



Vaasan yliopisto
UNIVERSITY OF VAASA

Venla Sirviö

Märkähiillon mahdollisuudet

Tekniikan ja innovaatiojohtamisen yksikkö
Diplomi-insinöörin tutkinto
Energiatekniikka

Vaasa 2023

VAASAN YLIOPISTO**Tekniikan ja innovaatiojohtamisen yksikkö**

Tekijä:	Venla Sirviö		
Tutkielman nimi:	Märkähiillon mahdollisuudet		
Tutkinto:	Diplomi-insinöörin tutkinto		
Oppiaine:	Energiatekniikka		
Työn ohjaajat:	Carolin Nuortila Seppo Niemi		
Valmistumisvuosi:	2023	Sivumäärä:	34

TIIVISTELMÄ:

Biokaasureaktorin jälkeinen mädäte soveltuu märkähiillon syötteeksi, sillä HTC-reaktorissa käytetään kosteita syötteitä. Tämän diplomityön tavoitteena oli selvittää märkähiillon mahdollisuuksia laboratoriokokein sekä kirjallisuuskatsauksena. Laboratoriotyössä tutkittiin biokaasureaktorin jälkeistä mädätettä. Tästä mädätteestä mitattiin muun muassa kokonaistypen ja -fosforin määrä.

Laboratoriotutkimuksissa kokonaisfosforin arvoksi saatiin 4,4 mg/l. COD-testille saatiin arvoksi noin 1800–1830 mg/l. Ammoniumin määräksi saatiin noin 510–753 mg/l. Fosfaatin määrä liuoksessa oli 9,0 mg/l.

Tässä työssä saatuja laboratorioarvoja pitää seuraavaksi verrata HTC-reaktorin jälkeisen fraktioiden arvoihin, jotta saadaan tarkka käsitys siitä, mitä märkähiilossa tapahtuu. Märkähiilossa syntyvä HTC-hiili soveltuu poltettavaksi, mutta sen sisältämien ravinteiden vuoksi sillä on potentiaalia myös maanparannusaineeksi tulevaisuudessa. Tarvitaan pitkän aikavälin tutkimuksia ja seuranta, jotta tiedetään, miten HTC-hiili toimisi käytännössä maanparannusaineena.

AVAINSANAT: märkähiilto, biokaasureaktori, HTC-hiili, jätevesiliete, hydrohiili

UNIVERSITY OF VAASA**School of Technology and Innovations**

Author: Venla Sirviö
Title of the Thesis: Märkähiillon mahdollisuudet
Degree: Master of Science
Programme: Energy Technology
Supervisors: Carolin Nuortila
Seppo Niemi
Year: 2023 **Pages:** 34

ABSTRACT:

The digestate after the biogas reactor is suitable as feed for hydrothermal carbonization (HTC), as wet feed is used in the HTC reactor. The goal of this diploma thesis was to find out the possibilities of hydrothermal carbonization through laboratory experiments and a literature review. The laboratory work examined the digestate after the biogas reactor. Among other things, the amount of total nitrogen and phosphorus was measured from this digestate.

In laboratory studies, the value of total phosphorus was 4.4 mg/l. The value for the COD test was approximately 1800–1830 mg/l. The amount of ammonium was approximately 510–753 mg/l. The amount of phosphate in the solution was 9.0 mg/l.

Next, the laboratory values obtained in this work must be compared with the values of the fractions after the HTC reactor in order to get an accurate understanding of what is happening in the hydrothermal carbonization. The hydrochar produced in hydrothermal carbonization is suitable for burning, but due to the nutrients it contains, it also has potential as a soil conditioner in the future. Long-term studies and monitoring are needed to know how hydrochar would work in practice as a soil conditioner.

KEYWORDS: hydrothermal carbonization, biogas reactor, sewage sludge, hydrochar

Sisällys

1	Johdanto	6
2	HTC-prosessi eli märkähiilto	8
2.1	Prosessin kuvaus	8
2.2	HTC-prosessin kemia	8
2.3	Lopputuotteet	9
3	HTC-hiili	11
3.1	HTC-prosessin markkinamahdollisuudet	11
3.2	Märkähiillon ympäristövaikutukset	13
3.3	HTC-hiilen käyttömahdollisuudet tulevaisuudessa	13
4	Biokaasureaktorin mädätteen laboratoriotutkimus	16
4.1	Esivalmistelut	16
4.2	COD-testi	19
4.3	Kokonaistypen määrittäminen	20
4.4	Kokonaisfosforin ja fosfaatin määrittäminen	21
4.5	Ammoniumin määrittäminen	23
5	Tulokset	25
6	Pohdinta	28
7	Johtopäätökset	30
8	Yhteenveto	31
	Lähteet	32

Lyhenteet

HHV engl. higher heating value, ylempi lämpöarvo

LHV engl. lower heating value, alempi eli tehollinen lämpöarvo

HTC engl. hydrothermal carbonization, HTC-prosessi tai märkähiilto

PAH polysykliset aromaattiset hiilivedyt, ovat usein karsinogenejä

1 Johdanto

Suomen lainsäädännön mukaan luonnonvarojen kestävää käyttöä tulee edistää. Tärkeintä olisi, ettei jätettä synny ollenkaan, mutta näin käy usein väistämättä, jolloin jätteen kierrättäminen tai uudelleenkäyttö on priorisoitava. (Ympäristöministeriö, 2022) Märkähiilto tarjoaa tähän uudenlaisen mahdollisuuden käsitellä orgaanisia jakeita, sillä siinä prosessiin syötettävä tuote voi olla hyvinkin kosteaa, eikä sitä tarvitse kuivata ennen reaktoria. Märkähiilto- eli HTC-prosessissa (engl. hydrothermal carbonization), reaktoriin syötetään kosteaa lähtöainetta, ja usean tunnin kuluttua saadaan kiinteä-, kaasu-, sekä nestefraktio. Näistä jatkohyödyntämisen kannalta mielenkiintoinen on kiinteä tuote eli HTC-hiili. Tätä kiinteää fraktiota kutsutaan virheellisesti myös usein biohiileksi (engl. biochar), vaikka kyseessä ei ole sama tuote, kun HTC-hiili. Suomen jätelaki ei tunne vielä HTC-hiiltä, joten sen käyttö maataloudessa tai polttoaineena on rajoitettua. (Pöyry, 2019) HTC-prosessilaitoksessa voidaan käyttää lähtöaineena ainakin sellutehtaan jätevesilietettä, yhdyskuntalietettä, biokaasulaitoksen jälkimädätettä, eläinten lantaa sekä kalakasvatusaltaiden pohjalietettä (Veikkolainen, 2022)

Suomessa kerättiin yhdyskuntajätteistä biojätettä 494 279 tonnia vuonna 2020. Tästä suurin osa eli 411 920 tonnia käytettiin kompostointiin ja mädätykseen – loput käytettiin energia- tai materiaalihyödynnykseen ja polttoon. (Tilastokeskus, 2020) Suomessa hyödynnetään jo melko hyvin biojätettä, mutta biokaasureaktorin jälkeiselle mädätysjäännökselle ei ole moniakaan käyttömahdollisuuksia. Yksi mahdollisuus on levittää sitä pelloille lannoitteen tapaan (Motiva Oy, 2013). Biokaasureaktorin mädätysjäännöstä olisi mahdollista hyödyntää muutenkin kuin edellä mainitulla tavalla, sillä HTC-prosessissa biojätettä ei tarvitse kuivata, jolloin energiaa saadaan säästettyä huomattavasti. Suomesta löytyy tutkimuksia märkähiiltoprosessista, mutta niissä syötteenä on useimmiten käytetty jätevesilietettä eikä bioreaktorin mädätysjäännöstä. Näissä kahdessa lietteessä koostumus on erilainen, joten myös lopputuotteen odotetaan olevan ominaisuuksiltaan erilaista.

HTC-prosessia hyödynnetään Suomessa mahdollisesti tulevaisuudessa ainakin Stora Enson tehtaalla Heinolassa. Tällä hetkellä menossa on kokeiluvaihe, joka jatkuu Aluehallintoviraston (AVI:n) päätöksellä ainakin maaliskuuhun 2023. Tämän kokeilun tavoitteena on valmistaa tehtaan lietteestä hiilidioksiditonta biopolttoainetta energiatehokkaasti sekä tutkia mahdollisuutta ottaa lietteestä talteen mm. fosforia ja typpeä. AVI:n päätös mahdollistaa myös uusien syötteiden kokeilun, ja HTC-prosessia tullaan kokeilemaan Heinolan tehtaalla myös mm. hevosenlannalle sekä kaupungin jätevedenpuhdistamon lietteelle. (Aluehallintovirasto, 2021)

Käsillä olevassa diplomityössä tutkittiin HTC-prosessin käyttöä biokaasureaktorin mädätysjäännöksen hyödyntämiseen. Työn tavoitteena oli tutkia mädätysjäännöksen erilaisia ominaisuuksia, kuten typpi- ja fosforipitoisuutta. Laboratoriokokeet suoritettiin Technobothnialla Vaasassa, ja laboratoriossa käytettiin Merck Spectroquant® -testejä.

Tämä diplomityö koostuu kirjallisuuskatsauksesta sekä laboratoriotyöstä. Kirjallisuuskatsauksessa käydään läpi märkähiillon prosessi, ympäristövaikutukset, markkinatilanne sekä käyttömahdollisuudet. Laboratoriotyössä määritettiin biokaasureaktorin jälkimädätteen kokonaistypen, fosfaatin, kokonaisfosforin ja ammoniakkin pitoisuudet sekä tehtiin COD-testi (engl. chemical oxygen demand).

2 HTC-prosessi eli märkähiilto

2.1 Prosessin kuvaus

HTC-prosessi eli suomenkieliseltä nimeltään märkähiilto tai märkäpyrolyysi on prosessi, joka tuottaa HTC-hiiltä useimmiten märästä lähtöaineesta, kuten jätevesilietteestä tai biojätämädätteestä. HTC-hiilen lisäksi syntyy nestefraktio ja kaasufraktio. Kuvassa 1 on esitetty HTC-prosessi kaaviona. Reaktio tapahtuu 180–250 °C lämpötilassa, ja reaktion kesto on yleisesti 2–5 tuntia. Prosessin yksi lupaavimmista puolista on nopeus, sillä pisimmilläänkin HTC-prosessiin kuluu vain 12 tuntia. Lopputuotteena saatu HTC-hiili on hydrofobinen eli vettähylkivä. Lisäksi se on turvallinen varastointiin ja kuljetukseen. Tuotteen ominaisuudet riippuvat kuitenkin lähtöaineen koostumuksesta ja prosessiolosuhteista, joten ne tulee tutkia jokaiselle aineelle ja prosessille erikseen. (Ylivainio, Jermakka, Wikberg & Turtola, 2019)

Liete syötetään ensin reaktoriin. Tällöin sen kiintoainepitoisuus on noin 10 %. Jos liete on kuivattu, se tulee laimentaa ennen reaktoriin syöttöä (Pöyry, 2019). Reaktori on lähes poikkeuksetta tilavuudeltaan vakio (Ylivainio, Jermakka, Wikberg & Turtola, 2019). HTC-prosessin jälkeen liete kuivataan ja jatkojalostetaan varastoitavaksi. Usein jatkojalostuksella tarkoitetaan pelletointia, jolloin tuotteet on helppo kuljettaa. (Pöyry, 2019).



Kuva 1. HTC-prosessin yksinkertainen kaavio.

2.2 HTC-prosessin kemia

HTC-prosessi eli märkähiilto on eksoterminen prosessi eli se vapauttaa lämpöä. HTC-prosessin aikana tapahtuu dehydrataatio- ja dekarboksylaatioreaktiot, joiden seurauksena

hapen ja vedyn määrä vähenee. Bioliete alkaa hajota prosessissa hydrolyysin seurauksena, sillä lähtöaineessa olevat selluloosa ja hemiselluloosa reagoivat veden kanssa rikkohen esterij- ja eetterisidokset. (Kosunen, 2015)

HTC-prosessissa hiiltyminen on veden vaikutuksesta nopeaa. Vedellä on prosessissa monta tehtävää, sillä se toimii lämmönsiirtäjänä, lämpövarastona, liuottimena, katalyyttinä ja reagenssina. Lignoselluloosaa sisältävässä biomassassa on epäorgaanisia alkuaineita mm. kalsiumia, magnesiumia, fosforia, kaliumia, rautaa ja natriumia. Nämä epäorgaaniset alkuaineet esiintyvät tuhassa hapen kanssa reagoineina oksideina. Ne aiheuttavat mm. kuonanmuodostumista, likaantumista ja korroosioita, jotka kaikki ovat haitaksi prosessille. HTC-prosessissa tuhkan määrä on kuitenkin rajallinen, sillä siinä muodostuva etikkahappo liuottaa oksideja. Tuhkan massan pienentämisen lisäksi HTC-prosessi kykenee muuttamaan orgaanisen kloorin epäorgaaniseksi. (Kosunen, 2015)

Märkähiillon kemia ei ole kuitenkaan yksinkertaista, sillä prosessin kemialliset reaktiot ovat riippuvaisia mm. lähtöaineen koostumuksesta sekä prosessin lämpötilasta ja ajasta. Biomassa voi prosessissa hajottuaan muodostaa aromaattisia rakenteita. Lisäksi muodostuu hiilidioksidia, kun karboksyyli- ja karbonyyliryhmät hajoavat. (Ylivainio, Jermakka, Wikberg & Turtola, 2019)

2.3 Lopputuotteet

Prosessin tärkeä lopputuote on kiinteä fraktio eli HTC-hiili. Se syntyy kuivauksessa reaktorin jälkeen, ja kuiva-ainepitoisuudeksi saadaan 50–70 %. Kuiva-ainepitoisuus on pienempi kuin syöteliitteessä, sillä osa aineksesta on rejektiveteen sekä kaasuun liuenneena. (Pöyry, 2019) HTC-hiileen sitoutuu raskasmetalleja (Hämäläinen, Kokko, Kinnunen, Hilli, & Rintala, 2021). Näin ollen sen käyttö esimerkiksi maataloudessa on tutkittava tarkasti ja tarkasteltava myös pitkän aikavälin seurauksia, jos maanparannusaineena käytettäisiin HTC-hiiltä (Pöyry, 2019). Toisaalta HTC-hiili voisi toimia metallien adsorbenttina (Ylivainio, Jermakka, Wikberg & Turtola, 2019). Helsingin seudun ympäristöpalvelun teettämän tutkimuksen mukaan PAH-yhdisteet lisääntyvät kiinteässä fraktiossa, kun suo-

ritetaan märkähiilto (Pöyry, 2019). HTC-hiiltä on kuitenkin tutkittu maanparannusaineena, sillä se lisää maan hiilipitoisuutta (Yue, Yao, Lin, Li, & Zhao 2016).

HTC-prosessissa syntyvä kaasufraktio on pääosin hiilidioksidia, eikä fraktiossa ole havaittu merkittäviä määriä epäorgaanisia aineita (Pöyry, 2019). HTC-prosessin taseessa lopputuotteena saadaan kaasua 10–20 %, riippuen prosessin kestosta. Märkähiiltoprosessin lämpötila ei vaikuta merkittävästi kaasufraktion määrään. (Ylivainio, Jermakka, Wikberg & Turtola, 2019)

Nestefraktiota on märkähiillon lopputaseessa noin 15–20 % (Ylivainio, Jermakka, Wikberg & Turtola, 2019). Neste sisältää suuren määrän typpeä, orgaanisia sekä epäorgaanisia aineita. Jos lähtöaineliete on peräisin jätevedenpuhdistamolta, ohjataan lopputuotteen neste takaisin puhdistamolle esikäsittelyn jälkeen. Jos lähtöaineena taas käytetään biojätelietettä, voidaan lopputuotteen neste ohjata biokaasulaitoksen mädättämöön lisäämään biokaasun tuottoa. (Pöyry, 2019) Nestefraktion pH-arvo, koostumus ja hiilihydraattipitoisuus ovat riippuvaisia märkähiillon lähtöaineesta (Gupta, Mahajani & Garg, 2019).

3 HTC-hiili

HTC-hiilen ominaisuudet ovat täysin riippuvaisia märkähiillon syötteestä. Kaatopaikalle hautaamiseen, polttoon tai kompostointiin verrattuna HTC-prosessilla on pienemmät hiilidioksidipäästöt sekä korkeampi energiantuotanto. (Gupta, Mahajani & Garg, 2019) Gupta, Mahajani ja Garg (2019) tutkivat HTC-prosessia ruokajätteelle, koiran ja kanin ruoille sekä paperijätteelle. Paperijätteen käyttäminen märkähiilossa ei onnistunut, sillä lämpötilat olivat liian matalia eikä hiiltyminen päässyt tapahtumaan. Vesifraktion käsittely oli myös ongelmallista, kun paperijätettä käytettiin lähtöaineena, sillä dekantointi ei onnistunut ja neste oli sameaa. Tässä tutkimuksessa he saivat parhaimmillaan energiantalteenottosuhteeksi 2,6, kun lähtöaineena oli ruokajäte. Energiantalteenottosuhteessa HTC-hiilen energiamäärä on jaettu prosessiin kuluneella energialla. HTC-hiilen HHV-arvoksi saatiin 29,6 MJ/kg. Vertailuna esimerkiksi rauduskoivun ylempi lämpöarvo on noin 19,2 MJ/kg (Nurmi, 1993).

3.1 HTC-prosessin markkinamahdollisuudet

Mäki ja muut (2021) tutkivat HTC-hiilen markkinamahdollisuutta paperi- ja sellutehtaan jätelietteestä. Tällä hetkellä liete poltetaan sellaisenaan, ilman käsittelyä. He olettivat, että HTC-hiilen hinta olisi noin 40 €/MWh. Vaikka tähän huomioitaisiin mahdollinen 30 % energiatuki, ei hinta ole vielä kannattava, sillä nykyinen menetelmä on lietteen vedenpoistoon tehokas. Tutkimuksessa arvioitiin, että jos HTC-hiilen hinta nousisi tasolle 58 €/MWh tai tehtaan kokoa kasvatettaisiin, olisi taloudellisesti kannattavaa vaihtaa nykyinen vedenpoistomenetelmä HTC-prosessiin.

Keskikokoisen HTC-prosessilaitoksen, joka käsittelee lietettä 10 000–20 000 t/vuosi, investointikustannukset voivat vaihdella 3,5–10 milj. euron välillä. Kuitenkin toisten arvioiden mukaan investointikustannukset olisivat vain 20–25 €/t. Käyttökustannuksiksi on arvioitu 30–40 €/t. (Pöyry, 2019) Suomen ensimmäinen HTC-laitos Heinolassa on aloittanut koeajot kesällä 2022, joten sen toiminnasta on saatavalla jo kirjallista tietoa (Veikkolainen, 2022).

Märkähiilto on kaupallisena prosessina melko uusi, eikä HTC-laitosten käyttöönotto ole aivan ongelmatonta. Heinolan HTC-laitoksella on tehty koeajoja kaupungin jätevesilietteellä sekä paperitehtaan lietteillä. Käytettävän lähtöaineen mukaan riskit ovat erilaiset, ja yhdyskuntalietteellä ajettaessa on huomioitava biologiset riskitekijät, kuten infektiovaara. Heinolan HTC-laitoksessa testeissä tehtaan lietettä käyttäessä saavutettiin 14 % kuiva-ainepitoisuus. Kun käytettiin yhdyskuntalietettä, kuiva-ainepitoisuus oli 27 %. Yhdyskuntaliete käyttäytyi prosessin aikana eri tavalla kuin tehtaan liete. Yhdyskuntaliete paloi kiinni komponentteihin lämpötilan ja paineen ollessa korkealla sekä aiheutti tukoksia. (Veikkolainen, 2022) Märkähiilto hakee vielä paikkaansa markkinoilla, sillä sen käyttöönotto ei ole täysin mutkatonta. Tekniikan vakiintuessa, kysyntäkin todennäköisesti kasvaa.

Koska HTC-hiili on melko uusi tuote, ei sille oikein löydy tarkkaa markkinahintaa. Useissa lähteissä on käytetty biohiilen hintaa ilmeisesti olettaen HTC-hiilen vastaavaan ominaisuuksiltaan biohiiltä. Biohiilen hinta vaihtelee jopa välillä 0,6 \$/kg – 13,48 \$/kg, mutta keskimääräinen hinta on 3,08 \$/kg (Jirka & Tomlinson, 2015). Nyström (2016) arvioi omassa diplomityössään HTC-hiilen hinnaksi 0,6 €/kg.

Märkähiillon ei katsota olevan vielä kannattava menetelmä Saksassa, sillä prosessista ei ole tarpeeksi tietoa pitkältä aikaväliltä, ja nestemäisten sivutuotteiden käsittely on kallista. Fosforin talteenoton kehittyessä märkähiillosta voisi tulla kannattavampi menetelmä, sillä tuotetta saataisiin mahdollisesti myytyä eteenpäin. Lisäksi HTC-hiilen myyntiä tulisi kehittää, jotta märkähiillon kustannuksia saataisiin pienennetyksi. Märkähiilto saataisiin entistä kannattavammaksi, jos muutkin ravinteet saataisiin myyntiin. HTC-laitoksen hukkalämmön hyötykäyttö olisi ekologista, mutta myös taloudellista. (Reißmann, Thrän, Blöhse & Bezama, 2020) Suomessa HTC-hiili luokitellaan tällä hetkellä jätteeksi. (Mäki ja muut 2021).

3.2 Märkähiillon ympäristövaikutukset

Mäki ja muut (2021) toivat esille tutkimuksessaan, että märkähiillo tuottaa 77 % vähemmän kasvihuonekaasuja kuin sellu- ja paperitehtaan perinteinen jätelietteen kuivaus- ja käsittelymenetelmä.

HTC-prosessin kaasut voivat aiheuttaa hajuhaittoja. Niitä voidaan ehkäistä lauhdutuksella ja vesipesurilla, joiden avulla saadaan poistettua orgaaninen aine. Myös vesifraktiossa voi olla hajuhaittoja kuljetuksen ja varastoinnin aikana. Melua ja tärinää voi lisäksi esiintyä. (Pöyry, 2019)

Sellutehtaan HTC-prosessissa kaasut käsitellään kolmessa vaiheessa. Ensimmäisen vaiheen aikana kaasua lauhdutetaan ja hapottomien yhdisteiden määrä vähenee. Toinen vaihe on kaasujen pesu vesisumun avulla. Näin kaasusta poistuu kiintoainetta. Kolmannen vaiheen tarkoituksena on poistaa kaasusta happamat yhdisteet. (Veikkolainen, 2022)

3.3 HTC-hiilen käyttömahdollisuudet tulevaisuudessa

Taulukossa 1 on listattuna erilaisten tutkimusten lähtöaineiden ominaisuuksia sekä märkähiillon jälkeisen HTC-hiilen ominaisuuksia. Hämäläinen, Kokko, Kinnunen, Hilli, & Rintala, (2021) tutkimuksen mukaan HHV-arvo ei kasva juurikaan märkähiillon seurauksena. Syötteenä käytetyssä mädätteessä on noin kolme prosenttia sekä typpeä että fosforia. HTC-hiilessä fosforia on 3,74–5,07 % ja typpeä 2,14–2,58 %. Cao ja muut (2019) toteavat tutkimuksessaan HHV-arvon kasvavan, kun syötteenä käytettiin lehmänlantaa. Kun samassa tutkimuksessa käytettiin syötteenä orgaanista kotitalousjätettä, HHV-arvo laski hieman märkähiillon seurauksena. Orgaanisessa kotitalousjätteessä oli fosforia 3,9 mg/g ja typpeä 1,9 %. Märkähiillon jälkeisestä HTC-hiilestä, kun syötteenä käytettiin kyseistä orgaanista kotitalousjätettä, saatiin typelle määräksi 1,5–2,0 %. Tutkimuksessa käytetyssä lehmänlannassa oli fosforia 7,1 mg/g ja typpeä 2,0 %. Tästä syöttestä tuotetussa HTC-hiilessä oli typpeä 2,1-3,3 %, riippuen prosessin lämpötilasta ja kestosta.

Taulukko 1. Eri tutkimusten yhteenveto

Lähde	Mitä fraktiota tutkittiin?	HHV	Kokonaisfosfori (P)	Kokonaistyyppi (N)
Hämäläinen A. ja muut (2021)	Märkähiillon syötettä, tässä tapauksessa bio-kaasulaitoksen suodatettu mädäte.	11,90 MJ/kg	3,15 %	3,10 %
Sama kuin yllä. (Hämäläinen A. ja muut 2021)	HTC-hiiltä.	11,35–12,90 MJ/kg	3,74–5,07 %	2,14–2,58 %
Cao, Z. ja muut (2019)	Syötettä eli tässä tapauksessa orgaanista kotitalousjätettä	13,4 MJ/kg	3,9 mg/g	1,9 %
Sama kuin yllä: (Cao, Z. ja muut 2019).	Syötettä eli tässä tapauksessa lehmänlantaa	17,0 MJ/kg	7,1 mg/g	2,0 %
Sama kuin yllä: (Cao, Z. ja muut 2019).	HTC-hiili, kun syötteen oli orgaaninen kotitalousjäte	11,9–13,4 MJ/kg	Ei tiedossa	1,5–2,0 %
Sama kuin yllä: (Cao, Z. ja muut 2019).	HTC-hiili, kun lähtöaineena oli lehmänlanta	17,1–20,7 MJ/kg	Ei tiedossa	2,1–3,3 %

Joidenkin tutkimusten mukaan HTC-prosessi nostaa tuotteen HHV-arvoa. Esimerkiksi Gupta, Mahajani & Garg (2020) tutkivat HTC-prosessia käyttäen ruokajätettä lähtöai-

neena. Lähtöaineen HHV oli 15,1 MJ/kg, mutta HTC-prosessin jälkeen HHV:ksi saatiin noin 29 MJ/kg. Arvot vaihtelivat hieman prosessin lämpötilan ja ajan mukaan. Samat henkilöt (Gupta, Mahajani & Garg) tutkivat vuonna 2021 HTC-prosessia käyttäen lähtöaineena mehujätettä eli esimerkiksi hedelmän kuoria. Tässä tutkimuksessa alkutilanteen HHV oli 15,9 MJ/kg. Mutta märkähiillon jälkeen tuotteen HHV oli korkeimmillaan 23,6 MJ/kg, kun HTC-reaktion kesto oli viisi tuntia. Kun reaktion kesto oli yksi tunti, oli HHV 21,2 MJ/kg ja kolmen tunnin kestoisena HHV:ksi saatiin 21,5 MJ/kg, eli ero ei tässä ollut kovinkaan merkittävä. Näiden tutkimuksien perusteella voidaan olettaa lämpöarvon kasvavan HTC-reaktion vuoksi. Koska HHV-arvo nousee, voisi HTC-hiili toimia polttolaitoksissa polttoaineena. HHV on todennäköisesti riippuvainen syöteaineesta, joten lähtöainekohtaiset tutkimuksen ovat tarpeen.

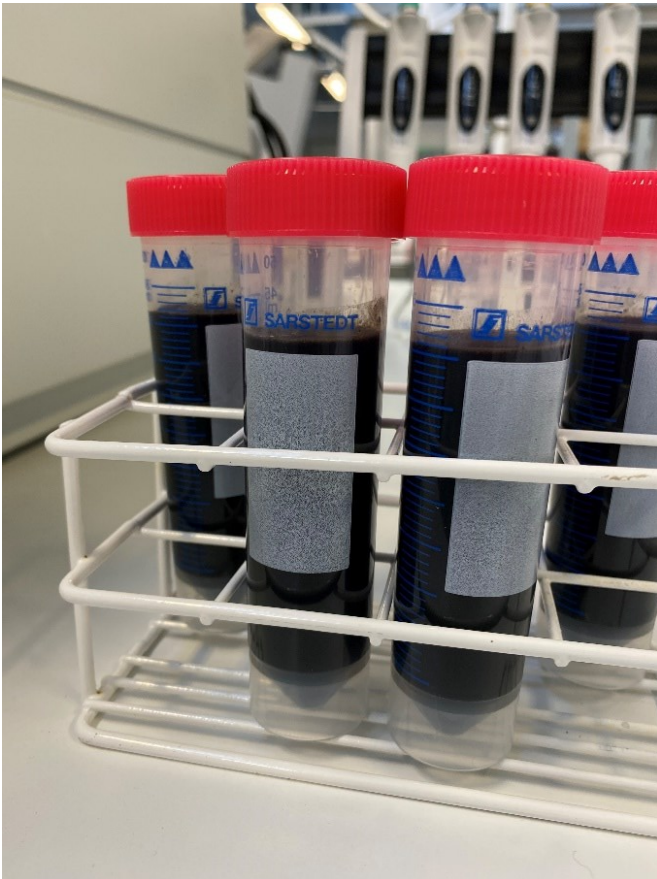
HTC-hiiltä voisi mahdollisesti käyttää tulevaisuudessa maanparannusaineena ravinnepöyhässä maaperässä (AVA-CO₂, 2010). En ole kuitenkaan löytänyt yhtään konkreettista yritystä, joka myisi HTC-prosessilla valmistettua hiiltä. Useita tutkimuksia on yritysten mukaan käynnissä, mutta mitään konkreettista tuotetta maanparannusaineeksi ei ole saatavilla. EU on rahoittanut HTCcycle-yrityksen sellaista HTC-laitteiston tutkimusprojektiä, jossa selvitettiin fosfaatin talteenottoa jätevesilietteestä sekä raskasmetallien absorptiota. Tästä selvityksestä ei löytynyt selkeitä tuloksia siitä, onnistuiko fosfaatin talteenotto tai raskasmetallien absorptio. (EU, 2020)

Märkähiillolla tuotetusta HTC-hiilestä voitaisiin hyödyntää maatalouteen 350 tonnia fosforia, kun syötteenä oli kuuden Turun alueen jätevesipuhdistamon jätevesiliete. Samassa tutkimuksessa todettiin, että jos HTC-laitos sijoitettaisiin biokaasulaitoksen yhteyteen, kasvaisi biokaasun tuotanto viisi prosenttia vuodessa. Lisäksi ammoniakkin talteenotto kasvaisi 25 %. (Hämäläinen, Kokko, Kinnunen, Hilli, & Rintala, 2021)

4 Biokaasureaktorin mädätteen laboratoriotutkimus

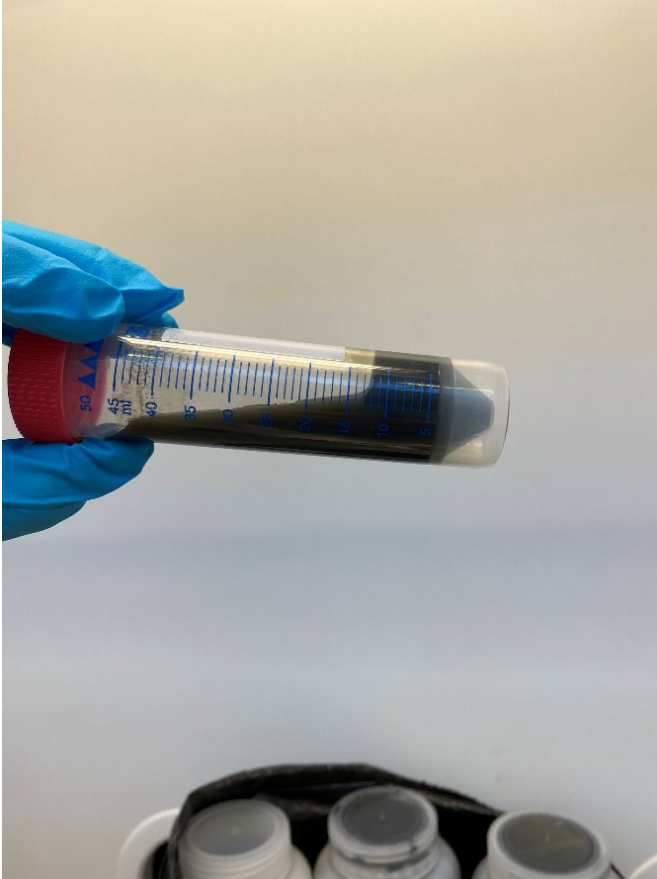
4.1 Esivalmistelut

Työryhmämme tutki Technobothnian laboratoriossa erään biokaasureaktorin jälkeistä mädätettä. Mädäte valmisteltiin tutkimuksiin käyttämällä sentrifugia ja suodattamalla eri kokoisilla suotimilla. Kuvasta 2 nähdään, että käsittelemätön tuote oli sakeaa ja tummaa. Näyte on jaettu neljään, tilavuudeltaan 40 ml sentrifugiputkiin.



Kuva 2. Näyte ennen käsittelyä.

Kuvassa 3 on näyte ensimmäisen sentrifugin jälkeen. Mädäte oli ensimmäisellä kerralla sentrifugissa kuusi minuuttia, ja kiinteästä aineksesta saatiin erottumaan hieman nestettä. Näyte käytettiin toisen kerran sentrifugissa ja tälläkin kertaa kuusi minuuttia.



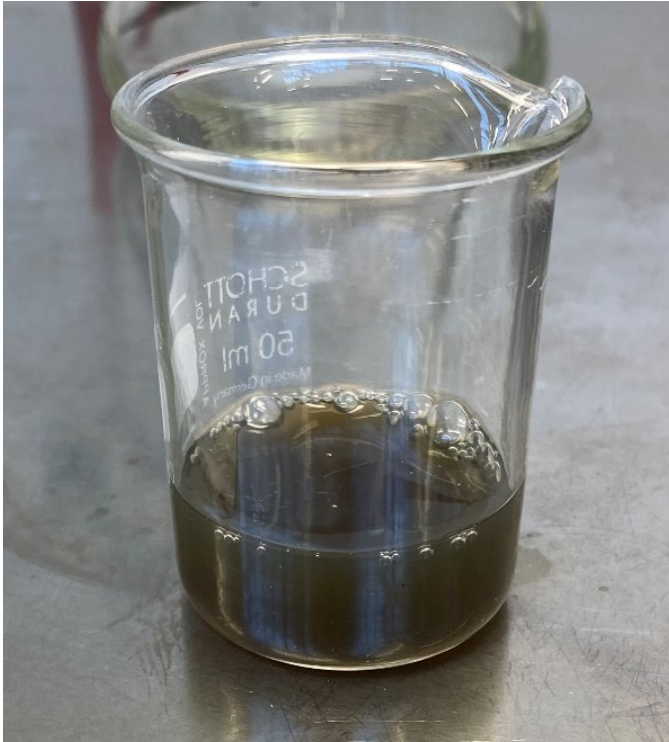
Kuva 3. Näyte ensimmäisen sentrifugikerran jälkeen.

Seuraavaksi tarkoituksena oli suodattaa tuote 0,45 μm suodattimen läpi, mutta näyte oli edelleen liian sakeaa, eikä suodatus onnistunut. Kokeiltiin myös 8 μm suuruisella suotimella, mutta tämä osoittautui liian väljäksi. Kokeilujen jälkeen havaittiin, että toimivin tapa oli suodattaa 3 μm suotimella. Tämä koko päästi nestettä lävitse ilman, että kiinteää ainesta joutui imupulloon. Kuvassa 4 on suodatuslaitteisto, kun suodatusta on kulunut muutama minuutti ja nestettä on kertynyt hieman pullon pohjalle.



Kuva 4. Suodatus 3 μm suodatinta käyttäen.

Näyte suodatettiin kolme kertaa 3 μm suodatinta käyttäen ja tämän jälkeen 1,5 μm suodattimella käyttäen viisi kertaa, ja lopulta seos oli tarpeeksi nestemäistä, jotta pystyimme suodattamaan sen myös 0,45 μm suodattimella. Kuvassa 5 on näyte kolmen 3 μm suodatuskerran jälkeen. Näyte on selkeästi kirkkaampaa ja nestemäisempää kuin esimerkiksi kuvassa 3. Kuvassa 6 keskellä oleva keltainen näyte on saatu suodattamalla näyte 0,45 μm suotimen läpi. Tehtiin kolme erilaista erää – yksi näyte oli laimentamaton, toinen laimennettiin suhteessa 1 osa näytettä, 9 osaa vettä, ja kolmas laimennettiin suhteessa 1 osa näytettä, 19 osaa vettä.



Kuva 5. Näyte kolmen suodatuskerran jälkeen.



Kuva 6. Näyte onnistuneen 0,45 µm suodatuksen jälkeen.

4.2 COD-testi

Suodatetuille näytteille tehtiin ensin COD-testi. COD-testillä mitataan hapen määrää, joka tarvitaan vedessä olevien orgaanisten materiaalien ja epäorgaanisten materiaalien kemialliseen hapettamiseen. Tätä varten laitettiin ensin näytettä kolmeen koeputkeen niin, että kahdessa koeputkessa oli molemmissa 2 ml 1:9-suhteista näytettä ja yhdessä koeputkessa 2 ml 1:19-suhteista näytettä. Koeputket asetettiin 148 °C lämpöhauteeseen

kahden tunnin ajaksi. Kuvassa 7 on COD-testin koeputket (Spectroquant®), kun niihin jokaiseen on lisätty 2 ml näytettä.



Kuva 7. COD-testin koeputket.

Kun koeputket olivat olleet lämpöhauteessa kaksi tuntia, ne nostettiin jäähtymään. Kymmenen minuutin jäähtymisen jälkeen koeputkia käännettiin, jotta näyte oli sekoittunut mahdollisimman tasaisesti. Kun näytteet olivat jäähtyneet huoneenlämpöiseksi, ne laitettiin spektrofotometriin.

Ennen spektrofotometriä jokainen koeputki puhdistettiin liinalla ja niitä käsiteltiin vain käsinein, jotta spektrofotometriin laitettaessa kontaminaation riski olisi mahdollisimman pieni. Lisäksi noudatettiin yleistä varovaisuutta, ja kaikki vaiheet tehtiin vetokaapissa.

4.3 Kokonaistypen määrittäminen

Toisena kokeen tarkoitus oli tutkia kokonaistypen määrää näytteessä. Tätä varten laitoimme kahteen tyhjään koeputkeen 1:9-suhteella laimennettua näytettä ja kolmanteen koeputkeen NaNO_3 -liuosta, joka toimi kontrollina ja sen tiedettiin sisältävän tyyppiä 98 mg/l. Jokaiseen koeputkeen tuli 1 ml valittua näytettä. Koeputkiin lisättiin tämän jälkeen 9 ml vettä ja sekoitettiin. Kolmantena ainesosana koeputkiin laitettiin hieman Spectro-

quant[®]-tyypitessä mukana tullutta *Reagent N-1K* -jauhetta, ja sekoitettiin. Lopuksi jokaiseen koeputkeen laitettiin vielä kuusi (6) tippaa *Reagent N-2K* -nestettä. Koeputket laitettiin 120 °C lämpöhauteeseen tunnin ajaksi. Tämän jälkeen niiden annettiin jäähtyä kymmenen minuuttia, minkä jälkeen koeputkia ravisteltiin huolella.

Tämän jälkeen laitettiin jokaisesta koeputkesta 1 ml kolmeen erilliseen Spectroquant[®]-koeputkeen. Jokaiseen koeputkeen lisättiin seuraavaksi *Reagent N-3K* pipetillä 1 ml verran. Reaktioajaksi ohjeessa määriteltiin 10 minuuttia, jonka kuluttua koeputket aseteltiin spektrofotometriin. Kuvassa 8 on koeputket juuri ennen spektrofotometriin menoa. Koeputket täytyi puolen tunnin sisään valmistamisesta viedä spektrofotometriin, jotta saatiin tarpeeksi tarkka tulos.



Kuva 8. Koeputket ennen spektrofotometriä.

4.4 Kokonaisfosforin ja fosfaatin määrittäminen

Kokonaisfosforin määrittämistä varten valittiin näytteistä laimentamattoman liuos sekä vertailunesteeksi K_2HPO_4 -liuos, jonka fosforipitoisuudeksi tiedettiin 17,8 mg/l. Mitattiin molempien nesteiden pH-arvot. Kokonaisfosforia määritettäessä oli määritely, että pH-

arvon tulee olla nollan ja kymmenen välillä, jotta tulokset olisivat luotettavia. Biokaasu-reaktorin jälkeiselle mädätysnesteelle saatiin arvoksi 8 sekä vertailunesteelle 7, kun asteikkona oli 1–11.

Otettiin kaksi erillistä Spectroquant®-fosforinmäärityskoeputkea, joista toiseen laitettiin 1 ml laimentamatonta liuosta ja toiseen 1 ml vertailunestettä eli K_2HPO_4 :ta. Laitettiin molempiin koeputkiin yksi annos *P-1K*-reagenttia ja sekoitettiin huolella. Tämän jälkeen koeputket laitettiin 120 °C lämpöhauteeseen puoleksi tunniksi. Kun koeputket oli nostettu pois lämpöhauteesta, niiden annettiin jäähtyä huoneenlämpöiseksi. Molempiin koeputkiin lisättiin viisi tippaa *P-2K*-reagenttia ja sekoitettiin. Lisättiin vielä yksi annos *P-3K*-reagenttia ja sekoitettiin niin kauan, että se oli liuennut kokonaan koeputken nesteeseen. Annettiin tämän jälkeen koeputkien olla viisi minuuttia, jonka jälkeen laitettiin spektrofotometriin tuloksia varten. Kuvassa 9 nähdään koeputket ennen spektrofotometriä. Verrattaessa edellisiin kuviin, huomattavaa on reagenttien aiheuttama sininen väri, joka on K_2HPO_4 -liuoksessa vielä vahvempi kuin mädätteestä tehdystä näytteestä.

Fosfaatti, PO_4 , määritettiin samalla tavalla kuin kokonaisfosfori P, mutta ilman *P-1K*-reagenttia ja lämpöhaudetta. Fosfaattia määritettäessä lisättiin kahteen koeputkeen *P-2K*-reagenttia sekä *P-3K*-reagenttia, ja sekoittamisen jälkeen koeputket asetettiin spektrofotometriin.



Kuva 9. Kokonaisfosforin määrittämisen koeputket.

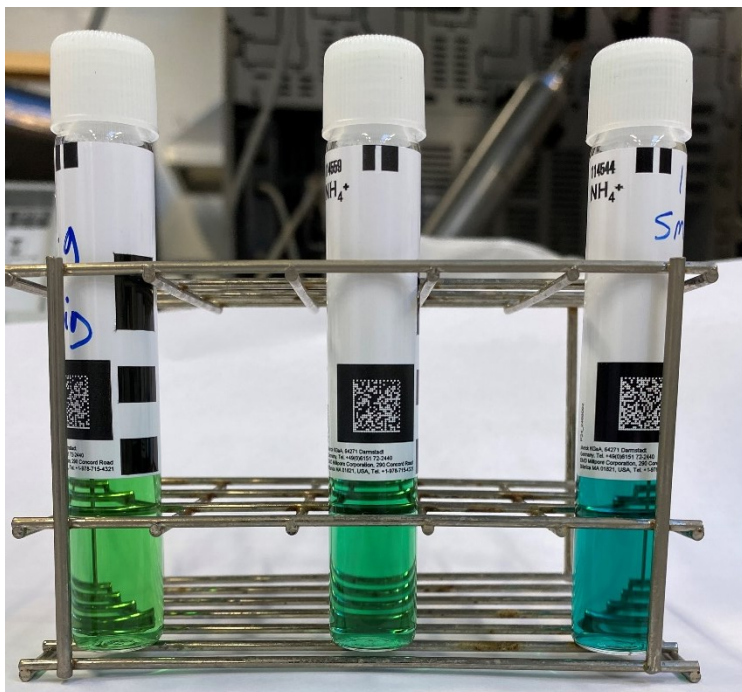
4.5 Ammoniumin määrittäminen

Ammoniumin ($\text{NH}_4\text{-N}$) määrittämistä varten valittiin esivalmistelluista näytteistä 1:9-seos sekä 1:19-seos. Edellistä liuosta varten valittiin Spectroquant®-testi, jonka mitta-alue on 4,0–80,0 mg/l. Tämän oletettiin olevan oikea skaala 1:9-suhteiselle liuokselle. Jälkimmäiselle liuokselle valittiin Spectroquant®-testi, jonka skaala on 0,5–16,0 mg/l. Tätä testiä varten tuli määrittää näytteiden pH-arvot, sillä Spectroquant®:in mukaan mitattavien nesteiden pH:n tulisi olla välillä 4–13. Mittaustemme mukaan 1:9-liuoksen pH arvo oli 8 ja 1:19-liuoksen 7, joten molemmat olivat melko neutraaleja ja osuivat vaaditulle alueelle.

Ensin koe tehtiin 1:9-seoksella. Lisättiin Spectroquant®-koeputkeen valittua liuosta 0,1 ml, minkä jälkeen lisättiin yksi annos $\text{NH}_4\text{-1K}$ -reagenttia. Sekoitettiin huolella, jotta $\text{NH}_4\text{-1K}$ -reagentti liukenesi nesteeseen täysin. Annettiin seistä tämän jälkeen vielä viisi

minuuttia, ennen spektrofotometriin vientiä. Seoksella 1:9 tehtiin kaksi koetta. 1:19-suhteen seoksella yksi. Se oli muuten samanlainen kuin 1:9-suhteella tehty koe, mutta NH_4-1K -reagenttia lisättiin 0,1 ml sijaan 0,5 ml.

Jälkeenpäin huomattiin, että pH-arvot olisi tullut mitata myös NH_4-1K -reagentin lisäämisen jälkeen, jotta voitaisiin olla varmoja kokeen onnistumisesta. pH-arvon tulisi olla Spectroquant® mukaan 11,5–11,8. Jos näyte ei sisältäisi ollenkaan ammoniumia, se muuttuisi NH_4-1K -reagentin lisäämisen myötä keltaiseksi. Kuvasta 10 nähdään kuitenkin, että näytteet olivat vihertäviä, joten alustavasti voitiin olettaa, että näytteet sisälsivät erittäin todennäköisesti ammoniumia, vaikka virallisia tuloksia ei vielä tässä vaiheessa ollut valmiina. Kuvassa vasemmalla ja keskellä on 1:9-liuoksella valmistetut näytteet ja oikealla on 1:19-liuoksella valmistettu näyte.



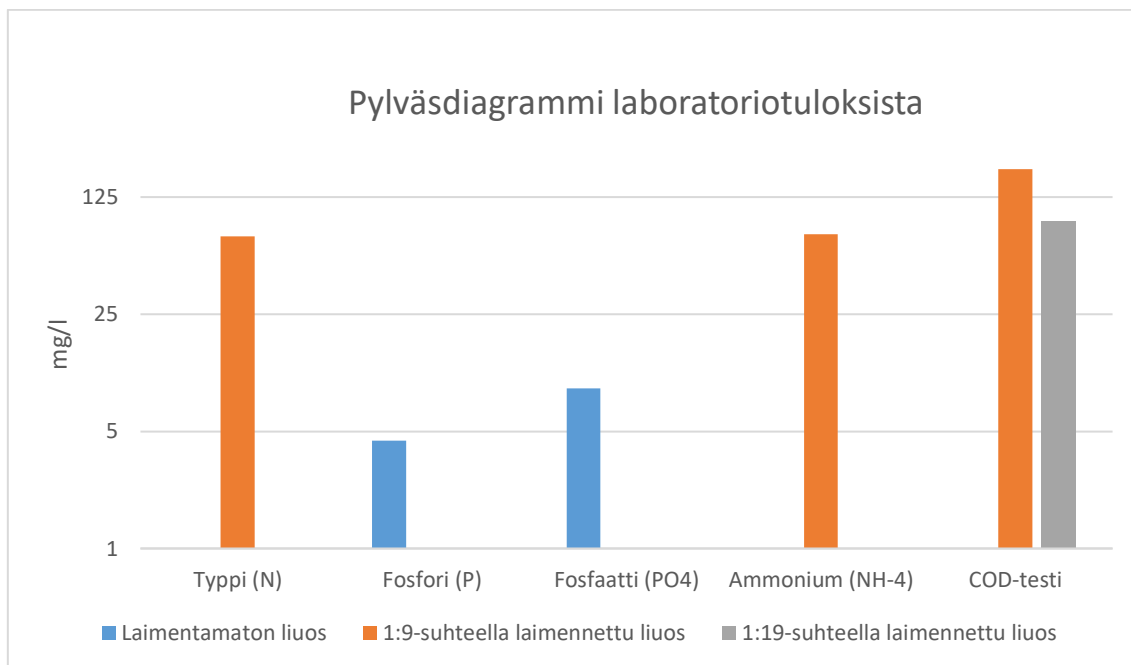
Kuva 10. Ammonium-näytteet ennen spektrofotometriä.

5 Tulokset

Laboratoriomittausten tulokset on esitetty taulukossa 2 sekä kuvassa 11. COD-testi oli muuten onnistunut, mutta toisessa 1:9-näytteellä tehdyssä kokeessa lisätyt kemikaalit eivät olleet lienneet täysin, joten testin tulos ei ole luotettava. Näytteelle 1:9 saatua arvoa 183 mg/l voidaan pitää melko luotettavana, kun sitä verrataan laimeampaan 1:19-suhteella tehtyyn arvoon 90 mg/l.

Taulukko 2. Laboratoriomittausten tulokset.

Testi	Käytetty näyte	Tulos	Huomioita
COD	1:9-suhteella laimennettu liuos	183 mg/l	
COD	1:9-suhteella laimennettu liuos	56 mg/l	Kemikaalit eivät olleet täysin lienneet nesteeseen.
COD	1:19-suhteella laimennettu liuos	90 mg/l	
Kokonaistyyppi (N)	1:9-suhteella laimennettu liuos	59 mg/l	Typen arvot eivät ole tarpeeksi lähellä laskennallista arvoa.
Kokonaistyyppi (N)	1:9-suhteella laimennettu liuos	73 mg/l	
Kokonaistyyppi (N)	NaNO ₃	54 mg/l	
Kokonaisfosfori (P)	1:0 eli laimentamaton liuos	4,4 mg/l	
Kokonaisfosfori (P)	K ₂ HPO ₄	17,8 mg/l	
PO ₄	1:0 eli laimentamaton liuos	9,0 mg/l	
PO ₄	K ₂ HPO ₄	53,9 mg/l	
NH ₄ -N	1:9-suhteella laimennettu liuos	51,0 mg/l	
NH ₄ -N	1:9-suhteella laimennettu liuos	75,3 mg/l	
NH ₄ -N	1:19-suhteella laimennettu liuos	Ei tulosta	Valittu Spectroquant®-pieni paketti antaa suurimmillaan arvon 16,0 mg/l. Arvo oli todennäköisesti kuitenkin yli 16,0 mg/l, eikä tulosta siksi saatu ollenkaan.



Kuva 11. Laboratoriomittausten tulokset pylväsdiagrammina.

Kokonaistypen määrittäminen epäonnistui jollakin tavalla. Laboratoriotyössä on käynyt jokin virhe tai Spectroquant®-testin kemikaalit ovat olleet vanhentuneita. Arvot ovat melko lähellä toisiaan niiden ollessa 1:9-seokselle 59 mg/l ja 73 mg/l, mutta pitoisuuden tulisi laskujen perusteella olla noin 98 mg/l. Kokonaistypelle tulisi tehdä uudet testit, jotta saataisiin luotettavat tulokset.

Laimentamattoman liuoksen kokonaisfosforin määräksi saatiin 4,4 mg/l, kun K₂HPO₄-vertailuliuksen arvo on 17,7 mg/l. Fosfaatin määräksi saatiin laimentamattomassa liuoksessa 9,0 mg/l ja K₂HPO₄-vertailuliuksen fosfaattimäärä oli 53,9 mg/l. Työryhmämme arvio, että nämä testit onnistuivat, sillä määritettyämme moolimassojen avulla fosforin määrän fosfaatissa, arvoksi saatiin 2,935 mg/l. Tämä arvo on pienempi kuin kokonaisfosforin määrä, joten tämä antaa viitettä siitä, että fosfori määrittäminen on onnistunut. Lisäksi laskujen mukaan K₂HPO₄-vertailuliuksen fosforiarvon tulisi olla 17,78 mg/l ja laboratorioskokeessa saatiin tulokseksi 17,7 mg/l, joten päästiin lähelle teoreettista arvoa.

Ammonium saatiin määritettyä 1:9-suhteella laimennetuille näytteille, mutta 1:19-laimennussuhteella laimennetulle ei. Valittavissa oli kaksi Spectroquant®-testiä, jotka kat-

tavat eri pitoisuudet näytteessä. Näytteelle 1:19 valittiin testi, jonka mukaan ammoniumin määrän tulisi olla välillä 0,5–16,0 mg/l. Seokselle 1:9 saatiin ammoniumin määräksi 75,3 mg/l. Kun huomioidaan tämä sekä nesteen väri kuvassa 9, voidaan olettaa että 1:19-liuoksen ammoniummäärä oli yli 16 mg/l. Jos väri olisi ollut keltainen, niin ammoniumia ei olisi ollut näytteessä ollenkaan, jolloin olisi voitu olettaa kokeen epäonnistuneen.

6 Pohdinta

Laboratoriokokeet menivät pääosin onnistuneesti, mutta yhdessä COD-testissä kemikaali ei ollut liuennut kokonaan nesteeseen, joten tätä tulosta ei voi pitää luotettavana. Noin puolet vahvempi liuos antoi karkeasti arvioituna puolet suuremman tuloksen, joten on todennäköistä, että COD-testi onnistui näiden kahden testin osalta. Kokonaistypelle saadut arvot 59 ja 73 ovat melko lähellä toisiaan, mutta teorian perusteella luvun pitäisi olla lähempänä arvoa 98. Laboratoriokokeiden perusteella voidaan kuitenkin todeta, että valitsemamme biokaasureaktorin jälkeinen liete sisältää fosforia ja typpeä, joten mahdollisuuksia maanparannusaineeksi on. On kuitenkin tutkittava, mihin fraktioon nämä aineet sitoutuvat. HTC-hiileen sitoutuessaan ne olisivat helpommin käytettävissä, mutta nestefraktioon sitoutuessaan tämä voisi olla vaikeampaa. Laboratoriokokeita tulisi suorittaa useampi ja eri päivinä, jotta saataisiin varmemmat tulokset. HTC-reaktorin toimissa on laboratoriokokeita suoritettava reaktorin syötteestä sekä märkähiiltoprosessin jälkeen, jotta saadaan tietoa siitä, mitä märkähiilto tarkalleen tekee syöteaineelle.

Märkähiillosta oli suhteellisen haastavaa löytää tietoa. Tieteellisiä artikkeleita laboratoriokokeista oli saatavilla, mutta käytännön toimivuudesta pidemmältä aikaväliltä ei löytynyt tietoa. Märkähiilto on monelta osin lupaava menetelmä – sen seurauksena ylempi lämpöarvo usein kasvaa, fosforia saadaan talteen ja jätevesilietteestä päästään eroon muutenkin kuin sellaisenaan polttamalla. Kiertotalous on yhä tärkeämpi osa tulevaisuutta, joten märkähiilto on tulevaisuudessa yksi potentiaalinen tapa hyödyntää kosteita lietteitä. Tarvitaan kuitenkin pidemmän aikavälin tutkimuksia sekä erityisesti tutkimuksia HTC-hiilen ominaisuuksista, ja sen mahdollisuuksista maanparannusaineena. Tutkimuksia tulisi tehdä erilaisille syöteaineille, jotta voidaan olla varmoja, mitkä syötteet sopivat märkähiiltoon, ja miten märkähiilto vaikuttaa syöteaineeseen.

HTC-hiili sitoi itseensä lääkkeitä useissa tutkimuksissa, joten niiden osalta on tutkittava tarkkaan, onko HTC-hiili soveltuvaa maanparannusaineeksi (Hämäläinen, Kokko, Kinnunen, Hilli, & Rintala, 2021;) (Yue, Yao, Lin, Li, & Zhao, 2016). Tarvitaan myös lainsäädännöllisiä muutoksia, sillä HTC-hiili luokitellaan tällä hetkellä jätteeksi (Mäki ja muut

2021). HTC-hiilestä käytetään kirjallisuudessa ja tutkimuksissa erilaisia nimityksiä kuten ruskohiili ja biohiili, vaikka ne eivät ole sama asia kuin HTC-hiili, engl. *hydrochar*. HTC-hiilen koostumus on riippuvainen märkähiillon syötteestä, sillä syötteenä voidaan käyttää niin paperitehtaan lietettä kuin biokaasureaktorin jälkimädätettä.

Tällä hetkellä ainakaan Euroopasta ei löydy yhtään HTC-laitosta, joka käyttäisi HTC-hiiltä kaupallisesti maanparannusaineena. Märkähiillon taloudellisista mahdollisuuksista on vain kirjallista tietoa tällä hetkellä. Niiden mukaan märkähiilto on taloudellisesti kannattavaa, kunhan HTC-hiili saadaan kaupallistettua esimerkiksi maanparannusaineeksi sen sisältämien ravinteiden vuoksi. Reißmann, Thrän, Blöhse & Bezama (2020) mukaan Saksassa tehdyssä tutkimuksessa märkähiilto ei osoittautunut taloudellisesti kannattavaksi, joten jotain on vielä tehtävä, jotta märkähiillosta saataisiin laajasti käytetty menetelmä.

7 Johtopäätökset

Laboratoriomittausten tuloksista voitiin vetää seuraavat johtopäätökset:

1. Valitun biokaasureaktorin jälkimädäte sisältää typpeä ja fosforia.
2. Biokaasureaktorin jälkimädäte on sakeaa ja vaatii useita suodatuksia.
3. Valitun biokaasureaktorin jälkimädäte soveltui laboratorikokeisiin, ja pH-arvot olivat sallituissa rajoissa.

Saatuja laboratorioarvoja pitää seuraavaksi verrata HTC-reaktorin jälkeisiin fraktioihin, kun näille tehdään samat laboratorikokeet. Näin saadaan enemmän tietoa siitä, mitä märkähiilto tekee valitulle syöteaineelle.

Kirjallisuuskatsauksen perusteella märkähiilto tarvitsee vielä pidemmän aikavälin tutkimuksia. Useat raskasmetallit ja lääkeaineet sitoutuvat HTC-hiileen, joten sen käyttöä maanparannusaineena tulee tutkia tarkemmin, jotta sallitut pitoisuudet eivät ylity.

8 Yhteenveto

Tässä työssä käytiin läpi märkähiilto prosessina sekä tehtiin laboratoriotyö biokaasureaktorin jälkeiselle mädätteelle. Märkähiillossa voidaan käyttää syöttöaineena kostea lietettä, joten syötettä ei tarvitse kuivata ennen prosessia. Jos syötteenä käytetään kuivaainesta, se tulee liottaa ensin veteen. HTC-reaktorista saadaan kiinteä-, neste- sekä kaasufraktio. Kiinteästä fraktiosta voidaan kuivauksen jälkeen tehdä esimerkiksi pellettejä ja varastoida. Tästä fraktiosta käytetään myös nimeä HTC-hiili. HTC-hiiltä ei ole tällä hetkellä myynnissä maanparannusaineeksi Pohjoismaissa, mutta siihen on mahdollisuuksia.

Työssä tutkittiin laboratoriossa biokaasureaktorin jälkeistä mädätettä. COD-testille saatiin arvoksi noin 1800–1830 mg/l. Ammoniumin määräksi saatiin noin 510–753 mg/l. Kokonaistypen määrittämisessä tapahtui jokin virhe, tai kemikaalit olivat vanhentuneet, sillä arvoiksi saatiin 59 mg/l ja 73 mg/l liuokselle, joka laimennettiin suhteella 1:9. Nämä eivät vastaa teoreettista arvoa, joten typen tuloksia ei voi pitää luotettavina. Kokonaisfosforin arvoksi saatiin 4,4 mg/l. Kaikki arvot mitattiin biokaasureaktorin jälkeisestä mädätteestä eli potentiaalisesta HTC-reaktorin syötteestä.

Lähteet

Aluehallintovirasto. (2021). Päätös nro 79/2021. ESAVI/3927/2021

AVA-CO2. (2010). Energy of the future.

Cao, Z., Jung, D., Olszewski M., Arauzo P. & Kruse A. (2019) Hydrothermal carbonization of biogas digestate: Effect of digestate origin and process conditions. *Waste Management* 100, 138–150. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125110>

EU. (2020). Sewage sludge reuse with Phosphate recovery and heavy metal absorption with an innovative HTC technology. <https://doi.org/10.3030/823124>

Gupta, D., S.M., Mahajani, Garg, A. (2019). Effect of hydrothermal carbonization as pretreatment on energy recovery from food and paper wastes. *Bioresource Technology*, numero 285. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121329>.

Gupta, D., S.M., Mahajani, Garg, A. (2020). Investigation on hydrochar and macromolecules recovery opportunities from food waste after hydrothermal carbonization. *Science of The Total Environment*, numero 749. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142294>

Gupta, D., S.M., Mahajani, Garg, A. (2021). Energy Densification of Juice Waste Using Hydrothermal Carbonisation. In: Kalamdhad, A.S. (eds) *Integrated Approaches Towards Solid Waste Management*. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-030-70463-6_16

Hämäläinen A., Kokko M., Kinnunen V., Hilli T., & Rintala J. (2021). Hydrothermal carbonisation of mechanically dewatered digested sewage sludge—Energy and nutrient recovery in centralised biogas plant. *Water Research* 201. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117284>

Jirka, S. & Tomlinson, T. (2015). State of biochar industry 2014. *International Biochar Initiative (IBI)*.

Kosunen, M. (2015). *Biomassapohjaisen aktiivihiilen valmistus hydrotermisellä ja termokemiallisella käsittelyllä*. Pro gradu -tutkielma, Oulun yliopisto, Oulu. urn.fi/URN:NBN:fi:oulu-201609172805

Nurmi, J. (1993). Pienkokoisten puiden maanpäällisen biomassan lämpöarvo. *Acta Forestalia Fennica* 236. 30 s.

Motiva Oy. (2013). Biokaasun tuotanto maatilalla.

Mäki, E., Saastamoinen, H., Melin, K., Matschegg, D., Davidis, B., Spekreijse J., Tselepi, V., Kourkoumpas D-S., Sagani A., & Axegård, P. (2021). *Innovative hydrothermal carbonization (HTC) process for a Nordic pulp and paper mill*. Poster session presented at 29th European Biomass Conference and Exhibition, EUBCE 2021, Virtual, Online.

Nyström, M. (2016). *Mobile biomass HTC-processing unit*. Diplomityö, Aalto yliopisto, Espoo.

Pöyry. (2019). Puhdistamolietteen termiset käsittelymenetelmät ja niiden soveltuvuus Suomeen. Suomen vesilaitosyhdistys ry.

Reißmann, D., Thrän, D., Blöhse, D., & Bezama, A. (2020).

Hydrothermal carbonization for sludge disposal in Germany: A comparative assessment for industrial-scale scenarios in 2030. *Journal of industrial ecology* 25, 720–734. <https://doi.org/10.1111/jiec.13073>

Tilastokeskus. (2020). Jätetilasto. Yhdyskuntajättekertymä 2020.

- Veikkolainen, M. (2022). *HTC-laitoksen käyttöönotto osaksi Stora Enso Heinolan flutingtehtaan jätevesien käsittelyä*. Insinööriyö, Metropolia Ammattikorkeakoulu, Helsinki.
- Yue, Y., Yao, Y., Lin, Q., Li, G., & Zhao, X. (2016). The change of heavy metals fractions during hydrochar decomposition in soils amended with different municipal sewage sludge hydrochars. *J Soils Sediments* 17, 763–770. <https://doi.org/10.1007/s11368-015-1312-2>
- Ylivainio, K., Jermakka, J., Wikberg, Hanne & Turtola, E. (2019). Lämpökemiallisen käsittelyn vaikutus jätevesilietefosforin lannoitusarvoon: Jätevesien fosfori kiertoon lannoitteeksi (PRecover) -hankkeen loppuraportti. Luonnonvara- ja biotalouden tutkimus 3/2019. Luonnonvarakeskus. Helsinki. 67 s.
- Ympäristöministeriö. (2022). *Jätteet*. Noudettu 12.9.2022 osoitteesta <https://ym.fi/jatteet>