudet laskivat havaintorajan alapuolelle.

20 bar paineessa siloksaanit D3, D4 ja D5 puhdistuivat yhtä hyvin kuin 23 bar paineessa ja molemmilla tavoilla pitoisuudet putosivat alle $7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ arvoihin. Suuremman paineessa kaikkien muiden aineiden pitoisuudet laskivat selvästi, jopa määritysrajojen alapuolelle. Syynä ei todennäköisesti ole pelkkä puhdistuspaine, vaan enimmäkseen uusi kuivausyksikkö.

Myöhemmässä vaiheessa mitattiin silylipitoisuuksia myös kaasusta, joka on mennyt vesipesun läpi, mutta ei kuivauksen (kuva 21). Siloksaanihuono vesiliukoisuus ilmenee siinä, että kaikkien siloksaanihuono pitoisuudet olivat märässä kaasussa selvästi suurempaa kuin kuivatussa. Märän puhdistetun kaasun L2- ja L3-pitoisuudet olivat jopa raakakaasua suuremmat. Tämä voi johtua kierrätettyyn puhdistusveteen liuenneista epäpuhtauksista, jotka tarttuvat takaisin kaasuun.

Mustankorkean raakakaasun siloksaanipitoisuus (noin $2,7 \text{ mg}/\text{m}^3$) oli melko alhainen keskieurooppalaiseen tasoon nähden, sillä esimerkiksi Berliinissä, Augsburgissa ja Wienissä on mitattu siloksaanipitoisuudet $36,3 \text{ mg}/\text{m}^3$, $4,8 \text{ mg}/\text{m}^3$ ja $9,3 \text{ mg}/\text{m}^3$ vastaavasti [16]. Puhdistuksen jälkeen siloksaanipitoisuudet saatiin pudotettua hyvin alas ja 23 bar pesussa siloksaanihuono kokonaispitoisuus laski $0,002 \text{ ppm}$ alapuolelle.

5.3 Halogeeniyhdisteet

20 bar paineessa suoritettussa puhdistuksessa halogeeniyhdisteiden pitoisuudet putosivat enimmäkseen yli 90 %. Yhdessä mittauksessa H5-pitoisuus laski vain 70 %, mutta kaikilla muilla kerroilla se jäi havaintorajan alapuolelle. Muita klooriyhdisteitä jäi vielä puhdistettuun kaasuun, mutta puhdistusteho oli silti 80–97 % myös näille.

23 bar pesussa halogeeniyhdisteiden pitoisuudet putosivat määritysrajan alle ($14,05 \mu\text{g}/\text{m}^3$), jolloin lopulliset pitoisuudet olivat kaikilla halogeeniyhdisteillä alle 0,005 ppm. Siloksaaneista poiketen, klooriyhdisteiden pitoisuudet pienenevät yli 84 % jo pelkällä vesipesulla. Kuivausyksikkö poisti lopulta viimeisetkin havaittavat halogeenit.

Penrosen kaatopaikan polttokennovoimalassa halogeenipitoisuuksille ilmoitettiin ylärajaksi 3 ppm, sillä tämä määrä voitiin käsitellä voimalan sisäisessä puhdistusjärjestelmässä [27]. Saadut halogeenipitoisuudet ovat selvästi tämän tason alapuolella, joten niiden puolesta puhdistettu kaasu sopii myös polttokennokäyttöön.

5.4 Tolueeni ja bentseeni

Selvästi suurimmissa pitoisuuksissa esiintyvä VOC-yhdiste oli tolueeni, joka kattoi yli 40 % kaikista tutkituista yhdisteistä. Tolueeni saatiin kuitenkin poistettua käytännössä kokonaan ja pitoisuus puhdistetussa kaasussa jäi havaintorajan alle. Noin 80 % tolueenista poistui vesipesulla ja loput kuivausyksikön avulla. Bentseeniä havaittiin kerran, mutta analyysiohjelmassa olleen virheen takia sitä ei voitu analysoida. Muissa mittauksissa bentseeniä ei havaittu lainkaan.

Verrattuna Mustankorkealla vuosina 2004-2006 tehtyihin mittauksiin, tolueenin taso on pysynyt suunnilleen samana. Tämän tutkimuksen tolueenipitoisuus $2,9\text{--}5,7 \text{ mg}/\text{m}^3$ on vain hieman suurempi kuin aiemmin mitattu $1,7\text{--}5,1 \text{ mg}/\text{m}^3$ [24]. Tolueenitaso erosi merkittävästi muualla maailmassa mitatuista arvoista. Yhdysvalloissa, Meksikossa ja Koreassa tolueenipitoisuudet olivat 10–100-kertaisia Mustankorkeaan verrattuna, kun taas Kiinassa Datianshanin kaatopaikalla mitatut pitoisuudet olivat kesällä alle 5 % ja talvella alle 0,6 % siitä. Tolueenia käytetään maaleissa, painomusteissa ja liimoissa. Erot muihin tuloksiin voivat johtua esimerkiksi ongelmajätteen erottelusta ja paperin kierrätyksestä.

5.5 Rikkivety

Sekä Dräger-putket että IR-analysaattori antoivat suunnilleen samoja tuloksia. 20 bar mittaussarjassa Dräger-putkilla saatiin raakakaasun rikkivetypitoisuudeksi 150 ± 9 ppm ja 23 bar mittaussarjassa IR-analysaattorilla saatiin 145 ± 4 ppm. Kuten odotettua, rikkivetypitoisuus oli suurimmillaan poistokaasussa. Ensimmäisessä mittaussarjassa rikkivedystä saatiin puhdistettua 97 ± 2 %, mutta toisessa mittaussarjassa saatu 100 % puhdistustehokkuus viittaa mittalaitteen rajoituksiin. Ilmeisesti GA 2000 ei ole niin herkkä kuin ensimmäisissä mittauksissa käytetyt Dräger-putket ja todellisuudessa myös korkeammassa paineessa suoritettussa puhdistuksessa hie-

man rikkivetyä jäi kaasuun.

Penrosen kaatopaikalla käytetty polttokenno toimii 3 ppm rikkipitoisuuksilla [27]. Dräger-putkilla mitattu tuotekaasun rikkipitoisuus oli 5 ± 3 ppm, mikä jää hieman vaaditun tason yläpuolelle. Polttokennokäytössä kaasu vaatisi vielä jatkokäsittelyä tai vaihtoehtoisesti esipuhdistusta, jossa rikkiä poistetaan.

Muihin kaatopaikkoihin verrattuna rikkivedyn määrä oli keskitasoa. Balançin kaatopaikalla rikkivetypitoisuus vaihteli 150 ppm molemmin puolin, kun taas Grotonin kaatopaikan pitoisuus oli noin kolminkertainen. Alhaisempia pitoisuuksia taas löytyi niin Italiasta kuin Yhdysvalloistakin. Aiempaan Mustankorkean kaatopaikalla suoritettuun tutkimukseen verrattuna rikkivedyn määrä oli kasvanut noin 70 %.

5.6 Poistokaasu

Suurin osa poistokaasusta on hiilidioksidia, mutta myös metaania on noin 10%. Poistokaasun määrä huomioiden, koko prosessin metaanihäviöiksi saadaan $4,9 \pm 0,1$ %. Ruotsalaisten tutkimusten mukaan vesipuhdistuksen metaanihäviöt voidaan pitää alle 2 %:ssa [1], mutta se vaatii flash-säiliön käyttämistä. Periaatteena on, että absorption jälkeen likainen vesi johdetaan flash-säiliöön, jossa prosessin paine lasketaan 2–4 bar:iin, vapauttaen veteen sitoutuneen metaanin [75]. Vapautunut metaani johdetaan takaisin absorptioprosessiin, jolloin häviöt pienenevät. Mustankorkean pilottilaitoksella ei ole flash-säiliötä, joten metaanihäviöt ovat vastaavasti suuremmat.

Poistokaasussa typen osuus vaihteli voimakkaasti ja sille mitattiin jopa 16 %:n pitoisuus. Raakakaasua ja puhdistettua kaasua mitattaessa kaasukomponenttien osuuk-sien summaksi tuli noin 99 %, mutta poistokaasussa se jäi alle 94 %. Esimerkiksi rikkivedyn ja mitattujen VOC-yhdisteiden suhteellinen osuus on niin pieni, ettei se selitä eroa. Tämä voi selittyä hiilidioksidin suhteellisen suurella osuudella. Mitattaessa kromatografilla puhdistetun kaasun metaanipitoisuutta, verrattiin tulosta kahteen eri standardiin, joista vähemmän metaania sisältävä antoi vaihtelevia tuloksia, metaanirikkaamman ollessa vakaa. Mahdollisesti sama ilmiö tapahtuu hiilidioksidilla ja suuremman hiilidioksidipitoisuuden sisältävä standardi voisi antaa luotettavampia tuloksia.

5.7 Vesinäytteet

Regenerointi ei täysin palauta puhdistusvettä lähtötilanteeseen ja vähitellen epäpuhtaudet kasautuvat veteen. Tämän voisi odottaa heikentävän puhdistustehoa, mutta kuvasta 24 voidaan päinvastoin nähdä metaanin rikastusprosentin olevan korkeimmillaan juuri pienillä pH:n arvoilla. Sekä hiilidioksidi että rikkivety irtosivat puhdistusvedestä samassa suhteessa. Regenerointi suunnilleen puolittaa veden epäpuhtauksien määrän, mutta ei puhdistaa sitä kokonaan.

Odotuksien mukaisesti veden pH-arvo oli alimmillaan heti puhdistusajon jälkeen, kun veteen oli absorboitunut paljon epäpuhtauksia. Ajon lopuksi suoritettu regenerointi nosti pH-arvoa. Ajojen välissä veden pH-arvo nousi vielä lisää.

6 Johtopäätelmät

Keskimäärin kaatopaikkakaasun metaanipitoisuus saatiin nostettua 55 %:sta 88 %:iin, mikä ei vielä täytä ajoneuvokäytön standardin vaatimuksia (taulukko 22). Tuotekaasun energiatiheys jäi hieman vaadittua alhaisemmaksi, mutta rikkivety ja siloksaanit sekä klooriyhdisteet saatiin kuitenkin poistettua hyvin, joten käytännössä puhdistettua kaasua voisi käyttää polttoaineena autoissa.

Puhdistuspaineen pieni kasvattaminen ei juurikaan vaikuttanut metaanin tai hiilidioksidin määrään. Pelkällä vesipesulla saatiin puhdistettua kaasusta halogeeniyhdisteitä ja tolueenia, mutta siloksaaneihin sillä ei ollut vaikutusta. Kuivausyksiköllä saatiin poistettua loput epäpuhtaudet, jotka jäivät jäljelle vesipesun jälkeen. Metaanihäviöt koko prosessissa olivat noin 4,9%. Häviöitä voisi vähentää flash-säiliöllä, joka palauttaa puhdistusveteen absorboitunutta metaania takaisin kiertoon.

Kaatopaikkojen tuottaman kaasun laadun ennustaminen on hyvin vaikeaa, sillä jätteen epähomogeeninen koostumus aiheuttaa vaihtelua niin metaanipitoisuuteen kuin epäpuhtauksiinkin. Kaatopaikan ikä ja paikalliset jätteenkäsittelykäytännöt vaikuttavat kaatopaikkakaasun koostumukseen. Useimmiten kaatopaikoilta saadaan kuitenkin kerättyä kaasua, jossa on yli 40% metaania, jolloin puhdistaminen energiakäyttöön on mahdollista.

Lähdeluettelo

- [1] Margareta Persson ja Arthur Wellinger. Biogas upgrading and utilisation. Technical report IEA Bioenergy (2006).
- [2] A. Jaffrin, N. Bentounes, A.M. Joan ja S. Makhlof. Lanfdill biogas for heating greenhouses and providing carbon dioxide supplement for plant growth. *Biosystems Engineering* **86**(1), 113–123 (2003).
- [3] Matthew R. Allen, Alan Braithwaite ja Chris C. Hills. Trace organic compounds in landfill gas at seven U.K. waste disposal sites. *Environmental Science Technology* **31**(4) (1997).
- [4] Bart Eklund, Eric P. Anderson, Barry L. Walker ja Don B. Burrows. Characterization of landfill gas composition at the Fresh Kills municipal solid-waste landfill. *Environmental Science Technology* **32**(15), 2233–2237 (1998).
- [5] Saija Rasi. *Biogas Composition and Upgrading to Biomethane*. PhD thesis University of Jyväskylä (2009). ISBN 978-951-39-3618-1.
- [6] Martti Kervinen ja Juhani Smolander. *MAOL-taulukot*. Otava (1999).
- [7] Arthur Wellinger. Biogas production and utilisation. Technical report IEA Bioenergy Task 37 (2005).
- [8] A. Bockreis ja I. Steinberg. Influence of mechanical-biological waste pre-treatment methods on the gas formation in landfills. *Waste Management* **25**(4), 337–343 (2005).
- [9] Miika Reili. Kaatopaikkakaasun talteenottojärjestelmän toimivuus. Master's thesis Jyväskylän ammattikorkeakoulu (2009).
- [10] R. Rautenbacha ja K. Welsch. Treatment of landfill gas by gas permeation: Pilot plant results and comparison with alternative uses. *Gas Separation & Purification* **7**(1), 107–118 (1993).
- [11] Charlotte Scheutz, Hans Mosbæk ja Peter Kjeldsen. Attenuation of methane and volatile organic compounds in landfill soil covers. *Environmental Quality* **33**(1), 61–71 (2004).
- [12] Nicolas Abatzoglou ja Steve Boivin. A review of biogas purification processes. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* **3**(1), 42–71 (2009).
- [13] Margareta Persson. Evaluation of upgrading techniques for biogas. Technical report Swedish Gas Center (2003).
- [14] Työterveyslaitos (2010). <http://www.ttl.fi/internet/ova/>, 15.1.2010.
- [15] Jerry Huhghes Martin II. A new method to evaluate hydrogen sulfide removal from biogas. Master's thesis North Carolina State University (2008).
- [16] R. Dewil, L. Appels ja J. Baeyens. Energy use of biogas hampered by the presence of siloxanes. *Energy Conversion & Management* **47**(13-14), 1711–1722 (2006).
- [17] Toru Matsui ja Shigeru Imamura. Removal of siloxane from digestion gas of sewage sludge. *Bioresource Technology* **101**(1), S29–S32 (2010).
- [18] Charlotte Scheutz, Klaus Winther ja Peter Kjeldsen. Removal of Halogenated Organic Compounds in Landfill Gas by Top Covers Containing Zero-Valent Iron. *Environmental Science Technology* **34**(12), 2557–2563 (2008).
- [19] Scottish Environment Protection Agency. Guidance on gas treatment technologies for landfill gas engines. Technical report Environment Agency (2004).
- [20] Clean Air Technology Center. Nitrogen oxides (NO_x), why and how they are controlled. Technical report EPA (1999).
- [21] A.J. Bruijstens et al. Biogas composition and engine performance, including database and biogas property model. Technical report Biogasmax (2008).
- [22] Lidia Lombardi, Ennio Carnevale ja Andrea Corti. Greenhouse effect reduction and energy recovery from waste landfill. *Energy* **31**(15) (2006).

- [23] C. Saint-Joly, S. Desbois ja J-P. Lotti. Determinant impact of waste collection and composition on anaerobic digestion performance: industrial results. *Water science and technology* **41**(3) (2000).
- [24] A S. Rasi, Veijanen ja J. Rintala. Trace compounds of biogas from different biogas production plants. *Energy* **32**(8) (2007).
- [25] Umberto Desideri, Francesco Di Maria, Daniela Leonardi ja Stefania Proietti. Sanitary landfill energetic potential analysis: a real case study. *Energy Conversion & Management* **44**(12) (2003).
- [26] Ronald J. Spiegel, J. L. Preston ja J. C. Trocciola. Fuel cell operation on landfill gas at penrose power station. *Energy* **24**(8) (1999).
- [27] Ronald J. Spiegel, J. C. Trocciola ja J. L. Preston. Test results for fuel-cell operation on landfill gas. *Energy* **22**(8), 777–786 (1997).
- [28] R. J. Spiegel ja J. L. Preston. Technical assessment of fuel cell operation on landfill gas at the Groton, CT, landfill. *Energy* **28**(5), 397–409 (2003).
- [29] D. A. de la Rosa, A. Velasco, A. Rosas ja T. Volke-Sepúlveda. Total gaseous mercury and volatile organic compounds measurements at five municipal solid waste disposal sites surrounding the Mexico City Metropolitan Area. *Atmospheric Environment* **40** (12), 2079–2088 (2006).
- [30] T. Onargan, K. Kucuk ja M. Polat. An investigation of the presence of methane and other gases at the Uzundere-Izmir solid waste disposal site, Izmir, Turkey. *Waste Management* **23**(8) (2003).
- [31] Faruk Dincer, Mustafa Odabasi ja Aysen Muezzinoglyu. Chemical characterization of odorous gases at a landfill site by gas chromatography-mass spectrometry. *Chromatography A* **1122**(1-2) (2006).
- [32] S. C. Zou, S. C. Lee, C. Y. Chan, K. F. Ho, X. M. Wang, L. Y. Chan ja Z. X. Zhang. Characterization of ambient volatile organic compounds at a landfill site in Guangzhou, South China. *Chemosphere* **51**(9), 1015–1022 (2003).
- [33] Ki-Hyun Kim, Zang-Ho Shon, Min-Young Kim, Young Sunwoo, Eui-Chan Jeon ja J.-H. Hong. Major aromatic VOC in the ambient air in the proximity of an urban landfill facility. *Journal of Hazardous Materials* **150**(3), 754–764 (2008).
- [34] Ki-Hyun Kim, Ye-Jin Choi, Young Sunwoo, Eui-Chan Jeon ja J. H. Hong. The emissions of major aromatic VOC as landfill gas from urban landfill sites in Korea. *Environmental Monitoring and Assessment* **118**(1-3), 407–422 (2006).
- [35] Ho-Chul Shin, Jin-Won Park, Kwinam Park ja Ho-Cheol Song. Removal characteristics of trace compounds of landfill gas by activated carbon adsorption. *Environmental Pollution* **119**(2), 227–236 (2002).
- [36] Joan Carles Bruno, Víctor Ortega-López ja Alberto Coronas. Integration of absorption cooling systems into micro gas turbine trigeneration systems using biogas: Case study of a sewage treatment plant. *Applied Energy* **86**(6), 837–847 (2009).
- [37] F. Osorio ja J. Torres. Biogas purification from anaerobic digestion in a wastewater treatment plant for biofuel production. *Renewable Energy* **34**(10) (2009).
- [38] J. Van herle, F. Maréchal, S. Leuenberger, Y. Membrez, O. Bucheli ja D. Favrat. Process flow model of solid oxide fuel cell system supplied with sewage biogas. *Journal of Power Sources* **131**(1-2), 127–141 (2004).
- [39] J. Van herle, F. Maréchal, S. Leuenberger ja D. Favrat. Energy balance model of a sofc cogenerator operated with biogas. *Journal of Power Sources* **118**(1-2), 375–383 (2003).
- [40] Gurdeep Rastogi, Dilip R. Ranade, Tulshiram Y. Yeole, Milind S. Patole ja Yogesh S. Shouche. Investigation of methanogen population structure in biogas reactor by mo-

- lecular characterization of methyl-coenzyme M reductase A (mcrA) genes. *Bioresource Technology* **99**(13), 5317–5326 (2008).
- [41] R. S. Khoiyangbam, Sushil Kumar, M. C. Jain, Navindu Gupta, Arun Kumar ja Vinod Kumar. Methane emission from fixed dome biogas plants in hilly and plain regions of northern India. *Bioresource Technology* **95**(1), 35–39 (2004).
- [42] Roberto Bove ja Piero Lunghi. Electric power generation from landfill gas using traditional and innovative technologies. *Energy Conversion & Management* **47**(11-12) (2006).
- [43] Catherine E. Housecroft ja Edwin C. Constable. *Chemistry, 2nd Edition*. Pearson Education (2002).
- [44] Dieter Deublein ja Angelika Steinhauser. *Biogas from Waste and Renewable Resources: An Introduction*. Wiley-VCH (2008).
- [45] Huseni A. Rangwala. Absorption of carbon dioxide into aqueous solutions using hollow fiber membrane contactors. *Journal of Membrane Science* **112**(2), 229–240 (1996).
- [46] S.S. Kapdi, V.K. Vijay, S.K. Rajesh ja Rajendra Prasad. Biogas scrubbing, compression and storage: perspective and prospectus in Indian context. *Renewable Energy* **30**(8) (2005).
- [47] Jeffrey Pierce ja Ed Wheless. Siloxanes in landfill and digester gas update. Teoksessa *SWANA 27th LFG Conference*. SCS Engineers (2004).
- [48] Franco Tassi, Giordano Montegrossi, Orlando Vaselli, Caterina Liccioli, Sandro Moretti ja Barbara Nisi. Degradation of c2-c15 volatile organic compounds in a landfill cover soil. *Science of The Total Environment* **407**(15), 4513–4525 (2000).
- [49] C. W. Emerson. Laboratory and field screening strategies for measuring volatile organic compounds in landfill gas. *Journal of Environmental Management* **57**(3), 155–164 (1999).
- [50] R. Rajagopal ja Ping-Chi Li. Comparison of two screening methods for the detection of volatile organic compounds in ground water. *Journal of Chemometrics* **5**(3), 321–331 (1990).
- [51] Marja-Liisa Riekkola ja Tuulia Hyötyläinen. *Kolonnikromatografia ja kapillaarielektromigraatiotekniikat, 2. painos*. Helsingin yliopiston analyttisen kemian laboratorio (2002).
- [52] U.S. Environmental Protection Agency. Compendium of methods for the determination of toxic organic compounds in ambient air (1999).
- [53] LabCompare (2010). <http://www.labcompare.com/>, 18.2.2010.
- [54] T. Parker, J. Dottridge ja S. Kelly. Investigation of the composition and emissions of trace components in landfill gas. Technical report Komex (2002). R&D Technical Report P1-438/TR.
- [55] Fulton G. Kitson, Barbara S. Larsen ja Charles N. McEwen. *Gas Chromatography and Mass Spectrometry, a practical guide*. Academic Press (2002).
- [56] Chromatography Techniques (2010). <http://www.laboratoryequipment.com/>, 18.2.2010.
- [57] E. Davoli, M. L. Gangai, L. Morselli ja D. Tonelli. Characterisation of odorants emissions from landfills by SPME and GC/MS. *Chemosphere* **51**(5), 357–368 (2003).
- [58] Supelco. Solid Phase Microextraction: Theory and optimization of conditions (1998). Bulletin 923.
- [59] Teresa A. P. Rocha-Santos, Maria Teresa S. R. Gomes, Armando Costa Duarte ja João A. B. Pereira Oliveira. A gas chromatography-quartz crystal microbalance for speciation of sulfur compounds in landfill gas. *Environmental Monitoring* **2**, 277 (2000).

- [60] Teresa A. P. Rocha-Santos, Armando Costa Duarte ja João A. B. Pereira Oliveira. A gas chromatography quartz crystal microbalance for speciation of nitroaromatic compounds in landfill gas. *Environmental Monitoring* **54**(2), 383–388 (2001).
- [61] Patty Feist. *Handbook for Organic Chemistry Lab*. University of Colorado (2002).
- [62] M. R. Allen, A. Braithwaite ja C. C. Hills. Analysis of the trace Volatile Organic Compounds in landfill gas using automated thermal desorption gas chromatography-mass spectrometry. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* **62**(1), 43–52 (1996).
- [63] M. Schweigkofler ja R. Niessner. Determination of siloxanes and voc in landfill gas and sewage gas by canister sampling and GC-MS/AES analysis. *Environmental Science Technology* **33**(20), 3680–3685 (1999).
- [64] Lab Commerce (2010). <http://www.labcommerce.com/>, 17.2.2010.
- [65] Environmental Equipment & Supply (2010). <http://www.envisupply.com/>, 23.2.2010.
- [66] Sandra Beghi ja Jean-Michel Guillot. Use of poly(ethylene terephthalate) film bag to sample and remove humidity from atmosphere containing volatile organic compounds. *Journal of Chromatography A* **1183**(1-2), 1–5 (2008).
- [67] K.-H. Kim ja M.-Y. Kim. The distributions of BTEX compounds in the ambient atmosphere of the nan-ji-do abandoned landfill site in seoul. *Atmospheric Environment* **36** (14), 2433–2446 (2002).
- [68] Brian d. Eitzer. Emissions of Volatile Organic Chemicals from municipal solid waste composting facilities. *Environmental Science Technology* **29**(4), 896–902 (1995).
- [69] Rafal Borusiewicz ja Janina Zieba-Palus. Comparison of effectiveness of Tenax TA and Carbotrap 300 in concentration of flammable liquids compounds. *Journal of Forensic Sciences* **52**(1), 70–74 (2006).
- [70] M. Statheropoulos, A. Agapiou ja G. Pallis. A study of volatile organic compounds evolved in urban waste disposal bins. *Atmospheric Environment* **39**(26), 4639–4645 (2005).
- [71] IXBT Labs (2010). <http://ixbtlabs.com/articles/peltiercoolers/>, 13.3.2010.
- [72] S. Rasi, J. Lantelä, A. Veijanen ja J. Rintala. Landfill gas upgrading with countercurrent water wash. *Waste Management* **28**(9), 1528–1534 (2007).
- [73] Jussi Lantelä. Kaatopaikkakaasun puhdistaminen liikennepolttoaineeksi vastavirtavesiabsorptiolla. Master's thesis Jyväskylän yliopisto (2007).
- [74] Dräger Safety AG & Co. KGaA. Dräger-tubes & cms-handbook 15th edition (2008).
- [75] Åsa Tynell, Gunnar Börjesson ja Margareta Persson. Microbial growth on pall rings. *Applied Biochemistry and Biotechnology* **141**(2-3), 299–319 (2007).