

MZYMES Oy on vuonna 2002 perustettu teollisen ja ympäristöbiotekniikan yritys, joka kehittää uusia innovatiivisia menetelmiä teollisuuden tarpeisiin. Tarjoamme asiakkaillemme ympäristöystävällisiä ja energiatehokkaita tuotteita ja tuotantomenetelmiä. Käyttämämme teknologiat perustuvat erilaisten mikrobien ja kaupallisten entsyymien hyödyntämiseen prosessinkehityksessä. Teknologian tärkeimmät sovellusalueet ovat paperiteollisuuden raaka-aineiden, pilaantuneen maaperän ja teollisuuden sivuvirtojen käsittelyssä

## LOPPURAPORTTI

30.12.2011

MZYMES Oy

Tuotekehitysyksikkö MLAB

Hiukkavaara H2

90670 Oulu

VIITE: Tarjous 6.9.2011 "JÄRVIRUO'ON BIOENERGIAN TUOTANTOPOTENTIALIN TESTAUS PILOT-MITTAKAAVASSA"

Tähän loppuraporttiin on koottu yhteenveto MZYMES Oy:n kehittämän EMT-teknologian testausprojektin tuloksista asiakkaan biomassojen (järviruoko, sedimentti ja juurakko sekä kuituliete) esikäsittelyssä. Tavoitteena parantaa raaka-aineen ominaisuuksia jatkojalostusprosesseja varten. Käsittelyn vaikutusta metaanintuottopotentialiin on testattu ostopalveluna hankituissa kokeissa Hämeen ammattikorkeakoulussa (HAMK) Hämeenlinnassa.

## Raaka-aineet

Projektissa testattiin seuraavat raaka-aineet

- 1) Järviruoko (Kuvat 1 ja 2) (JR)
- 2) Järvisedimentti + juurakko (Kuva 3) (SED)
- 3) Sellutehtaan kuituliete (KL)



Kuva 1. Järviruoko: Alkuperäinen näyte (vasen) ja murskattu (oikea)



Kuva 2. järviruoko: Mekaanisesti käsitelty (vasen) ja EMT käsitelty (oikea)



Kuva 3. Sedimentti+ juurakko: Kuivattu alkuperäinen näyte (vasen) ja oikealla murskattu näyte (oikea)

## EMT Laboratoriokokeet

Laboratoriokokeita tehtiin järviruoko- ja järvisedimentti+juurakonäytteille. Tavoitteena oli testata ja optimoida EMT käsittelyn parametreja Pilot-kokeita varten. Raaka-aineiden kuiva-ainepitoisuus (TS), orgaanisen aineen pitoisuus (VS) ja pH määritettiin laboratoriossa.

Orgaanisen aineen osuus kuiva-aineesta järviruoko'olla suuri, mutta järvisedimentti+juurakonäytteessä oletettavasti hyvin pieni.

Taulukko 1: Analyysituloksia raaka-aineista

Näyte	TS %	VS %	pH
Järviruoko	62 %	57 %	5,4
Sedimentti+juurakko (homogenoitu)	44 %	-	5,5-6

Näytteet homogenisoitiin murskaamalla ennen entsyymikäsittelyä (katso kuvat 1 ja 3). Järviruoko käsiteltiin kolmella eri entsyymiseoksella ja annostelu vaihteli 1,0–2,0 L/t(TS) välillä. Sedimentti+juurakonäyte käsiteltiin kolmella eri entsyymiseoksella annostelun ollessa 0,1-0,2 L/t(TS). Entsyymiseokset ja annostelut valittiin aiempien tuotekehitystestien ja raaka-aineen oletetun koostumuksen perusteella. Entsyymikäsittelyn viipymäaika on noin 2,5 h. Näytteet jäädytettiin nopeasti ja säilytettiin kylmässä ennen kaasutuskokeita.

Alustava arviointi kaasuntuottopotentiaalista tehtiin laboratoriokokeilla MLABissa (yht. 10 koepistettä)

Referenssinäytteenä käytettiin murskattua raaka-ainetta ilman entsyymikäsittelyä, samassa sakeudessa mekaanisesti käsiteltynä. Tuloksissa huomioidaan ympin vaikutus biokaasuttamalla ainoastaan ympin vertailuna. Ympin on saatu toimivalta aktiivilietelaitokselta mesofiilisestä prosessista. Metaanintuotokokeet suoritettiin 37°C :ssa ravistelijasekoittajassa.

Biokaasutuskokeeseen otetaan myös kontrolliksi täysin käsittelemätön sedimentti/juurakko näyte, joka on ainoastaan homogenoitu, ilman EMT-käsittelyä. Kaasun pitoisuus analysoitiin GA2000 – kaasuanalysointilaitoksella. vähäisten kaasuntuottojen vuoksi saatuja tuloksia voidaan käyttää vain suuntaa-antavina. Metaanipitoisuudet olivat hyvin pieniä, mikä johtui korvausilman vuodosta näkyen korkeina happipitoisuuksina. Tämän vuoksi tuloksia arvioitiin vertailemalla metaanin suhteellisia osuuksia eri näytteiden välillä.

## TULOKSET HAMK:lla tehdyistä metaanintuottokokeista

### Pilot 1

Ensimmäisessä ajossa oli mukana on kolme sedimentti+ juurakkonäytettä (A, C ja D). Tavoitesakeus oli 10 % ja entsyymiseoksen annostelu 0,2 L/t. Referenssinä käytettiin käsittelemättömiä näytteitä. Näytteet A ja C on EMT-käsitelty, näyte D on kontrolli eli homogenoitu sedimentti+juurakkonäyte. Kuiva-aine ja orgaanisen aineen määritykset esitellään taulukossa 2.

Metaanintuotto keskeytettiin, koska näytteiden epähomogeenisuudesta johtuen hajonta tuottoprofiileissa oli suuri. Toistokoe aloitettiin kolmella näytteellä käyttäen suurempaa näytemäärää. Tulokset (taulukko 3) on laskettu molempien kokeiden tuloksesta. Selkeästi poikkeavat tuottokäyrät jätettiin huomioimatta näissä tuloksissa. Tarkemmat tuottokäyrät on esiteltyä liitteellä 1.

Taulukko 2: TS % / VS % -analyysit (HAMK)

	TS %	TS, % keskiarvo	VS, %	VS % keskiarvo	suhde VS/TS
Näyte A (EMT-1)	12,97	<b>15,0</b>	2,76	<b>2,9</b>	0,19
	15,37		2,85		
	16,70		2,96		
	hajonta	1,89	hajonta	0,10	
Näyte C (EMT-2)	17,80	<b>14,6</b>	3,22	<b>3,1</b>	0,21
	14,31		3,07		
	11,67		2,94		
	hajonta	3,07	hajonta	0,14	
Näyte D (REF)	42,62	<b>43,1</b>	3,88	<b>4,1</b>	0,09
	41,41		4,08		
	45,19		4,26		
	hajonta	1,93	hajonta	0,19	

Taulukko 3. Metaanin kokonaistuotto ( $L_{CH_4}$ /kg) taulukoituna sedimentti/juurakkonäytteistä

	METAANIN TUOTOT					
	l/kg	hajonta	l/kg(VS)	hajonta	l/kg(TS)	hajonta
näyte A (EMT-1)	<b>1,8</b>	0,31	<b>65,4</b>	12,2	<b>15,5</b>	4,2
näyte C (EMT-2)	<b>1,7</b>	0,28	<b>62,6</b>	10,1	<b>7,7</b>	2,2
näyte D (Referenssi)	<b>1,9</b>	0,44	<b>52,0</b>	14,4	<b>4,3</b>	1

## **Pilot -1: Johtopäätökset ja kommentit**

Kokeiden perusteella EMT käsittely parantaa sedimentti+juurakkomassan biokaasun tuottoa. Käsittelemättömään referenssiin verrattuna biokaasun tuotto orgaanisen aineen (VS) määrään suhteutettuna nousi 26 % (EMT-1) ja 20 % (EMT-2) ja kuiva-aineeseen suhteutettuna jopa n. 2,6 kertaiseksi (EMT-1). Hajonta rinnakkaisissa tuottokäyrissä oli suurta mikä heikentää tulosten luotettavuutta. Referenssinä käytettiin täysin käsittelemätöntä sedimentti/juurakkonäytettä.

Kaasuntuottokokeessa on tärkeää löytää sopiva suhde syötteelle ja käytettävälle ympille sillä epäorgaanisen aineksen määrän ollessa suuri, myös inhiboivien yhdisteiden määrä näytteessä nousee kun orgaanista näytemäärää nostetaan. Lisäksi kuormitus voi olla liian suuri ja rasvahappojen muodostus liiallista, jolloin prosessi pysähtyy.

Jos tarkastellaan uusintakokeiden tuottoprofiileja, huomataan että referenssinäytteiden kaasuntuotto on käytännössä kääntynyt jo tasannevaiheeseen eli kaasua ei enää juurikaan muodostu, näytteen A tuottoprofiili on yhä nouseva ja keskiarvoisesti 10–15 % korkeammalla. Myös EMT-käsitelty näyte C on nousevalla trendillä tuotoissa 10 vuorokauden jälkeen.

## PILOT 2

Toisissa pilot-ajoissa yhdistettiin järviruokoa, sedimentti + juurakkonäytettä sekä kuitulietettä eri suhteissa ja mitattiin eri yhdistelmien vaikutusta kaasuntuottoon (taulukko 5). Näytteet homogenisoitiin tasalaatuisiksi murskaamalla. Raaka-aineet käsiteltiin 15 % tavoitesakeudessa ja entsyymiseoksen annosteluna käytettiin 2 litraa kuiva-ainetonna kohti.

Järviruokonäytteistä otettiin mikroskooppikuvia eri suurenoksilla ja vertailtiin EMT-käsittelyn vaikutusta lähtötilanteeseen. Kuvia voi tarkastella liitteestä 3.

HAMK:ille lähetetyistä näytteistä analysoitiin TS % ja VS % ennen kaasuntuottokokeita. (taulukko 4)

Taulukko 4. näytejärjestys kaasutuskokeissa, sekä TS %/VS % analyysit (HAMK)

	Raaka-aine	Käsittely	suhde (kuiva-aineen muk)	TS %	VS %	suhde VS/TS
1	Järviruoko(JR)	referenssi		18,3	17,7	0,97
2	JR + Kuituliete(KL)	referenssi	1:1	15,3	12,3	0,80
3	JR + KL + Sedimentti(SED)	referenssi	1:1:1	13,5	10,3	0,76
4	JR+ SED	entsyymi	1:1	14,9	8,4	0,56
5	JR + SED	entsyymi	2:1	15,1	10,5	0,69
6	JR + KL	entsyymi	1:1	15,2	12,7	0,84
7	JR+ KL+ SED	entsyymi 1	1:1:1	11,5	8,5	0,74
8	JR+ KL +SED	entsyymi 2	1:1:1	11,1	7,6	0,69
9	JR	entsyymi		17,1	16,2	0,94

Näytteiden 4 ja 5 erona on järviruokoraaka-aineen suhde sedimenttiä kohden. Käytetty entsyymiseos on vastaava.

Näytteissä 7 ja 8 on sama raaka-ainesuhde, mutta käsittelyissä käytettiin eri entsyymiseosta samalla annostelulla (2l/t).

Taulukko 5. Toisen kaasutuskokeen tulokset HAMKilta 27 d kaaasuntuottojakson jälkeen.

	<b>litraaCH4/kg näytettä</b>		<b>litraaCH4/kgVS</b>		<b>litraaCH4/kgTS</b>	
	keskiarvo	hajonta	keskiarvo	hajonta	keskiarvo	hajonta
<b>Järviruoko REF</b>	<b>28,4</b>	0,3	<b>161</b>	1,7	<b>155</b>	1,6
<b>Järviruoko EMT</b>	<b>24,6</b>	1,4	<b>152</b>	8,8	<b>143</b>	8,3
<b>JR/sedim. EMT</b>	<b>11,6</b>	0,4	<b>139</b>	4,4	<b>78</b>	2,5
<b>JR/sedim 2:1 EMT</b>	<b>16,2</b>	1,8	<b>155</b>	17,5	<b>107</b>	12,1
<b>JR /kuituliete REF</b>	<b>18,2</b>	1,9	<b>148</b>	15,7	<b>119</b>	12,6
<b>JR/kuitul. EMT</b>	<b>22,0</b>	1,3	<b>173</b>	10,4	<b>145</b>	8,7
<b>JR/kuituliete/sedimentti</b>	<b>15,8</b>	0,7	<b>154</b>	7,2	<b>117</b>	5,5
<b>JR/ kuitul. /sedim. EMT1</b>	<b>14,9</b>	0,4	<b>175</b>	5,2	<b>129</b>	3,8
<b>JR/kuitul./sedim. EMT2</b>	<b>12,7</b>	0,3	<b>166</b>	3,6	<b>114</b>	2,5

### PILOT -2: Johtopäätökset ja kommentit

Pelkän järviruon käsittely nykyisellä EMT-menetelmällä ei näyttänyt nostavan kaasuntuottoa vaan orgaaniseen aineksen määrän suhteutettu tuotto oli jopa 5 % alhaisempi. Sedimentin sekoittaminen järviruon kanssa ei oleellisesti muuttanut kaasuntuottoa ( $\pm < 10\%$ ).

Massan, jossa kuitulietettä oli yhdistetty järviruokomateriaaliin, kaasuntuotto orgaanisen aineen määrään suhteutettuna parani EMT-käsittelyn seurauksena  $>20\%$ . Ilman EMT-käsittelyä kuitulietteen lisäys ei kuiva-aineeseen suhteutettuna tuonut lisäarvoa kaasutusprosessiin. Muutenkin kuituliete paransi kaasuntuottoa kaikissa testatuissa näytteissä.

Järviruon käyttö biokaasuprosessissa ainoana syötteenä on mahdollista, mutta EMT-käsittelyn edut tulevat esiin vasta yhdistämällä eri raaka-aineita.

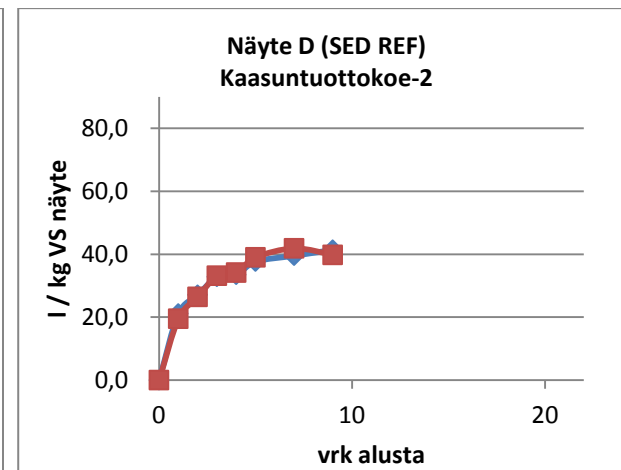
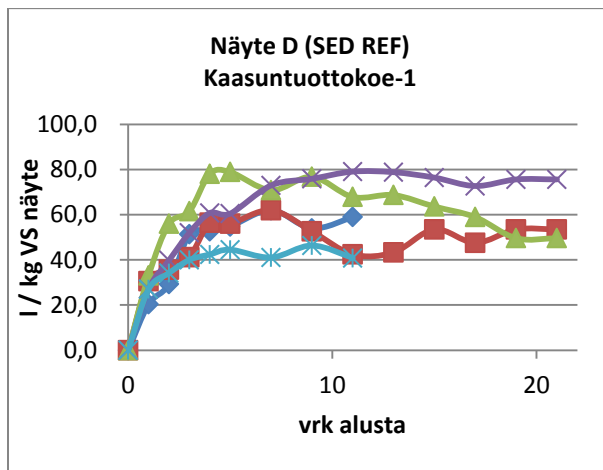
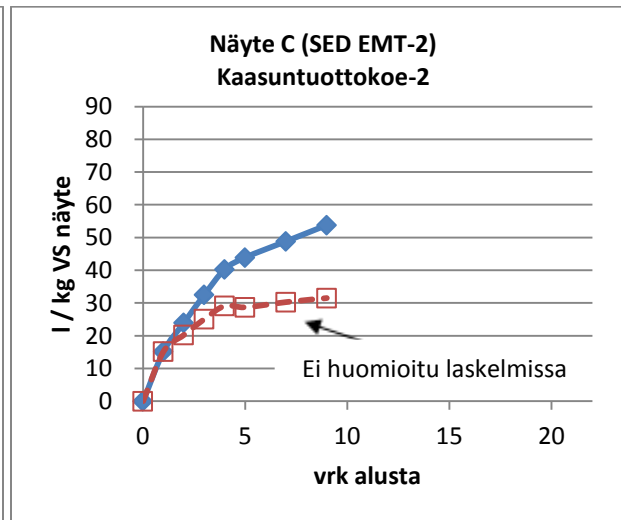
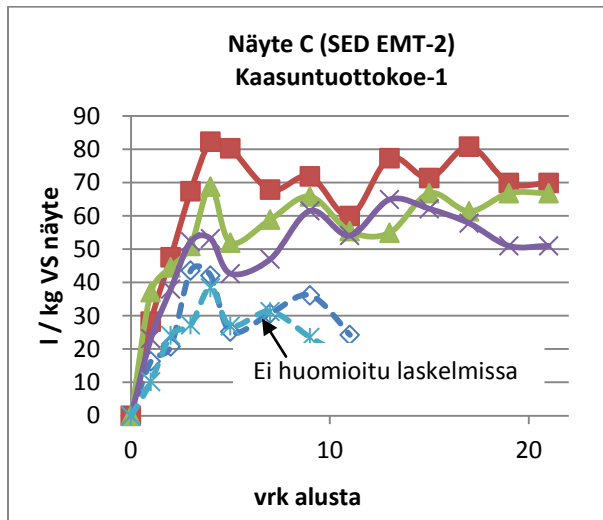
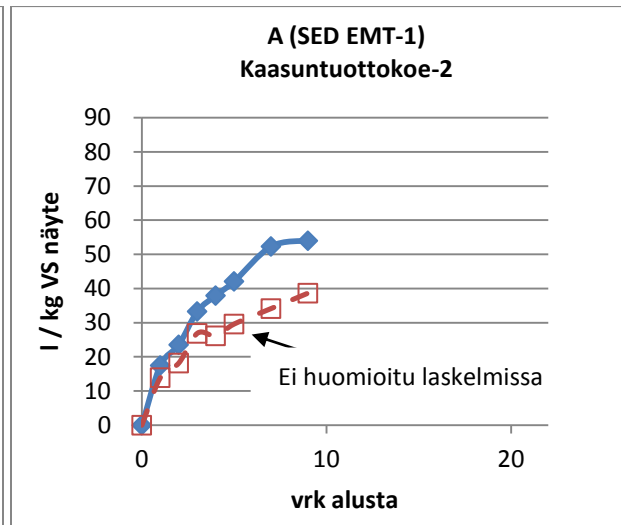
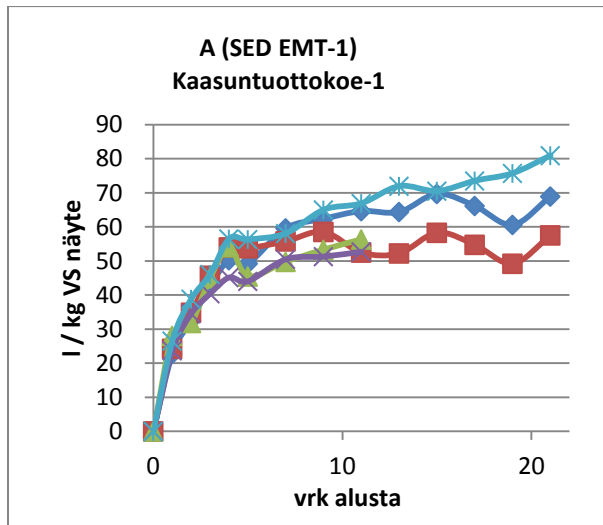
## Jatkosuunnitelmat

Toisen kaasutuskokeen prosessijäännökset on otettu talteen ja niistä on tarkoitus tehdä analyysit tammikuussa. Näytteistä tutkitaan loppunäytteen koostumus lannoitekäyttöä varten sekä mahdollista muuta jatkokäyttöä silmällä pitäen.

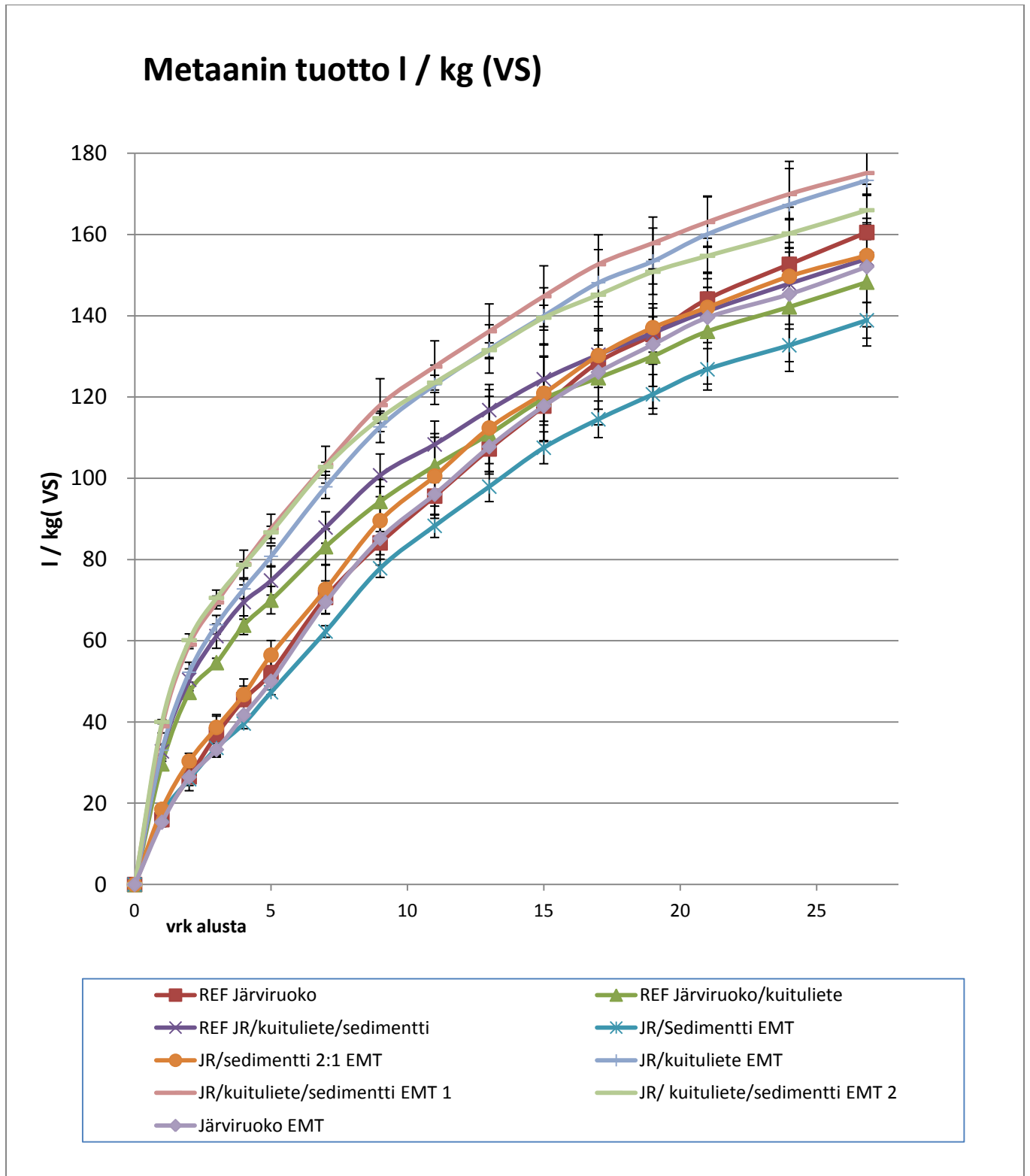
Tehdään myös kattavampaa massataselaskentaa, jolla nähdään kaasutuksen vaikutus. Mädätysjäännöksen osuus on korkea. Pyritään tehostamaan orgaanisen aineen kaasuuntumista ja selvittämään mädätysjäännöksen lisäarvoa.



## LIITE 1: Pilot 1 kaasuntuottokäyrät (L/kg VS)



LIITE 2: Pilot 2 kaasuntuottokäyrät (L/kg VS)



**Liite 3:** Mikroskooppikuvat (40x suurennos) käsittelemättömästä järviruokonäytteestä (ylhäällä) sekä EMT-käsitellystä näytteestä (alhaalla)

